

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Канева Екатерина Владимировна

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ РЕДКИХ И СЛОЖНЫХ СИЛИКАТОВ
ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД**

Специальность 1.6.4. Минералогия, кристаллография.

Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Диссертация на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Иркутск

2024

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Общие сведения о редких и сложных силикатах щелочных пород: кристаллохимия и перспективы применения	15
1.1. Цирконо- и титаносиликаты с гетерополиэдрическим (смешанным тетраэдрически-октаэдрическим) каркасом	16
1.2. Микропористые каркасные алюмосиликаты	21
1.3. Кольцевые силикаты и бериллосиликаты	23
1.4. Слоистые силикаты (филлосиликаты)	25
1.5. Силикаты с трубчатым и гибридным анион-радикалом в структуре	28
1.6. Особенности и области применения высокотемпературной кристаллохимии силикатов щелочных пород	33
1.7. Экспериментальные исследования редких силикатных минералов из щелочных комплексов	38
Глава 2. Сравнительная кристаллохимия цирконо- и титаносиликатов с гетерополиэдрическим каркасом и микропористых каркасных алюмосиликатов	44
2.1. Кристаллохимические особенности власовита из Бурпалинского массива	44
2.2. Кристаллохимические особенности эльпидита из Бурпалинского массива и массива Хан-Богдо	52
2.3. Кристаллохимические особенности армстронгита из массива Хан-Богдо	61
2.4. Кристаллохимические особенности нарсарсукита из Мурунского массива	68
2.5. Кристаллохимические особенности гакманита (разновидность содалита) из Инаглинского месторождения	78
2.6. Кристаллохимические особенности канкринита из Жидойского массива	84
2.7. Основные выводы к Главе 2	93
Глава 3. Сравнительная кристаллохимия кольцевых силикатов	96
3.1. Кристаллохимические особенности согдианита из массива Дара-й-Пиоз	96
3.2. Кристаллохимические особенности одинцовита из Мурунского массива	102
3.3. Основные выводы к Главе 3	109
Глава 4. Сравнительная кристаллохимия слоистых силикатов	111
4.1. Кристаллохимические особенности туркестанита из массива Дара-й-Пиоз	111
4.2. Кристаллохимические особенности карлтонита из массива Мон-Сент-Илер и фторкарлтонита из Мурунского массива	118

4.3.	Кристаллохимические особенности федорита из Мурунского массива	128
4.4.	Основные выводы к Главе 4	142
Глава 5.	Сравнительная кристаллохимия силикатов с трубчатым и гибридным анион-радикалом в структуре	145
5.1.	Кристаллохимические особенности франкаменита из Мурунского массива	145
5.2.	Кристаллохимические особенности мизерита из Мурунского массива и массива Дара-й-Пиоз	152
5.3.	Кристаллохимические особенности агреллита из Мурунского массива и массива Дара-й-Пиоз	160
5.4.	Кристаллохимические особенности тинаксита и токкоита из Мурунского массива	171
5.5.	Основные выводы к Главе 5	187
Глава 6.	Высокотемпературная кристаллохимия редких и аксессуарных силикатов щелочных пород	190
6.1.	Высокотемпературная кристаллохимия агреллита и чароита из Мурунского массива	190
6.2.	Высокотемпературная кристаллохимия согдианита из массива Дара-й-Пиоз	196
6.3.	Высокотемпературная кристаллохимия боросиликатов стиллуэлита-(Ce) и ридмерджерита из массива Дара-й-Пиоз	199
6.4.	Высокотемпературная кристаллохимия слоистого силиката федорита из Мурунского массива	209
6.5.	Высокотемпературная кристаллохимия слоистого силиката фторкарлтонита из Мурунского массива	215
6.6.	Основные выводы к Главе 6	224
	Заключение	227
	Список литературы	229
	Приложение	286

Введение

Актуальность темы исследования. В России проводятся геохимические и петрологические исследования щелочных массивов, условий кристаллизации и состава остаточных магм, однако для решения генетических вопросов требуется применять современные методы изучения внутреннего строения минералов. Тем не менее, такой комплексный подход к анализу кристаллизации минералов из щелочных пород крупных массивов пока широко не развит. Исследуемые минералы являются достаточно редкими, и детальное изучение их свойств практически не проводилось. Однако это может иметь важное значение как для поиска новых перспективных материалов, так и для понимания условий их образования.

В последние годы, на фоне активного развития гипотезы плюмовой тектоники, возрос интерес к изучению петрологии и геохимии магматизма повышенной щелочности. Щелочные комплексы представляют собой уникальные образования, связанные с крупными месторождениями таких элементов, как Nb, Ta, Zr, Y, Cu, редкоземельных и других рудных элементов, а также являются месторождениями самоцветов, таких, например, как чароит и дианит. Большой интерес представляет сопоставление генетических особенностей одинаковых минералов, образующихся в разных месторождениях, а также сравнительный анализ их кристаллохимии и структуры. Многие ранее изученные минералы требуют пересмотра и повторного исследования с использованием более современных и точечных методов. Подобные работы проводятся специалистами по всему миру, что подтверждает актуальность настоящего исследования и его соответствие мировому уровню.

В России к небольшому числу уникальных массивов щелочных пород относятся Хибинский, Ловозерский, Мурунский, Инаглинский, Бурпалинский, Якокутский. Помимо этого, для проведения сравнительного кристаллохимического анализа большой интерес представляют массивы Дара-й-Пиоз (Таджикистан), Хан-Богдо (Монголия) и Мон-Сэнт-Илер (Канада). Месторождения Кольского полуострова изучены достаточно хорошо с точки зрения минералогии и кристаллохимии, при этом географическая удаленность месторождений Алданского щита и их труднодоступность является причиной недостаточного исследования кристаллохимии их минералов. В то же время знание атомной структуры и механизмов трансформации минералов важно для понимания сущности геологических процессов, приводящих к образованию массивов.

Щелочные породы, не являясь наиболее распространёнными магматическими породами, обладают уникальными геохимическими и минералогическими особенностями. Примерно 30% всех минеральных видов было идентифицированы именно в этих породах, а изучение кристаллических структур минералов щелочных комплексов остаётся актуальной задачей для

минералогии. Многие редкие щелочные силикаты со сложными кристаллическими структурами (смешанные, трубчатые, гибридные, слоистые и др. кремнекислородные радикалы) всё ещё недостаточно хорошо охарактеризованы и требуют более глубокого кристаллохимического исследования. Их структурные и типохимические особенности указывают на то, что сложные силикаты могут быть использованы в генетической минералогии в качестве индикаторов определенных геологических сред. Колебательная спектроскопия служит эффективным инструментом для идентификации анионных и нейтральных групп, входящих в структуры таких минералов. Кроме того, активированные редкоземельными и переходными элементами материалы на основе данных структур могут найти применение в различных областях фотоники, например, как люминофоры, излучающие белый свет, апконверсионные визуализаторы, люминофоры с длительным послесвечением и сцинтилляторы для регистрации ионизирующего излучения. В настоящее время синтезированы и исследованы многие системы с люминесцентными свойствами, однако поиск эффективных люминофоров продолжается, а силикаты часто являются перспективными матрицами для создания таких материалов, усложнение катионного состава которых может улучшать его люминесцентные характеристики. Стеклокерамика на основе сложных силикатных минеральных фаз особенно интересна благодаря своей высокой прочности и вязкости, что делает её подходящей для разнообразных сфер применения.

Из вышеизложенного следует, что сложные силикатные минеральные фазы представляют собой уникальные модельные объекты для изучения технологических свойств материалов благодаря своим уникальным составам и структурам, стабильности и устойчивости к различным физико-химическим воздействиям. Их многокомпонентная природа позволяет глубже понять механизмы формирования и преобразования материалов при различных условиях, что актуально для разработки новых технологических решений, а исследование этих фаз не только способствует разработке новых подходов к созданию инновационных материалов с заданными свойствами, способствующих оптимизации производственных процессов и повышению их эффективности. Таким образом, тематика настоящей работы находится в русле перспективного направления использования природоподобных технологий для получения новых материалов и отвечает п. 27 Перечня важнейших наукоемких технологий согласно Указу Президента РФ от 18 июня 2024 г. № 529. При этом применение и комбинирование методов исследования и комплексный анализ данных открывают большие возможности для более глубокого понимания зависимости и отношения «генезис – структура – свойства».

Цель работы. Основная цель работы состоит в развитии комплексного подхода для наиболее полного изучения строения, химического состава и колебательных свойств группы редких и сложных минералов щелочных пород, сравнительном кристаллохимическом описании

и выявлении зависимости и связей между кристаллической структурой, свойствами и условиями образования минералов.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

Осуществление систематического анализа имеющихся в научной литературе сведений по химическим и структурным особенностям изучаемых минералов.

Получение новых структурных данных и выявление особых характеристик для исследуемых минералов методом рентгеноструктурного анализа, установление и/или уточнение структурных моделей, проведение детальной кристаллохимической характеристики соединений.

Получение данных по колебательной спектроскопии и осуществление их детализированного анализа с целью развития диагностических критериев.

Проведение исследования устойчивости минералов при нагревании с использованием экспериментальных методов.

Проведение сравнительного кристаллохимического и топологического анализа исследуемых кристаллов образцов минералов, выявление особенностей строения, катионного распределения и механизмов ионнообменных процессов, проведение анализа геометрических параметров (межатомные расстояния, валентные углы, параметры искажения координационных полиэдров).

Объекты и методы исследования. Объекты исследования: редкие, новые и малоизученные силикатные минералы щелочных комплексов, отобранные из частных коллекций (Н.В. Владыкина, М.А. Митичкина, Т.А. Радомской), и из коллекций Минералогических музеев (Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана, Минералогический музей им. А.В. Сидорова ИРНИТУ). В основу настоящей работы легли результаты изучения минеральных видов из щелочных комплексов России и зарубежных стран: наибольшее число образцов происходит из трех щелочных массивов – Мурунского (Россия), Дара-й-Пиоз (Таджикистан) и Хан-Богдо (Монголия); оригинальные данные получены и для минералов из других щелочных комплексов разных типов: Бурпалинский, Инаглинский, Жидойский массивы, (Россия) и массив Монт-Сент-Илер (Канада). Кроме того, подобраны и обработаны литературные данные по этим и другим объектам.

По типу и сложности сочленения SiO_4 -тетраэдров в структуре изучаемые редкие и сложные минералы можно подразделить на следующие группы: 1) цирконо- и титаносиликаты с гетерополиэдрическим (смешанным тетраэдрически-октаэдрическим) каркасом (власовит, эльпидит, армстронгит и нарсарсуцит), 2) микропористые каркасные алюмосиликаты (гакманит (разновидность содалита) и канкринит), 3) кольцевые силикаты и бериллосиликаты (согдианит и одинцовит), 4) слоистые силикаты (туркестанит, карлтонит, фторкарлтонит, федорит), 5) силикаты с трубчатым и гибридным анион-радикалом в структуре (франкаменит, мизерит,

агреллит, тинаксит и токкоит). Минералы с гетерополиэдрическим каркасом и микропористые каркасные алюмосиликаты имеют магматическое (щелочные граниты и дайки лампрофиров) и позднемагматическое происхождение (пегматиты). Исследуемые кольцевые, слоистые минералы, а также силикаты с трубчатым и гибридным анион-радикалом в структуре обнаружены в пегматитовых породах, связанных с щелочными магматическими комплексами. Часть образцов, использованных для сравнительных целей, имеет гидротермальное происхождение.

Методы исследования.

1. Методы исследования химического состава минералов.

Сканирующая электронная микроскопия (режим EDS). Сканирующий электронный микроскоп Tescan MIRA 3 LMN (Tescan Company, Брно, Чехия) – Центр коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск).

Электронно-зондовый микроанализ (режим WDS). Электронно-зондовый микроанализатор Jeol JXA-8200 (Jeol, Токио, Япония) – Центр коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск); Электронно-зондовый микроанализатор Jeol JXA-8200 (Jeol, Токио, Япония) – лаборатория электронно-зондового микроанализа Департамента наук о земле Университета г. Милана (г. Милан, Италия); электронно-зондовый микроанализатор JEOL JXA-8230 – Государственная ключевая лаборатория геологических процессов и минеральных ресурсов, Совместный инновационный центр исследования стратегических минеральных ресурсов, Школа ресурсов Земли, Университет геологических наук Китая, Ухань (г. Ухань, Китай); электронно-зондовый микроанализатор JEOL JXA-8230 (Jeol, Токио, Япония) – Аналитический центр многоэлементных и изотопных исследований Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (г. Новосибирск).

Инфракрасная спектроскопия поликристаллов. ИК Фурье-спектрометр ФТ-801 (Симэкс, Новосибирск, Россия) – лаборатория физики монокристаллов Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск); ИК Фурье-спектрометр Vertex 70 (Bruker AXS Inc, г. Берлин, Германия) – Байкальский аналитический центр коллективного пользования Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (г. Иркутск).

Инфракрасная спектроскопия монокристаллов. ИК Фурье-спектрометр Nicolet Avatar 370 (Nicolet Company, Мэдисон, США) – Департамент наук о Земле Университета г. Бари им. Альдо Моро (г. Бари, Италия).

Спектроскопия комбинационного рассеяния. Спектрометр Horiba LabRam HR800 Evolution (Horiba Jobin Yvon, Киото, Япония) (лазерная линия 633 нм) – Центр коллективного

пользования «Геоаналитик» Института геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН (г. Екатеринбург); Спектрометр WITec alpha300R (WITec GmbH, г. Ульм, Германия) (лазерная линия 532 нм) – Лаборатория орогенеза Института земной коры СО РАН (г. Иркутск).

Мёссбауэровская спектроскопия. Мессбауэровский спектрометр с постоянным ускорением и источником $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ – Департамент евронаук Университета г. Пармы (г. Парма, Италия).

2. Методы исследования кристаллической структуры минералов: рентгенодифракционный анализ на моно- и поликристаллах.

Монокристалльный дифрактометр Bruker APEX II (Bruker AXS Inc, Берлин, Германия) – Департамент наук о Земле Университета г. Бари им. Альдо Моро (г. Бари, Италия); монокристалльный дифрактометр Bruker D8 Venture (Bruker AXS Inc, г. Берлин, Германия) – Байкальский аналитический центр коллективного пользования Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (г. Иркутск), съемка при низкой температуре (100 К) проводилась с использованием азотного криостата Bruker Cobra (Bruker AXS Inc, г. Берлин, Германия).

Порошковый дифрактометр Bruker D8 Venture (Bruker AXS Inc, г. Берлин, Германия) – Центр коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск).

3. Методы исследования высокотемпературного поведения минералов.

Высокотемпературная рентгенография поликристаллов. Порошковый дифрактометр Bruker D8 Venture (Bruker AXS Inc, г. Берлин, Германия) с высокотемпературной нагревательной камерой НТК16 – Центр коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск).

Высокотемпературная рентгенография монокристаллов. Монокристалльный дифрактометр Bruker APEX II (Bruker AXS Inc, Берлин, Германия) с самодельным высокотемпературным нагревательным устройством (Zema et al., 2022) – Департамент наук о Земле Университета г. Бари им. Альдо Моро (г. Бари, Италия).

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА) - STA 449 F1 Jupiter (STA 449 F1 Jupiter (Netzsch Gerätebau GmbH, Зельб, Германия) (атмосфера аргона) – Отдел теплосиловых систем Института систем энергетики им. Л.А. Мелентьева СО РАН (г. Иркутск).

Личный вклад автора. Представленная диссертационная работа основывается на результатах исследований, проведенных автором лично или при её непосредственном участии. Автором работы была обоснована актуальность проблемы, определены цель и задачи, определены методы исследования. Автор принимала активное участие на всех этапах исследовательской работы, включая предварительный отбор кристаллов, сбор и обработку

экспериментальных данных, проведение расчетов, сравнительный кристаллохимический анализ полученных результатов, подготовку научных публикаций. В рамках проводимой научно-исследовательской работы автор выступала с научными докладами, основанными на материалах диссертации. В диссертационной работе представлен результат обобщения материала многолетних исследований автора, связанных с рентгеноструктурным анализом и кристаллохимией минералов из щелочных пород.

Научная новизна. Уточнены кристаллические структуры и проведен детальный кристаллохимический анализ 20 природных соединений, относящихся к классам цирконо- и титаносиликатов, алюмосиликатов, бериллосиликатов, боросиликатов, а также слоистых, кольцевых, трубчатых и силикатов с гибридным анион-радикалом и несколькими типами анион-радикалов в структуре, среди которых выявлен и зарегистрирован Международной комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (IMA CNMNC) новый минеральный вид – фторкарлтонит (IMA 2019-038). Для многих минеральных видов получен значительный объем данных, в том числе об особенностях, типоморфных для щелочной формации. Таким образом, обобщение ранее опубликованной и новой информации позволили сделать попытку сравнительно охарактеризовать минералы и показать их значение для прикладных и фундаментальных областей знания – материаловедения, генетической минералогии и геохимии. Впервые полученные результаты монокристалльного рентгеноструктурного анализа в комбинации с данными электронно-микроскопического анализа и ИК-спектроскопии позволили комплексно охарактеризовать такие минеральные виды, как: туркестанит и агреллит из массива Дара-й-Пиоз, нарсарсукиит и мизерит из Мурунского массива и гакманит из Инаглинского массива. Кристаллическая структура и химический состав минерала фторкарлтонита из Мурунского массива определены впервые. Уточнение структуры канкринита из Жидойского массива, карлтонита из массива Мон-Сент-Илер, а также одинцовита, франкаменита, мизерита, тинаксита и токкоита из Мурунского щелочного комплекса позволило существенно дополнить предложенные ранее модели и получить новые данные о заселенности полиэдрических и анионных позиций. Уточнение структур армстронгита из массива Хан-Богдо, власовита из Бурпалинского массива и Fe-обогащенного согдианита из массива Дара-й-Пиоз скорректировало их симметрию и/или химические формулы, а детальный кристаллохимический анализ образцов минерала эльпидита из Бурпалинского месторождения и массива Дара-й-Пиоз позволил описать механизмы ионообменного процесса, происходящего в структуре. Впервые изучены кристаллохимические аспекты высокотемпературного поведения федорита и фторкарлтонита из Мурунского массива, а также исследованы особенности кристаллохимии боросиликатов стиллуэлита-(Ce) и ридмерджерита из массива Дара-й-Пиоз в процессе нагревания и сравнены с ранее полученными данными.

Теоретическая и практическая значимость. Полученные новые данные расширяют знания о минералогии и кристаллохимии группы силикатных соединений щелочных, щелочноземельных и переходных элементов и полезны для их идентификации, а также определения новых возможностей использования синтетических аналогов данных минералов в различных областях промышленности.

Результаты уточнения кристаллических структур включены в базы данных кристаллических структур неорганических соединений (ICDD, ICSD). Отдельные результаты были использованы для создания базы данных инфракрасных спектров отражения минералов. Получено свидетельство о государственной регистрации базы данных (№ 2024624495).

Использование выявленных кристаллохимических свойств редких минералов со сложным внутренним строением позволяет на основе структурных и спектроскопических характеристик идентифицировать внешне схожие изоструктурные минералы или минеральные виды из разных месторождений.

Выводы и обобщения работы имеют важное значение для дальнейшего развития структурной минералогии и кристаллохимии. Проведенный сравнительный анализ кристаллохимических особенностей, механизмов структурных трансформаций в соединениях с похожими структурно-химическими свойствами важен для изучения связи между структурой минеральных образований и условиями их формирования, а также для оценки их устойчивости и прогнозирования новых типов структур. Обнаруженные структурные особенности ряда соединений указывают на их потенциальные полезные свойства. Например, цеолитоподобные свойства могут проявляться у микропористых Zr-силикатов армстронгита, эльпидита и у трубчатых силикатов со структурами типа агреллита и франкаменита. Ионообменные характеристики ожидаются у некоторых изученных цирконо- и титаносиликатов с гетерополиэдрическим каркасом и микропористых каркасных алюмосиликатов, а также сложных минералов со слоистым, трубчатым и гибридным анион-радикалом в структуре.

Разработка и развитие мультиметодологического подхода, сочетающего различные аналитические методы, позволяет всесторонне исследовать строение, состав, колебательные свойства и кристаллохимические характеристики группы редких и сложных минералов щелочных пород, что имеет важное фундаментальное значение для понимания их структурных особенностей и практического применения в области геохимии и создания новых функциональных материалов.

Защищаемые положения.

1. Широкий диапазон изоморфных замещений в кристаллических структурах микропористых цирконо- и титаносиликатов с гетерополиэдрическим (смешанным тетраэдрически-октаэдрическим) каркасом затрагивает не только позиции внекаркасных

катионов, для которых в большинстве случаев наблюдается структурное разупорядочение, и положений молекул воды, но также октаэдрические позиции в каркасе, что играет существенную роль в концентрировании редких элементов и открывает перспективы для обнаружения новых представителей этих минеральных групп. Структурно-химические особенности, связанные с дополнительными анионными компонентами микропористых каркасных алюмосиликатов одного минерального вида из различных месторождений, могут служить диагностическими критериями.

2. Изоструктурные минералы щелочных пород (такие как фторкарлтонит и карлтонит, тинаксит и токкоит, одинцовит и наккаалаакит и др.) не являются просто структурными аналогами, а представляют собой индивидуальные минеральные виды, обладающие как сходствами, так и уникальными особенностями, и могут быть идентифицированы, основываясь на их структурных и спектроскопических характеристиках.

3. Топология структур сложных K-Na-Ca-силикатов с кольцевым, слоистым и трубчатым анион-радикалом способствует проявлению цеолитных и катионообменных свойств, поскольку межслоевое пространство и полости в структурных каналах достаточно просторны для перемещения и обмена внутри них молекулами воды или «гостевыми» атомами.

4. Высокотемпературная кристаллохимия редких и сложных силикатов щелочных пород предоставляет ключевую информацию о доступности структурных полостей и каналов для размещения и перемещения молекул и «гостевых» атомов, что открывает возможности для разработки материалов с разнообразными характеристиками, обусловленными внедренными частицами, при этом комплексный подход к исследованию позволяет установить пороговые температуры для структурных изменений, что способствует оценке стабильности и реакционности материалов с аналогичными топологиями.

На основе полученных кристаллохимических данных и изучения термического поведения минералов показано, что комплексное исследование, сочетающее различные экспериментальные методы, позволяет всесторонне изучить сложные кристаллические структуры минералов, установить механизмы ионообменных процессов и структурных трансформаций в различных температурных условиях, а также выявить фундаментальные закономерности, определяющие взаимосвязь между структурой, составом и свойствами минералов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих российских и международных конференциях: VIII Итальянский форум по наукам о Земле «Geoitalia 2011» (Турин, 2011); XLI Конгресс Итальянской кристаллографической ассоциации АИС (Верона, 2012); VII Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Екатеринбург, 2015); Первый Российский кристаллографический конгресс «От конвергенции наук к

природоподобным технологиям» (Москва, 2016); Международная молодёжная научно-практическая конференция «Россия-Монголия» (Улан-Батор, 2016); Международная научная конференция, посвященная 300-летию Минералогического музея имени А.Е. Ферсмана РАН (Москва, 2016); V Международная конференция молодых учёных и специалистов памяти академика А.П. Карпинского (Санкт-Петербург, 2017); 3-я Международная конференция по Прикладной минералогии и перспективным материалам «Applied Mineralogy & Advanced Materials» (Бари, 2018); VII Международная конференция молодых ученых и студентов по информационным технологиям в решении современных задач геологии и геофизики «Information technologies in solving modern problems of geology and geophysics» (Баку, 2018); X Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Екатеринбург, 2019); XIX Международное совещание по кристаллохимии, рентгеновской дифракции и спектроскопии минералов (Апатиты, 2019); XV Международный семинар «Глубинный магматизм, его источники и плюмы» (Саки, 2019); конференция «Минералогические музеи – 2019. Минералогия вчера, сегодня, завтра» (Санкт-Петербург, 2019); совместное Польско-Германское кристаллографическое совещание (Вроцлав, 2020); Вторая международная научная конференция молодых ученых и специалистов «Multidisciplinary approaches in solving modern problems of fundamental and applied sciences» (Баку, 2020); XI Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Екатеринбург, 2020); X национальная кристаллохимическая конференция (Приэльбрусье, 2021); XII Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Екатеринбург, 2021); XVIII Международный Феофиловский симпозиум по спектроскопии кристаллов, легированных ионами редкоземельных и переходных металлов «Spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions» (IFS-2022) (Москва, 2022); XII Международная школа по наукам о Земле имени профессора Л.Л. Перчука (Петропавловск-Камчатский, 2022); Всероссийская конференция (с участием зарубежных ученых) «Современные направления развития геохимии» (Иркутск, 2022); XIII Всероссийская научно-практическая конференция «Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России» (Якутск, 2023); XVI Международная научно-практическая конференция «Новые идеи в науках о Земле» (Москва, 2023); Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Москва, 2023); XIII Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Екатеринбург, 2023); Международная научная конференция «Щелочной и кимберлитовый магматизм Земли и связанные с ним месторождения стратегических металлов и алмазов» (Апатиты, 2023); Годичное собрание РМО «Минералого-геохимические исследования для решения проблем петро- и рудогенеза, выявления новых видов минерального сырья и их

рационального использования» и Федоровская сессии 2023 (Санкт-Петербург, 2023); Конференция по физике конденсированного состояния, посвященная 105-летию со дня рождения Заслуженного профессора ИГУ Михаила Степановича Мецика (Иркутск, 2023); XIV Всероссийская научная конференция «Минералы: строение, свойства и методы исследования» (Екатеринбург, 2024); XX Международное совещание по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов и VI Международное совещания по органической минералогии (Санкт-Петербург, 2024).

Публикации. Основные положения диссертации приведены в 92 публикациях, в том числе 33 статьях в реферируемых научных журналах из списка Web of Science и Scopus, а также 59 сборниках трудов международных и российских совещаний. Основные положения полностью представлены в опубликованных работах.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы и 1 приложения. Работа общим объёмом 396 страниц включает 94 рисунка, 141 таблицу, и список литературы из 715 работ отечественных и зарубежных авторов.

Работа соответствует паспорту научной специальности 1.6.4. «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых», в частности разделам:

2. Физика, химия и термодинамика минералов, современные физико-химические методы исследования минералов;

3. Генетическая минералогия, исследование парагенезисов минералов и эволюции минералогенеза в природных и техногенных системах; экспериментальная минералогия;

5. Минералогия нетрадиционных и потенциально новых видов полезных ископаемых, минералогическое материаловедение и синтез минералоподобных материалов;

8. Кристаллография и кристаллохимия минералов, их техногенных и синтетических аналогов;

10. Рентгеноструктурный анализ и другие методы изучения строения кристаллов;

13. Изучение химического состава природного вещества в геологических и связанных с ними системах (земной коре, глубинных геосферах Земли, гидросфере, атмосфере, техносфере, внеземных объектах, живом веществе) и процессах, исследование состояния, форм нахождения, закономерностей распространения и поведения (распределения, концентрирования, фракционирования) химических элементов и изотопов;

15. Экспериментальные физико-химические исследования, направленные на выявление законов образования минеральных фаз и распределения химических элементов и их изотопов между различными фазами и минералообразующей средой; физико-химическое и

математическое моделирование природных процессов массопереноса и поведения химических элементов и их изотопов.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке грантов: Российского Научного Фонда №22-27-00183 «Взаимосвязь структурных, колебательных и оптических свойств сложных силикатов щелочных пород», Президента РФ для молодых кандидатов наук «Сравнительная кристаллохимия редких силикатов со сложными структурами из пород чароитового комплекса Мурунского массива» (МК-936.2019.5), Ученого совета ИРНТУ 2020-2021 «Кристаллохимия, ИК спектроскопия и *ab initio* компьютерное моделирование природных цеолитоподобных соединений», PRIN 2010-2011, 2010EARRRZ «Dalle materie prime del Sistema Terra alle applicazioni tecnologiche: studi cristallografici e strutturali» («От сырьевых материалов Земной системы до технологических приложений: кристаллохимические и структурные исследования»).

Автор выражает благодарность всем, кто оказывал поддержку в выполнении исследований и помощь в проведении экспериментов: Михаилу Александровичу Митичкину, Ольге Юрьевне Белозёровой, Людмиле Филипповне Суворовой, Александру Ивановичу Богданову, Елизавете Алексеевне Панкрушиной, Эмили Юрьевне Докучиц, Елене Владимировне Шабановой. Автор особо благодарна Роману Юрьевичу Шендрику и Татьяне Александровне Радомской за плодотворную совместную работу и неоценимую поддержку и помощь. Отдельная благодарность – коллегам из Департамента по наукам о Земле Университета Бари «Альдо Моро» (г. Бари, Италия): Фернандо Скордари, Эрнесто Место, Эмануэле Скингаро и Марии Лакаламита. Также отдельную благодарность автор хотела бы выразить своим родным и близким.

Глава 1. Общие сведения о редких и сложных силикатах щелочных пород: кристаллохимия и перспективы применения

В качестве основных объектов исследования выбраны редкие силикатные минералы со сложными структурами из крупных щелочных массивов, отличающихся уникальной минерализацией и являющихся перспективными месторождениями минерального сырья. В России к небольшому числу уникальных массивов щелочных пород относятся Хибинский, Ловозерский, Мурунский, Инаглинский, Бурпалинский, Якокутский, а в мире также большой интерес представляют щелочные массивы Дара-й-Пиоз (Таджикистан), Хан-Богдо (Монголия), Стрейнж Лэйк, Мон-Сент-Илер (Канада) и некоторые другие. Однако особое географическое расположение и труднодоступность большинства этих щелочных комплексов осложняют всестороннее систематическое исследование их минерализации. Тем не менее, понимание особенностей атомной структуры и механизмов превращения минералов имеет важное значение для представления о геологических процессах, приводящих к образованию таких массивов. В свете уникальности изучаемых объектов данное исследование нацелено на сравнение кристаллохимических особенностей минералов из щелочных комплексов пород Мурунского, Бурпалинского, Жидойского, Инаглинского массивов и массивов Дара-й-Пиоз, Мон-Сент-Илер, Хан-Богдо и других с целью выявления характерных свойств и различий у минеральных фаз, формирующихся в разных регионах, геологических условиях и парагенезисах.

Щелочные агпайтовые породы характеризуются наличием сложных Na-K-Ca-Ti / Na-K-Ca-Zr силикатов. Магмы, образующие эти необычные комплексы, обычно формируются в условиях, характеризующихся экстремальным обогащением щелочами, галогенами (F, Cl) и такими элементами, как Zr, Ti, Nb, Hf, Ta и редкоземельных элементов (РЗЭ) (Marks et al., 2011). В связи с растущим спросом на эти элементы в высокотехнологичной промышленности, щелочные комплексы рассматриваются в качестве альтернативы более широко используемым ресурсам этих элементов, таким как карбонатиты и пески с тяжелыми минеральными фракциями. Этот факт также вызывает повышенный спрос на более точную характеризацию магматического и последующего гидротермального петрогенеза этих месторождений и их часто сложной минералогии (Borst et al., 2016).

С кристаллохимической точки зрения примечательной особенностью пород щелочных комплексов является высокое содержание и большое разнообразие редких силикатов со сложными структурами. По типу и сложности сочленения $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров в структуре исследуемые в данной работе минералы подразделяются на несколько групп.

1.1. Цирконо- и титаносиликаты с гетерополиэдрическим (смешанным тетраэдрически-октаэдрическим) каркасом

Почти все химические элементы, присутствующие в высокощелочных системах, могут входить в структуру микропористых гетеросиликатных минералов (microporous heterosilicate minerals, МНМ) в качестве видообразующих или компонентов изоморфного замещения, либо занимая позиции в каркасе, либо в качестве внекаркасных составляющих (Pekov and Chukanov, 2005). После завершения кристаллизации геохимическое значение МНМ сохраняется благодаря происходящих в них механизмам выщелачивания, ионного обмена и каталитической активности по отношению к различным реакциям (Pekov and Chukanov, 2005). Фактически, эти минералы очень чувствительны к воздействию щелочных растворов и воды (Giere, 1990); таким образом, через различные механизмы ионного обмена их состав меняется с изменением концентрации больших катионов в поздних растворах при низкой температуре. В агпаитовых комплексах микропористые гетеросиликатные минералы образуются в широком диапазоне температур и концентраций кремния, согласно имеющимся данным о синтезе соответствующих микропористых гетеросиликатов (Chukanov et al., 2004).

Структуры смешанных каркасов зависят от соотношения Т:М, где Т представляет тетраэдрические катионы каркаса (в основном Si), а М – катионы каркаса с координационным числом больше 4 (Chukanov and Pekov, 2005). В большинстве случаев соотношение Si:М варьирует от 1.6 до 8.0. В микропористых гетеросиликатных минералах со значением $3 \leq \text{Si:М} \leq 8$, тетраэдры SiO₄ обычно полимеризуются, образуя бесконечные одномерные или двумерные структуры (цепочки, ленты или слои), связанные изолированными октаэдрами М в трехмерные каркасы (Chukanov and Pekov, 2005). В соответствии с кристаллохимическими критериями, избыток Na и К встраивается в фазы с низкой плотностью, то есть, в нашем случае, в каркасные и слоистые гетеросиликаты (Pekov and Chukanov, 2005).

Уникальные особенности кристаллических структур и связанные с ними свойства наделяют микропористые гетеросиликатные минералы важной ролью в геохимии редких и переходных элементов в агпаитовых комплексах. В то же время, МНМ могут использоваться в генетической минералогии в качестве индикаторов конкретных геологических ситуаций (Pekov and Chukanov, 2005). Ионнообменные свойства минералов предоставляют уникальную возможность изучать химию поздних остаточных растворов, которые не образовали свои собственные минералы (Pekov and Chukanov, 2005). Широкое разнообразие структурных особенностей и свойств микропористых гетеросиликатных минералов связано с множеством факторов, включая тип каркаса (который, в свою очередь, зависит от соотношения Т:М),

упорядочение катионов, наличие дополнительных структурных фрагментов, изоморфных замещений и так далее (Chukanov and Pekov, 2005).

Одна из наиболее важных характеристик, определяющих способность к ионному обмену и другие важные свойства микропористых материалов – это плотность каркаса (framework density, FD). Плотность каркаса определяется как количество узлов каркаса (высокозарядных катионов) на 1000 \AA^3 . Значение плотности каркаса обычно находится в диапазоне от 14 до 22 для цеолитов, а также для большинства минералов со смешанным каркасом. Гетеросиликаты с цеолитоподобным каркасом с очень «рыхлой» структурой ($FD < 16$), особенно важны для технологических применений (Rocha and Lin, 2005). Особые «цеолитоподобные» свойства (например, способность к сорбции, ионообменные и каталитические свойства) микропористых гетеросиликатов с каркасной структурой зависят от конфигурации каналов и свойств локальных активных центров (Chukanov et al., 2004). Ионообменные свойства микропористых титано-, ниобо- и цирконосиликатов являются предметом большого интереса, учитывая их способность накапливать некоторые радиоактивные вещества (Rocha and Lin, 2005). Поры могут быть пустыми или занятыми т.н. «гостевыми» атомами или атомными группами. Согласно рекомендациям Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC) (Rouquérol et al., 1994), поры со свободным диаметром менее 2 нм называются микропорами, а в диапазоне 2–50 нм – мезопорами (McCusker, 2005). Каркасы могут быть построены путем объединения базовых строительных блоков (обычно координационных полиэдров, связанных между собой совместными вершинами, ребрами или гранями). Полиэдрические поры, чьи апертуры (n-кольца, определяющие грани полиэдрических пор) настолько узки, что через них невозможно проникнуть «гостевым» атомам или атомным группам, бóльшим по размеру, чем H_2O , называются полостями. Поры, бесконечно простирающиеся в одном измерении и достаточно большие, чтобы позволить гостевым атомам перемещаться вдоль всей их длины, называются каналами. Каналы могут пересекаться и образовывать 2- или 3-мерные системы каналов. А. Клеарфилд и его коллеги (Clearfield et al., 1998, 2000) показали, что уникальная селективность титано- и цирконосиликатов обусловлена соответствием геометрических параметров структурных построек (каналов, полостей), участвующих в ионно-обменных процессах, относительно размеров сорбированных ионов (Harrison, 1995; Poojariry et al., 1994, 1996; Behrens et al., 1996).

В данной работе рассматриваются кристаллохимические особенности таких редких или аксессуарных минералов щелочных пород, как цирконосиликаты власовит, $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{Si}_4\text{O}_{11})$, эльпидит, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, и армстронгит, $\text{CaZr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, и титаносиликат нарсарсукиит $\text{Na}_2(\text{Ti,Fe})\text{Si}_4\text{O}_{11}$.

Эльпидит является наиболее богатым кремнеземом гидратным щелочным цирконосиликатом, и его наиболее значительные концентрации встречаются в агапитовых гранитах и связанных с ними пегматитах (Pekov and Chukanov, 2005). Месторождения горных пород, богатых эльпидитом (до 20% и более), были обнаружены в двух щелочно-гранитных массивах Западной Монголии: Хан Богдо и Халдзан Бурегтег. Пегматиты щелочных гранитов обычно более богаты эльпидитом, чем их материнские породы, а в Хан Богдо также встречается армстронгит, цирконсиликат кальция. Армстронгит – сильно гидратированный минерал, присутствие которого является индикатором высокой активности воды в процессе формирования гранитов (Pekov and Chukanov, 2005).

Поскольку концентрации Nb и редкоземельных элементов (РЗЭ, rare earth elements, REE) в большинстве силикатных расплавов значительно ниже, чем концентрации Ti и Zr, минералы с преобладанием Nb или РЗЭ обычно кристаллизуются позже, чем минералы, богатые Ti и Zr (если вообще кристаллизуются). Силикаты Ti и Zr (такие, например, как эвдиалит) обычно содержат значительные количества Nb и РЗЭ, что препятствует достижению в расплавах концентраций, достаточно высоких для стабилизации фаз конечных членов Nb или РЗЭ на стадиях магматизма (Marks et al., 2011). Натрий является наиболее мобильным катионом в таких структурах, и с помощью выщелачивания и ионообменных процессов удаляется из микропористых гетеросиликатных минералов наиболее легко (Chukanov and Pekov, 2005).

Цирконий преимущественно стабилен в четырехвалентном состоянии, в минералах и синтетических соединениях он находится в основном в шести- и восьмикратной координации. Цирконий встречается более чем в 30 видах минералов и способен замещать многие другие элементы (включая Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , РЗЭ, Fe^{2+} и Mg^{2+} , имеющие близкие ионные радиусы) в шестикратных координационных центрах. Несмотря на свою редкость, акцессорные минералы, богатые Zr, представляют большой интерес для магматической петрологии. Помимо того, что они являются основными хранилищами актинидов (U, Th) (Carlier and Lorand, 2008) и предлагают большие возможности для датирования основных пород (Heaman and LeCheminant, 1993), на основании кристаллохимии щелочных цирконосиликатов можно объяснить их позднюю кристаллизацию в щелочных расплавах (Linthout, 1984). В большинстве щелочных магматических породах сложные Zr-силикаты преобладают над сложными Ti-силикатами, а в некоторых образцах пород Ti-силикаты могут отсутствовать. Большинство Zr-фаз содержат небольшое количество Ti и наоборот (Marks et al., 2011). В отличие от октаэдров TiO_6 , октаэдры ZrO_6 не проявляют тенденцию к конденсации (см., например, Пятенко и др., 1999). В результате, в ультращелочных породах вхождение Zr в ранние важные Zr-силикаты незначительнее, чем включение Ti в ранние Ti-минералы (силикаты и оксиды) (Pekov and Chukanov, 2005). Отличная химическая и механическая стойкость Zr означают, что он находит применение в первую очередь

в производстве керамики (около 50% спроса), а также в огнеупорах, литейном производстве и в химических целях (Perks and Mudd, 2019). Неорганические цирконийсодержащие материалы отличаются стабильностью при высоких температурах, давлениях и радиоактивности.

Микропористые цирконосиликаты с гетерополиэдрическим каркасом из тетраэдров SiO_4 и октаэдров ZrO_6 привлекают большое внимание в связи с перспективами их широкого применения в технологических приложениях, таких как высокоселективные сорбенты, катализаторы и ионные проводники (Cametti et al., 2016; Agakhanov et al., 2015; Nedel'ko et al., 2011; Jale et al., 1999; Rocha et al., 1998). Большинство каркасов цирконосиликатов демонстрируют подвижность щелочных ионов с ионообменными свойствами, а исключительная стабильность их полиэдрических конфигураций обусловлена образованием связей Si-O-Si или Si-O-Zr . Цирконосиликаты также могут найти применение в качестве ионообменников (Chukanov et al., 2004; Григорьева и др., 2011). Растущий интерес вызывает синтез цеолитовых наноструктур, преимущественно силикатов, содержащих в своем каркасе пяти- и шестикординированные элементы, такие как титан, ниобий и цирконий. Эти материалы характеризуются значительным структурным разнообразием с широким спектром физических и химических свойств, и характеристик, таких как объем пор, площадь поверхности и поверхностная активность (Канева и др., 2017g; Суворова и др., 2017; Канева и др., 2018a, 2018b, 2018c; Zhang et al., 2019; Kaneva et al., 2020f; El Nahrawy et al., 2021; Elshehy, 2021). Одной из основных потребностей в исследованиях в этой сфере является характеристика свойств адсорбции и десорбции природных микропористых материалов. Свойства адсорбции природных цеолитоподобных соединений с одной и той же кристаллической структурой чаще больше различаются у образцов из разных месторождений, чем у фаз с разными кристаллическими структурами (Tchernev, 2001; Канева и др., 2015), поэтому возникает необходимость характеристики каждого отдельного проявления цеолитоподобных минералов. Поскольку адсорбция воды – это явление, которое наиболее часто используется в приложениях в области солнечной энергетики, важной задачей является то, чтобы месторождения природных цеолитоподобных материалов могли быть охарактеризованы по свойству адсорбции воды. Известно, что цирконаты и цирконосиликаты проявляют ультрафиолетовую люминесценцию при возбуждении рентгеновскими лучами, а недавно было обнаружено, что некоторые Zr-соединения проявляют УФ-излучение при возбуждении ВУФ. Кроме того, при ВУФ-возбуждении в цирконийсодержащих соединениях, легированных Eu^{2+} , может быть получена эффективная люминесценция от Eu^{2+} (Wang et al., 2011). Такие ионы, как Eu и Y могут быть успешно инкорпорированы в микропористый цирконосиликат определенного структурного типа, подходящего для включения в него ионов РЗЭ, и вследствие этого являющегося подходящей системой для получения новых многофункциональных люминесцентных

материалов (Lin et al., 2007). Также эти материалы могут быть перспективными и в качестве апконверсионных люминофоров с преобразованием инфракрасного излучения в видимое. Материалы со структурой близкой к армстронгиту и эльпидиту являются перспективными матрицами для легирования лантаноидами (Taroev et al., 2015; Wierzbicka-Wieczorek et al., 2015), а также соединениями для ионного обмена (Schingaro et al., 2018). Тем не менее, требуется детализированное исследование их кристаллохимических и оптических характеристик.

Силикаты, содержащие титан, гораздо более многочисленны и широко распространены, чем непосредственно минералы титана, и обычно встречаются в качестве аксессуарных минералов (Milnes and Fitzpatrick, 1989; Sokolova and Cámara, 2008). Интересной структурной особенностью Ti-содержащих силикатов является то, что среди многочисленных встречающихся в природе минеральных видов (а также ряда синтетических соединений), где титан имеет октаэдрическое окружение, титан имеет пятикратную координацию в очень ограниченном числе фаз. Короткая так называемая титанильная связь $Ti^{4+}-O$, отмеченная в таких фазах, играет важную роль в координационной химии титана. Последние исследования силикатных минералов с [5]-координированным катионом Ti показывают, что для проверки правильности уточнения кристаллической структуры соединений может быть успешно использован метод колебательной спектроскопии (Chukanov et al., 2023b). Более того, для дисиликатных Ti-содержащих минералов является характерным проявление в них политипии (Sokolova and Hawthorne, 2008). В отношении свойств, титан обладает высокой температурой плавления, высокой прочностью, низкой плотностью, отличной коррозионной стойкостью и превосходными свойствами биосовместимости, что делает его идеальным для применения в аэрокосмической, оборонной и медицинской областях (Cardarelli, 2008). Около 90 % минералов титана применяется в пигментах, большая часть которых используется в покрытиях (Adams, 2018). Люминесценция титан-кислородных комплексов в настоящее время также активно исследуется. Показано, что свечение таких комплексов зависит от координационного числа титана и может варьироваться в широком спектральном диапазоне (Vigier et al., 2023). Фундаментальное и практическое значение имеет исследование процессов переноса заряда между Ti и переходными металлами, например, Mn. Фундаментальная роль этих процессов важна при создании высокоэффективных батарей и аккумуляторов нового поколения (Asakura et al., 2023).

Актуальность изучения кристаллохимии титаносиликата нарсарсукиита связана с возможным использованием этого минерала в качестве основы для синтеза аналогичных соединений с целью технологического применения. Титаносиликаты представляют собой превосходные материалы для селективного извлечения ценных ионов из отходов (Su and Balmer, 2000) и проявляют исключительную каталитическую активность и селективность в реакциях окисления (Clerici et al., 1997). Это свойство может быть использовано для получения

абсорбентов с избирательным размером, подходящих для разделения газовых смесей молекул с аналогичным размером (Kuznicki et al., 2001). Исследования А. Чаупатнаик с соавторами (Chaupatnaik et al., 2019) выявили, что соединение на основе нарсарсукита является новым низковольтным анодным материалом на основе титана, безопасным для высокопроизводительного применения в литий-ионных батареях, металлоионных аккумуляторах и конденсаторах. Полученный с помощью твердотельного синтеза нарсарсукит может включать в свою структуру литий, что дает ёмкость, близкую к теоретической (70 мАч/г), демонстрирует при этом превосходную кинетику скорости и стабильность срока службы в течение 500 циклов с сохранением емкости на уровне 80% после 200 циклов (Chaupatnaik et al., 2019). Благодаря своей уникальной тетрагональной структуре, состоящей из открытых туннелей из жестких силикатных блоков с одномерными траекториями миграции ионов, нарсарсукит может обеспечить 50%-ю производительность при температурах выше 50 °С (Liu et al., 2021). Хотя ограниченная ёмкость препятствует широкому коммерческому применению, $\text{Na}_2\text{TiOSi}_4\text{O}_{10}$ представляет собой стабильную каркасную систему, способную обратимо интеркалировать как ионы лития, так и ионы натрия (Meutzner et al., 2018). Нарсарсукит регистрирует один из самых низких окислительно-восстановительных потенциалов среди всех известных анодных материалов на основе титана. Изучение кристаллохимии подобных силикатов может проложить путь к созданию низковольтного анода на основе титана для перезаряжаемых литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов.

1.2. Микропористые каркасные алюмосиликаты

Исследованные в рамках данной работы гакманит, $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl},\text{S})_2$, и канкринит, $(\text{Na},\text{Ca},\square)_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CO}_3,\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, из щелочных пород Инаглинского и Жидойского массивов, соответственно, относятся к обширной группе микропористых каркасных алюмосиликатов и входят в подгруппу минералов канкринит-содалитового структурного типа. Минералы канкринит-содалитовой подгруппы имеют каркас, сформированный слоями из Al- и Si-центрированных тетраэдров. Слои уложены вдоль [001] согласно схеме, основанной на ABC-последовательности (более подробно – в работе Э. Бонаккорси и С. Мерлино: Bonaccorsi and Merlino, 2005). Различные последовательности укладки слоев порождают возникновение различных типов полостей/ячеек внутри структуры: канкринитового [CAN], содалитового [SOD], типа losod [LOS], лиоттитового [LIO] и джузеппетитового [GIU]. Граница между плотными и открытыми структурами обычно принимается за значение плотности каркаса (FD) около 20–21 Т-атома на 1000 \AA^3 , однако, по практическим соображениям сообщество специалистов по цеолитам решило считать цеолитами только открытые каркасные структуры,

имеющие n -членные кольца (апертуры) с $n > 6$. Таким образом, рассматриваемые здесь структуры, имеющие полости типа SOD и CAN, содержащие только 4- и 6-членные кольца, к цеолитным структурам не причисляются. Содалитовые ячейки имеют ширину около 4–4.5 Å. Дополнительные анионы или гостевые атомы в соседних ячейках изолированы друг от друга и взаимодействуют лишь слабо и опосредованно, если вообще взаимодействуют (Dermeier, 2005). Это влияет на химические, физико-химические и физические свойства таких материалов.

Каркасы содержат каналы и ячейки, которые могут быть заполнены различными видами атомов. Таким образом, возможные применения открытых структур полностью основаны на свободном пространстве внутри. Содержимое внутреннего пространства можно легко менять, при условии, что подвижные ионы могут пройти через апертуры ячеек и каналов, соединяющих внутреннее пространство с внешним, что обуславливает типичные применения цеолитов (Dermeier, 2005). Так, например, силы, связывающие гостевые ионы А, М и Х с каркасом содалита, обычно слабее сильных химических связей в самом каркасе, которые обычно имеют ионно-ковалентный характер. В результате связь между каркасом и гостевыми ионами довольно легко нарушается, особенно при нагревании (Dermeier, 2005). Когда это происходит, внекаркасные ионы приобретают кинетическую энергию и становятся подвижными. Однако из-за маленького входного отверстия содалитовой полости «гостевые» ионы в основном не могут совершать трансляционные движения (такие как миграция), и остаются «запертыми» в своих микропорах (Dermeier, 2005). В этих ячейках гостевые ионы могут использовать свою кинетическую энергию для вибрации, передвижений или поворотов вокруг своего центра в зависимости от температуры и доступного свободного пространства. Несмотря на небольшой размер апертуры содалитовой ячейки и, в некотором противоречии с классифицированием содалитов как клатратов, отмечается некоторый ионный обмен, но лишь в сравнительно небольшом объеме при повышенных температурах, который фактически незначителен при комнатной температуре.

Структурные свойства и динамика кристаллической решетки микропористых природных и синтетических соединений группы содалита и канкринита интенсивно исследуются вплоть до настоящего времени (Сапожников и др., 2009; 2011; Таусон и др., 2009; 2022; Сапожников и Канева, 2010; Канева и др., 2010; 2017b; 2017c; 2017d; 2017e; Tauson et al., 2014; Канева и Сапожников, 2015; 2016a; 2016b; 2016c; 2016d; Канева, 2016; Kaneva and Sapozhnikov, 2016; Sapozhnikov et al., 2017; Канева и Левицкий, 2017; Sapozhnikov and Kaneva, 2018; Chukanov et al., 2020a; 2020b; 2021; 2022a; 2022b; 2022c; 2022d; 2022e; 2023a; Шендрик и др., 2021; Шендрик и Канева, 2021; и др.). Материалы со структурами канкринит-содалитовой группы экспериментально демонстрируют многообещающие фотокаталитические свойства (Miyake et al., 2005; Bahrani et al., 2021). Микропористые материалы рассматриваются как соединения,

пригодные для хранения жидких радиоактивных отходов (Buck and McNamara, 2004). Они могут быть перспективными носителями для полимеров, изолированных в диэлектрической матрице (Areán, 2000), использоваться в области фотохимии (Hashimoto, 2003; Li et al., 2017; Moreno-Torres et al., 2021), изготовления флуоресцентных красителей (Busby et al., 2008), устройств преобразования солнечной энергии (Huber and Galzaferri, 2006) и фотонных кристаллов (Mintova et al., 2015). Допирование таких материалов органическими молекулами и ионами лантаноидов показывает возможность проявления фотолюминесценции в цеолитоподобных материалах (Chen and Yan, 2014; 2015). Механизмы собственной люминесценции и радиационного дефектообразования в микропористых материалах изучаются в течение последних 50 лет. Собственная люминесценция была обнаружена и в некоторых напряженных кристаллах микропористых силикатов (Garcia-Guinea et al., 2007; Fuertes et al., 2019). Детальное исследование было сосредоточено на содалитовой керамике, содержащей ионы галогенов (Denks et al., 1976; 1997; Kirm et al., 1999; Lushchik et al., 2001; 2002a; 2002b; Denisov et al., 1977; Kudryavtseva et al., 2001), и сульфоалюминатах (Phillips et al., 2000). Содалитовые материалы, содержащие ионы Cl в содалитовых полостях, могут демонстрировать собственную люминесценцию (Denks et al., 1976; 1997; Kirm et al., 1999; Lushchik et al., 2001). Собственная люминесценция образцов канкринита и содалита и образование электронных дефектов были изучены и описаны недавно Р. Шендриком и др. (Shendrik et al., 2021), Т. Радомской с соавторами (2020) и Е. Каневой и Р. Шендриком (Kaneva and Shendrik, 2022a). Содалитоподобные материалы могут использоваться в качестве фотохромных фильтров и оптических запоминающих устройств (Armstrong and Weller 2006; Williams et al., 2010), поэтому исследование кристаллохимических и оптических свойств природного гакманита является актуальной задачей. Кроме того, канкринит считается перспективным цеолитоподобным материалом, пригодным для размещения различных неорганических и органических частиц в его структурных пустотах, например, в области разработки новых пигментов (Hoffmann et al., 2012) и резервуаров для хранения высокоактивных отходов (Buck and McNamara, 2004). Фактически, между фельдшпатоидами, самой распространенной группой минералов в земной коре, и цеолитами можно выявить множество сходств (Armbruster and Gunter, 2001).

1.3. Кольцевые силикаты и бериллосиликаты

Кольцевые силикаты представляют собой класс материалов, в структуре которых силикатные анион-радикалы образуют замкнутые кольца, и обладающих исключительными свойствами и потому имеющих большие перспективы для широкого спектра применений в различных отраслях промышленности. В поисках передовых систем хранения энергии

циclosиликаты показали свой потенциал в качестве электродных материалов (Wan et al., 2022; Dong et al., 2022). Их уникальные структурные характеристики в сочетании с отличной электропроводностью и стабильностью делают их привлекательными для высокопроизводительных накопителей энергии. В области катализа циклосиликаты продемонстрировали замечательную эффективность в качестве материалов-носителей катализатора (Huynh and Yu, 2020; Smet et al., 2017). Их регулируемая структура пор делает их идеальными кандидатами для повышения каталитической активности и селективности в различных химических реакциях, а термическая и химическая стабильность обеспечивает их долговечность в сложных каталитических процессах. Ионообменные свойства некоторых циклосиликатов делают их особенно применимыми в области медицины (El-Ghannam et al., 2004; Ноу, 2018), их будущее в качестве перспективных материалов выглядит также многообещающе (Tyutyunnik et al., 2013; Raut et al., 2014; Wang et al., 2020; Kanmani et al., 2023). Обширные кристаллохимические и физические исследования, изучающие их свойства и разрабатывающие методы синтеза, несомненно, откроют новые области применения. Кроме того, важно исследовать природные циклосиликаты, представляющие собой более сложные системы (например, Vorst et al., 2020).

Согдианит, $Zr_2KLi_3Si_{12}O_{30}$, исследуемый в данной работе, представляет собой силикат группы осумилита с кристаллической структурой миларитового типа (общая формула: ${}^VI A_2 {}^IX B_2 {}^{XII} C {}^{XVIII} D {}^{IV} (T2)_3 {}^{IV} (T1)_{12} O_{30}$). Этот структурный тип представляет значительный интерес по двум причинам: во-первых, он демонстрирует очень широкий диапазон заполнения позиции $T2$ ($T2 = Li, Be, B, Mg, Al, Si, Mn^{2+}$ и Zn) и позиции A ($Al, Fe^{3+}, Sn^{4+}, Mg, Zr, Fe^{2+}, Ca, Na, Y$ и РЗЭ), и во-вторых, некоторые виды являются оптически одноосными, тогда как другие демонстрируют «аномальное» двуосное поведение (Janeczek, 1986). В рамках повышенного интереса как к минералам группы миларита, так и к роли легких литофильных элементов в минералах, нами были осуществлены кристаллохимические исследования образца минерала данной группы.

К кольцевым минералам относится и еще один объект данного исследования – редкий Са–(К)–(Na)–силикат одинцовит, $K_2Na_4Ca_3Ti_2Be_4Si_{12}O_{38}$, имеющий в своём составе такие элементы, как титан и бериллий, а его структурный аналог наккалаакит содержит литий. Из-за редкости минерала, в литературе имеется ограниченное количество кристаллографических исследований.

Важность литийсодержащих материалов трудно переоценить, их уникальные свойства и обширные применения продолжают стимулировать прогресс в технологиях, энергетике и здравоохранении. Постоянные исследования и разработки в области литиевых материалов будут формировать наше будущее в сферах устойчивой энергии, электроники и медицины. В свою очередь, интерес к минералам, содержащим бериллий, обусловлен тем, что Be может быть компонентом в нескольких порообразующих силикатах, а также оказывать важное влияние на

фазовые взаимодействия этих минералов (Franz and Morteani, 2002). Бериллий, как основной компонент в минералах, представляет еще большую сложность для анализа, чем бор (Anovitz and Grew, 1996) (как и бор, бериллий является довольно распространенным элементом в земной коре (Taylor and McLennan, 1985, 1995; Wedepohl, 1995; Grew, 2002; Emsley, 2001)). Уточнение структуры с помощью монокристалльного анализа является мощным инструментом для измерения бериллия независимо от классической мокрой химии и электронно-зондового анализа (Hawthorne and Grice, 1990; Ottolini and Oberti, 2000).

Изучение поведения бериллия и минералов, содержащих бериллий, может дать важные представления об эволюции магматических и метаморфических горных пород. В мировой науке проводится ряд широких исследований, имеющих цель правильно понять замещение Be–Al–Si и явления их упорядочения-разупорядочения в минералах, содержащих бериллий, особенно в случаях, когда некоторые позиции не полностью заняты. Существует предположение, что особенно при очень высоких температурах важным критерием становится упорядочение катионов в тетраэдрических позициях, несмотря на проблему локального баланса заряда. Механизмы «порядок-беспорядок» оказывают значительное влияние на стабильность и могут объяснить сложности в поведении бериллия, возникающие при высоких температурах. При температурах, более характерных для большинства природных минеральных ассоциаций, формируется картина, при которой бериллий более легко замещает алюминий, бор или литий, чем кремний. Локальное нарушение заряда, связанное с Be – Si, вероятно, является причиной относительной редкости такого замещения (Huminicki and Hawthorne, 2002). Таким образом, разупорядочение гораздо вероятнее возникает между алюминием и бериллием, чем между бериллием и кремнием. Изучение таких редких минеральных видов, содержащих бериллий, титан и литий, имеет большое значение для различных научных и промышленных отраслей, так как эти элементы являются важными компонентами многих материалов, применяемых в современных технологиях.

1.4. Слоистые силикаты (филлосиликаты)

Слоистые силикаты являются чрезвычайно важными и полезными для промышленности минералами. В последнее время такие соединения, имеющие кристаллическую структуру, характеризующуюся двумерными бесконечными слоями, привлекли внимание как многообещающие материалы для применения в очистке сточных вод и широко изучались. Однако есть основания полагать, что слоистые силикаты могут способствовать разработке многофункциональных материалов для различных применений. Щелочные силикаты широко

используются в качестве перспективных люминофоров (Fernández-Rodríguez et al., 2021; Wang et al., 2020).

Слоистые силикаты щелочных пород, предоставляя ценные исследовательские возможности для изучения физико-химических процессов и реакций в различных геологических средах, часто представляют особый интерес благодаря своим уникальным химическим составам или кристаллической структуре. Так, несмотря на потенциальную значимость, фундаментальная описательная кристаллохимия соединений тория (силикатов, фосфатов и т. д.) остается еще удивительно слабо развита, при этом исследования структур, свойств и происхождения силикатов, содержащих актиниды, быстро прогрессируют в последние десятилетия (Mann et al., 2015). Хотя содержание тория в земной коре превышает количество урана, но минералов на основе тория гораздо меньше. Во многом это связано с разнообразием стабильных окислительных состояний урана и более высокой растворимостью урана в этих состояниях по сравнению с Th^{4+} (Hazen et al., 2009, Burns, 1999). В особенности, ион U^{6+} в виде уранил-иона $(\text{UO}_2)^{2+}$ существенно растворим во многих водных средах, в то время как ион U^{4+} слабо растворим в гидротермальных карбонат- и хлоридсодержащих растворах. В отличие от урана, торий существует только в четырехвалентном состоянии, и Th^{4+} практически полностью нерастворим во всем, кроме высоких концентраций фторида (Keppler and Wyllie, 1990; Skomurski et al., 2008). В то время как торий может входить в состав минералов в качестве замещающего элемента, минералы, основанные на тории в качестве основного строительного блока, встречаются гораздо реже. Учитывая важность тория в геологических процессах, связанных с редкоземельными рудами, а также растущий интерес к торью как источнику ядерного топлива (Powers et al., 2010), его роли в моделировании долговременной иммобилизации актиноидной фракции радиоактивных отходов и относительно слабо развитому состоянию исследовательской химии тория, важной задачей является более детальное описание неорганической кристаллохимии тория. Однако, помимо сложностей, связанных с низкой степенью кристаллическостью, описательная и структурная химия ториевых силикатов не вызывает большого внимания из-за редкости и небольшого количества природных образцов. Минералогическое проявление ториевых силикатов довольно ограничено, особенно по сравнению с обширными семействами четырехвалентных титановых и циркониевых силикатов. В основном, ториевые силикаты представлены на сегодняшний день плохо охарактеризованными или редкими минералами из группы стенструпина (Moore and Shen, 1983), торнаситы (Ansell and Chao, 1987; Li et al., 2000) и эканита (Szymański et al., 1982).

Одними из интересных ториевых и урановых минералов, обнаруженных в массиве Дарай-Пиоз и в Мурунском комплексе, являются соединения серии туркестанит–стисиит группы эканита. Туркестанит, $\text{Th}(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{K},\square)\text{Si}_8\text{O}_{20}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, является редким Th-минералом, который

также содержит высокую концентрацию урана, его уникальная зеленоватая окраска и характерный блеск привлекают внимание коллекционеров и исследователей. Туркестанит также обладает радиоактивными свойствами, что делает его полезным индикатором для геологических исследований. Туркестанит и стисиит имеют примечательное свойство – свечение светло-зеленым цветом под воздействием ультрафиолетового излучения (Nasdala et al., 2022; Kaneva et al., 2023b). Учитывая значимость геохимии тория, классические проблемы, связанные с преимущественно метамиктным состоянием исследуемых образцов ториевых минералов и их редкостью и малой распространенностью, углубление знаний о кристаллохимии ториевых силикатных соединений является задачей актуальной и своевременной.

В работе также рассмотрены кристаллохимические особенности федорита, $(K,Na)_{2.5}(Ca,Na)_7Si_{16}O_{38}(OH,F)_2 \cdot 3.5H_2O$ (официально утвержденная IMA-CNMC формула) из трех минеральных ассоциаций, встречающихся на Мурунском массиве: (1) эгирин–апатит–рутил–федорит–пирит–галенит–кварц, Гавриловская зона; (2) апатит–федорит–микроклин–стисиит–кварц–чароит (Якутский район); (3) эгирин–тинаксит–галенит–медь–федорит–микроклин–стисиит–кварц–чароит (Иркутский район). (1) ассоциирует с брукит-анатаз-полевошпатово-кварцевыми породами, в то время как (2) и (3) связаны с чароитовой минерализацией. С точки зрения кристаллической структуры, этот минерал включен в группу силикатов с расположенными друг над другом модулями, состоящими из слоев тетраэдров и октаэдров (Ferraris, 1997; Ferraris and Gula, 2005; Расцветаева и Аксенов, 2011). Понимание кристаллохимии слоистых силикатных минералов и модулярный анализ их кристаллических структур можно использовать для создания материалов с различным содержанием межслоевого пространства в их структуре. Однако, в то время как микропористые структуры, описанные в разделах о цирконо- и титаносиликатах с гетерополиэдрическим (смешанным тетраэдрически-октаэдрическим) каркасом и каркасных алюмосиликатах, широко известны материаловедам и обладают перспективными технологическими возможностями, абсорбционные и ионообменные свойства, присущие некоторым слоистым силикатам, являются активно действующими в природе, но до сих пор неизвестны или не используются в мире технологий. Степень гидратации щелочных катионов в межслоевых пространствах слоистых силикатных фаз может сильно влиять на их химические и физические свойства, особенно в связи с изменениями температуры. Процесс дегидратации минерала федорита ранее не исследовался.

Карлтонит $KNa_4Ca_4[Si_8O_{18}](CO_3)_4(OH,F) \cdot H_2O$, и фторкарлтонит, $KNa_4Ca_4[Si_8O_{18}](CO_3)_4(F,OH) \cdot H_2O$, содержат катионные позиции, которые довольно легко могут быть легированы ионами переходных металлов и лантанидов. Кроме того, наличие в структуре карбонатных групп, являющихся эффективными донорами электронов (Shendrik et al., 2021; Kaneva and Shendrik, 2022a), может позволить создавать новые перспективные люминофоры на

основе данных филлосиликатов. Более того, интересный внешний вид горных пород с присутствием федорита, карлтонита и фторкарлтонита, обусловленный сочетанием различных разноокрашенных минералов, делает эти образцы очень привлекательными материалами для создания ювелирных декоративных изделий (Kaneva et al., 2022b).

Выявление структурных особенностей слоистых силикатов позволяет предположить возможность использования некоторых из этих соединений в качестве исходных материалов для создания т.н. «сшитых пористых структур» (Ferraris and Gula, 2005), аналогичных технологически важным сшитым глинам (см, например, Corma 1997). В природных условиях двухслойные модули являются одними из наиболее стабильных структурных элементов, характерных для слоистых силикатов. Основная проблема, которую следует решить на этом пути, не только синтез минералов-аналогов, которые бы имели простой и определенный химический состав, но и тот факт, что большинство филлосиликатов в природе встречаются довольно редко (см. Khomyakov 1995). Помимо этого, слоистые структуры, такие как филлосиликаты и гетерофиллосиликаты, не могут быть включены в определение «упорядоченных микропористых и мезопористых материалов», принятое IUPAC (McCusker et al. 2003; McCusker 2005). В данном случае, даже если межслоевое пространство достаточно просторно для осуществления обмена внутри них как минимум молекулами воды, в этих структурах оно вытянуто лишь в двух измерениях, а номинальная микропористость не развивается в соответствии с наличием определенного упорядоченного пространства, включающего каналы, ячейки и/или полости. Фактически, некоторые гетерофиллосиликаты заключают в себе межслоевые пространства в виде структурных каналов, соединяющихся посредством мостиковых полиэдров, однако минимальная эффективная ширина этих каналов находится ниже или на нижней границе значений пористости (Ferraris and Gula, 2005).

1.5. Силикаты с трубчатым и гибридным анион-радикалом в структуре

Современная наука уделяет большое внимание созданию новых материалов, функциональных структур и устройств нанометрового уровня, с их развитием связан возрастающий интерес к трубчатым молекулярным структурам: в настоящее время уже синтезированы нанотрубки на основе SiO_2 , много исследований посвящено моделированию кремний-кислородных наноструктур на основе топологической аналогии структур углеродных и силикатных комплексов. В связи с этим важную роль играет изучение природных фаз, имеющих в своем строении трубчатые фрагменты.

Силикаты с трубчатым и гибридным типом анион-радикала представляют собой класс минералов с уникальной структурой, имеющей в качестве основной строительной единицы

каркас, построенный из кремнекислородных тетраэдров, бесконечно полимеризованных в одном направлении. Трубки представляют собой силикатный строительный элемент, образованный из $(\text{TO}_4)^n-$ -тетраэдров, бесконечно связанных в одном направлении и ортогонально направлению полимеризации с формированием цилиндрических полостей. Трубчатый силикатный анион-радикал, таким образом, не может быть разорван путем удаления одной связи между смежными $(\text{TO}_4)^n-$ -тетраэдрами (Day and Hawthorne, 2020). Гибридный тип кремнекислородного анион-радикала отличается наличием комбинации трубчатой и цепочечной бесконечно вытянутых в одном направлении силикатной строительной единицы, участвующей в формировании каркаса. Трубчатые и гибридные анион-радикалы формируют различные восьми-, шести и/или четырехчленные тетраэдрические кольца, внутри которых могут находиться «гостевые» атомы или молекулы воды. Изолированные кремнекислородные трубки связаны со слоями общих Ca,Na-центрированных полиэдров.

К группе трубчатых силикатов относятся рассматриваемые в данной работе редкие минералы франкаменит $\text{K}_3\text{Na}_3\text{Ca}_5(\text{Si}_{12}\text{O}_{30})(\text{F},\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, мизерит $\text{KCa}_6(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH},\text{F})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и агреллит $\text{NaCa}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}$. Изученные минералы тинаксит $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{NaTi}(\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{OH})\text{O}$ и токкоит $\text{K}_2\text{Ca}_4(\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{OH})(\text{OH},\text{F})$ содержат в структуре гибридный анион-радикал, образуемый за счет конденсации цепочек волластонитового ($[\text{Si}_3\text{O}_9]$) и власовитового ($[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$) типа.

Важнейшей областью применения знаний о кристаллохимических особенностях группы сложных силикатов с цепочечными структурными мотивами, объединяющимися в трубки, в последние годы стало изучение свойств и способов изготовления биоактивной стеклокерамики. Она производится для устранения костных дефектов и реставраций зубов или в качестве покрытий на имплантатах или небольших объемных деталях в имплантатах среднего уха, черепных и челюстно-лицевых реконструкциях. М. Фараг и соавторы (Farag et al., 2018) сообщали, что изготавливаемые идеальные костные заменители должны обладать хорошей биосовместимостью и биоактивностью, регулируемые скоростями абсорбции и старения материала. В идеальном случае все физические и биологические свойства должны быть аналогичны или лучше, чем у натуральной кости. В принципе, этого можно добиться за счет сходного химического состава, структуры и формы, но в настоящее время эта цель еще не достигнута. Большинство биоактивных стекол имеют сравнительно низкую прочность на изгиб, низкую трещиностойкость и хрупкость из-за аморфной природы стекла. Это означает, что механическая прочность этих биоактивных стекол недостаточна для использования при применяемых нагрузках. Одним из перспективных способов улучшения качества материалов является превращение стекла в стеклокерамику (Farag et al., 2018). Стеклокерамика представляет собой поликристаллические твердые вещества, полученные контролируемой кристаллизацией стекла в процессе термообработки (Basaran and Capoglu, 2021). Они содержат одну или несколько

кристаллических фаз и в большинстве случаев остаточную стеклообразную фазу. В идеале для клинического использования для оптимизации механических свойств желателно отлить стекло с последующей контролируемой кристаллизацией определённых фаз (Kanchanarat et al., 2008). Кроме указанных требований, очень важную роль играет биоактивность или остеокондуктивность, которая представляет собой биологическую способность материала усиливать пролиферацию клеток и, следовательно, поддерживать рост костной ткани на их поверхности после имплантации в сформировавшуюся кость (Miller, 2001; Vyas et al., 2020, 2022). Очень ограниченный набор материалов обеспечивает все эти свойства вместе. Они, как правило, имеют одно из ограничений, таких как отсутствие биологической активности, отсутствие прочности или биосовместимости в долгосрочной перспективе, или комбинацию ограничений.

Гидроксиапатит (НА) является одним из наиболее популярных остеокондуктивных заменителей кости (Bandyopadhyay-Ghosh et al., 2007), однако ему трудно придавать форму и у него плохие механические свойства, поэтому он используется в основном в качестве наполнителя для композитных каркасов или как покрытие для протезов (Vyas et al., 2020). Апатит-волластонитовая стеклокерамика ((A/W; Kokubo et al. 1993)) с некоторым успехом использовалась в коммерческих целях в несущих конструкциях, поскольку может образовывать гидроксилapatитовый слой на своей поверхности при использовании в жидкой среде организма (Pekkan et al., 2016), создавая тем самым химическую целостность с костной тканью (Kamitakahara et al., 2006; Melo et al., 2020; Kord et al., 2009). Апатит-муллитовая (А-М) стеклокерамика обладает высокой механической прочностью, удобна для литья и объемного зарождения, однако высокая концентрация Al_2O_3 в её составе может потенциально подавлять биологическую активность, при этом стеклокерамические системы с CaO, P_2O_5 и F в качестве обязательных компонентов после длительных испытаний были коммерциализированы как биоактивные материалы под различными торговыми марками. (Mollazadeh et al., 2013; Salama et al., 2006; Salinas et al., 2000; Brauer et al., 2009; 2012; Chen et al., 2014; Dimitriadis et al., 2020; 2021; Jones, 2015; van der Stok et al., 2011; Mucalo, 2015; Thompson et al., 2019). Эта стеклокерамика может образовывать межфазное соединение и интеграцию между имплантатом и биологическими тканями за счет образования на их поверхности биоактивного костноподобного апатитового слоя. Стеклокерамику, полученную из стеклокомпозитов на основе слюды с добавлением фтора, можно резать, сверлить и превращать в сложные формы с помощью режущих инструментов, а ее поведенческие свойства исследовались и сравнивались несколькими авторами (Ghasemzadeh and Nemati, 2012; Henry and Hill, 2004; Hoda and Beall, 1982; Uno et al., 1991; Rashwan et al., 2019; Salman et al., 2017; Mukherjee and Das, 2014; Casasola et al., 2016; Henry and Hill, 2003; Denry et al., 1999; Griggs и Anusavice, 1996). Исследования С. Бандиопадхай-Гоша и соавторов (Bandyopadhyay-Ghosh et al., 2005; 2007; 2010) показали, что

идеальная остеокондуктивная биостеклокерамика не должна содержать Al_2O_3 и должна иметь способность образовывать сложные формы и объемное зародышеобразование, к чему относятся стеклокерамические материалы, содержащие цепочечные силикаты с игольчатой микроструктурой и высокими показателями прочности и ударной вязкости (Hamedani, 2013).

Одним из потенциальных стеклокерамических материалов является канасит и минералы канаситовой группы (Miller, 2001), на основе которых стеклокерамика была впервые создана в начале 1980-х годов (Cheng, 2012). Первые составы стеклокерамики из фторканасита были биоинертны или даже вызывали воспаление (Bandyopadhyay-Ghosh et al., 2010), а стехиометрическая фторканаситовая стеклокерамика показала плохие механические свойства (Kanchanarat et al., 2008). Позднее была разработана модифицированная фторканаситовая стеклокерамика (El Meliegy and van Noort, 2012; Kanchanarat, 2005) с измененным молярным соотношением компонентов (Bandyopadhyay-Ghosh et al., 2010) для придания ей биоактивности (Takav et al., 2018; Omar et al., 2009), а также был предложен вариант на основе дисиликата лития (Kraipok, 2021). Склонность стекол к кристаллизации возрастает по мере снижения содержания фторканасита и увеличения доли дисиликата лития (Abo-Masallam and Mahdy, 2019), при этом основными кристаллическими фазами являются фторканасит/франкаменит-А и дисиликат лития. Фторканаситовая стеклокерамика обладает лучшими механическими свойствами по сравнению с коммерческой стеклокерамикой на основе дисиликата лития (Takav et al., 2018), при этом ее повышенная растворимость (Bakel et al., 2001) была преодолена усовершенствованием процесса производства (Pollington and van Noort, 2012). Стекло, прошедшее термообработку при 800 °С, было сочтено наиболее подходящим для дальнейших исследований (Hamzawy, 2014; Casasola et al., 2020) и потенциального клинического применения (Kanchanarat et al., 2008), поскольку при этой температуре формируется смесь кристаллов CaF_2 и фторapatита, а при более высоких температурах преобладают фторканасит и франкаменит. Они были идентифицированы как основные кристаллические фазы, имеющие взаимопроникающую особую микроструктуру (Miller, 2004; Li et al., 2011), при этом преимущественно франкаменит гомогенно зарождается по всему стеклу при относительно низких температурах (Kanchanarat, 2005). Модифицированная фторканаситовая стеклокерамика обладает хорошей литейной способностью и отличной реакцией клеток *in vitro* (Bandyopadhyay-Ghosh et al., 2005; 2007), что говорит о ее большом потенциале для задач восстановления костной ткани, в связи с чем в последние годы возобновился интерес к разработке микро/наночастиц нанофторканасита для потенциального применения в качестве армирующих материалов (Kumawat et al., 2019, 2020).

Существует довольно большое количество исследований, посвященных индивидуальной разработке либо биоактивной, либо обрабатываемой стеклокерамики, однако ограниченное число работ подтверждает наличие обеих этих характеристик. Ранее была разработана

стеклокерамика на основе системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--CaF}_2\text{--K}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3$ (Saadaldin et al., 2013), содержащая кристаллы мизерита и демонстрирующая как обрабатываемость, так и биосовместимость. Установлено, что добавки CeO_2 и Al_2O_3 необходимы для кристаллизации мизерита (Hamedani, 2013), а Y, Ti, P и Nb – для стабилизации (Pinckney et al., 1999), тогда как P_2O_5 препятствует этому в пользу образования фторапатита, при этом увеличение Mg в составе стеклокерамики приводит к двойной микроструктуре из вкраплений пластинок слюды и кристаллов К-фторрихтерита. Мизеритовая стеклокерамика, полученная с помощью золь-гель метода и содержащая менее 3 мас.% La_2O_3 , является многообещающим биоматериалом для применения в зубных имплантатах благодаря своим биологическим, механическим и оптическим свойствам (Saadaldin et al., 2013), при этом увеличение Mg в составе приводит к двойной микроструктуре из вкраплений пластинок слюды и кристаллов К-фторрихтерита (Denry and Holloway, 2002). Мизеритовая стеклокерамика может быть синтезирована при термообработке при 1000 °C в течение 4 ч (Muhammed, 2015; 2018), причем размер частиц, время спекания и скорость охлаждения оказывают значительное влияние на ее образование. Помимо медицинских целей, декоративные материалы из стеклокерамики, особенно разноокрашенные, находят все более широкое применение, однако по-прежнему недостаточно исследований этого материала.

В последнее время и минералу агреллиту уделяется большое внимание, но уже как люминесцентному материалу, и он всё более широко изучается. Было обнаружено, что материалы на основе агреллита, легированные определенным количеством редкоземельных ионов, могут быть эффективными излучателями белого света (Czaja and Lisiecki, 2019). Соединение на основе структуры агреллита, легированного европием – это люминофор, сочетающий в себе как Eu^{2+} , так и Eu^{3+} для белой люминесценции (Kaneva et al., 2020c; Deng et al., 2021). Интересным фактом является то, что агреллит также применяется в разработках в области зоотехнологий и ветеринарии при подготовке биологически активных добавок (Орлов и Савинков, 2020).

В целом, кристаллические соединения с трубчатыми и гибридными структурными мотивами, обладая некоторыми кристаллохимическими и оптическими особенностями, могут иметь перспективы для применения в фотоэлектрических устройствах, оптических сенсорах и других областях, что открывает перспективы для разработки новых материалов в солнечных батареях и светодиодах.

Для количественной структурной оценки в случае микропористых минералов и цеолитов использовалось значение плотности каркаса (F), в то время как для силикатов с кольцевыми, трубчатыми, гибридными анион-радикалами целесообразно использовать подход, разработанный С.В. Кривовичевым, позволяющий на основе теории информации оценивать сложность структур (“structural complexity”) (Krivovichev, 2012, 2013b, 2017b, 2024; Кривовичев,

2022; Krivovichev et al., 2022), и который уже успешно применялся разработчиком и его коллегами, например, для описания структур В-содержащих минералов (Grew et al., 2016 и др.), S-содержащих минералов (Krivovichev et al., 2023), цеолитов (Krivovichev, 2013a), фосфатов и арсенатов (Krivovichev, 2017a; Krivovichev et al., 2016, Kolitsch et al. 2020), сульфатов (Plášil et al., 2017; Majzlan et al. 2018), минералов группы перовскита (Zaitsev et al., 2017; Krivovichev, 2024), полиморфных модификаций полевого шпата (Zolotarev et al., 2019; Krivovichev, 2020) и др.

Сложность кристаллических структур может рассматриваться в качестве одного из факторов, контролирующих редкость (встречаемость) и стабильность минералов щелочных пород. Расчет количественной оценки сложности ассоциирующих минералов может поспособствовать решению ряда вопросов, таких как: связь сложности минеральных фаз с процессами кристаллизации, накоплении кристаллоструктурной информации при изменении условий образования, полиморфных переходах, смене парагенетических ассоциаций (например, Kaneva and Radomska, 2018) и др.

1.6. Особенности и области применения высокотемпературной кристаллохимии силикатов щелочных пород

Для понимания эффективности применения материалов важно знать пределы их стабильности. Один из подходов в сравнении минералов заключается в исследовании различий в термическом поведении на первый взгляд схожих материалов, чтобы определить, в чем могут заключаться их различия. Исследование термического поведения используется для определения некоторых аспектов структуры; например, упорядочение катионов или вакансий может различаться у разных образцов даже одного и того же вида (Brigatti and Guggenheim, 2002). Две или более топологически идентичные структуры при разных температурах или давлениях могут незначительно отличаться параметрами элементарной ячейки и положениями атомов (Hazen et al., 2000). Дифракционные эксперименты при высокой температуре позволяют с изменением температуры измерить степень изменения параметров элементарной ячейки образца, а также его объема и, соответственно, плотности (Angel, 2000).

Каркасные структуры охватывают широкий спектр природных и искусственных соединений, имеющих значение в геологии, химии твердого тела, физике конденсированного состояния и материаловедении (Ross, 2001), поэтому в последнее время получают множество новых данных о поведении структур каркасов при высокой температуре также и по той причине, что они имеют в своей структуре относительно жесткие полиэдрические единицы, а силы, действующие внутри этих единиц, гораздо сильнее сил, действующих между ними. Р. Хэйзен и Л. Фингер (Hazen and Finger, 1982) разработали полиэдрический подход для описания изменений

кристаллических структур при высокой температуре и переменном составе. Они характеризовали термическое расширение и сжатие посредством поведения полиэдрических компонентов структуры, в результате чего обнаружили, например, что объемный модуль фазы в значительной степени зависит от объемных модулей отдельных полиэдров, из которых состоит структура, и способа, которым эти полиэдры соединены между собой. В каркасных структурах, которые в основном имеют связанные с углами полиэдрические единицы, изменения объема могут быть вызваны вращением этих структурных единиц, без изменения длин связей катион–анион внутри этих «жестких» полиэдров. Гораздо сложнее исказить отдельный тетраэдр, например, чем позволить двум тетраэдрам, связанным общей вершиной, отклониться друг относительно друга. Поэтому термическое сжатие структур со связанными углами полиэдрами можно рассматривать в первую очередь как гибкое искажение связей катион–анион–катион или сжатие связей анион–анион, а не просто сжатие связей катион–анион. Эта теория была в дальнейшем разработана посредством модели жестких блоков (например, Dove et al., 1995; Hammonds et al., 1996; Dove, 1997). Центральной идеей этой модели является то, что на ИК-спектрах могут существовать колебательные моды, соответствующие статическим деформациям структуры, включающим наклоны жестких полиэдров, без искажений самих полиэдров.

Открытая структура микропористых материалов, содержащая переменное количество дополнительных катионов и молекул воды, очень чувствительна к изменениям температуры (Bish and Carey, 2001). При изменении условий окружающей среды происходят несколько сопряженных изменений в структуре и содержании воды. Структурные изменения включают модификации размера и геометрии элементарной ячейки, перемещение дополнительных катионов, а также статистическое искажение тетраэдрического каркаса. А. Альберти и М. Веццалини (Alberti and Vezzalini, 1984) разделили эффекты объемных и структурных изменений при термической дегидратации на три категории: (1) обратимая дегидратация, в некоторых случаях, сопровождаемая перестройкой межслоевых катионов и остаточных молекул воды, практически без изменений каркаса или объема элементарной ячейки; (2) полная или почти полная обратимая дегидратация, сопровождающаяся значительным искажением каркаса и существенным уменьшением объема элементарной ячейки; и (3) обратимая дегидратация при низкой температуре, обычно сопровождающаяся крупными изменениями в структуре, обычно сопровождающаяся большими изменениями в каркасе структуры, за которой следуют необратимые изменения из-за разрыва Т–О–Т связей перед полной дегидратацией. Термическое поведение определяется сложным взаимодействием между каркасом, катионами и молекулами воды, находящимися в системе каналов. Концептуально полезно разделить эти эффекты на (1) изменения в каркасе, включая изменения в элементарной ячейке, структурный коллапс и разрушение структуры; (2) взаимодействия и движение катионов и H_2O внутри системы каналов;

(3) поведение при дегидратации (Bish and Carey, 2001; Alberti and Vezzalini, 1984). Первые два эффекта традиционно изучаются методами рентгеновской или нейтронной дифракции, а третий - термическим анализом.

Боросиликаты структурно близки к алюмосиликатам. Общей особенностью является замещение части позиций Si^{4+} в тетраэдрах трехвалентными центральными атомами. Однако в алюмосиликатах кремний замещается атомами большего размера, а в боросиликатах – меньшего (по Shannon (1976): $R^{[4]}\text{Si}^{4+} = 0.26 \text{ \AA}$, $R^{[4]}\text{Al}^{3+} = 0.39 \text{ \AA}$, $R^{[4]}\text{B}^{3+} = 0.11 \text{ \AA}$). Конденсация структурных единиц боросиликатов происходит по аналогии с конденсацией силикатов, и в большинстве структур боро- и кремнекислородные тетраэдры соединяются через свои вершины, образуя каркас (Кржижановская и др., 2014), при этом атомы бора могут иметь треугольную и тетраэдрическую координацию. При соотношении $\text{B}:\text{Si} \leq 1$ атомы В и Si имеют тетраэдрическую координацию, треугольная координация в большинстве боросиликатов (за исключением группы турмалинов) существует примерно при соотношении $\text{B}:\text{Si} \geq 1$, при этом совместно при $\text{B}:\text{Si} > 1$ могут встречаться атомы бора и в тетраэдрическом окружении.

Структурная химия В и Si, связанных с кислородом, очень похожа. Группы BO_3 , BO_4 и SiO_4 имеют заметную тенденцию к полимеризации в твердом состоянии, и именно этот аспект их поведения приводит к структурной сложности обеих групп (Hawthorne et al., 1996). Исследование термического поведения боросиликатов изучаемых щелочных пород имеет важное значение, поскольку анализирование различий в их кристаллических структурах и характера термоупругости позволяет лучше понять фундаментальные свойства этих материалов. Особое внимание уделяется процессам упорядочения и разупорядочения структурных позиций, так как они влияют на электронные и оптические свойства боросиликатов. Исследование анизотропии и изотропии процессов расширения и сжатия структур помогает оптимизировать их механические свойства и применение в технических областях. В целом, глубокое понимание термического поведения боросиликатных структур способствует развитию новых функциональных материалов и улучшению производственных процессов. В этой связи помимо комплексного изучения температурного поведения природных и синтетических соединений, важно проводить последующую более полную характеристику редких минералов, дополняющую структурные данные измерениями физических свойств (см Aksenov, 2023).

Особые свойства боросиликатов определяют их ценность для использования в качестве оптических материалов. В частности, боросодержащие соединения, активированные ионами редкоземельных элементов, являются эффективными преобразователями высокоэнергетического излучения в видимый свет (Karthikeyani et al., 2020). Широкая область составов стеклообразования и легко управляемые физические и химические свойства сделали боросиликатные стекла незаменимыми в различных областях применения: от бытовой и

лабораторной посуды до ионных проводников и биомедицинских имплантатов для костной пластики и тканевой инженерии (Brow and Schmitt, 2009; Rahaman et al., 2011; Lv et al., 2022). Соединения стиллуэллитового типа активно синтезируются, изучаются и применяются в разных областях материаловедения в качестве стеклокерамики с сегнетоэлектрическими свойствами (например, Sigaev et al., 1995; Shi et al., 1997; Lotarev et al., 2019; Krzhizhanovskaya et al., 2023) и люминофоров (Juwhari and White, 2010). Отмечается потенциал использования разновидности полевого шпата ридмерджерита в качестве оптических компонентов в терагерцевой спектроскопии (Tostanoski et al., 2023). Уникальные особенности химического состава и кристаллической структуры полевых шпатов, а также множество отличительных свойств, делают эту группу минералов широко применимыми в качестве сырья для керамической промышленности. Более того, многочисленные работы демонстрируют, что специально разработанная керамика на основе полевых шпатов обладает большим потенциалом для использования в таких областях, как производство керамической плитки, диэлектриков или люминофоров. В статье В. Фуэртеса и соавт. (Fuertes et al., 2022) представлен обзор их диэлектрических, механических, оптических и тепловых свойств. Наконец, исходя из полученных в результате исследования Р.Ю. Шендрика и соавторов данных (Шендрик и др., 2023d; Канева и др., 2023с), можно сделать вывод о перспективности использования ридмерджерита и стиллуэллита-(Ce), содержащих примесные ионы Bi^{3+} , и составов на их основе в качестве перспективных люминофоров белого света и рентгеновских люминофоров.

Поведение редких слоистых силикатов при высоких температурах – плохо изученная тема из-за отсутствия структурных данных. Как было показано ранее (Yang and Prewitt, 2000), наиболее заметным эффектом при повышении температуры является возникновение искажения связей между SiO_4 -тетраэдрами и M-полиэдрами, вследствие разного поведения связей Si–O и M–O. Различные структуры предпринимают различные способы корректировки, чтобы минимизировать это искажение. Поэтому можно ожидать, что при достаточно высоких температурах корректировки, которые осуществляет структура, уже не смогут обеспечивать смягчение искажений, вызванных дифференциальным расширением или сжатием связей Si–O и M–O, и как результат произойдет фазовый переход. Другими словами, дифференциальное расширение или сжатие связей Si–O и M–O при высоких температурах можно рассматривать как основную силу, приводящую к фазовым переходам, хотя конкретные механизмы могут отличаться от структуры к структуре. Существует множество факторов, которые контролируют структурное поведение цепочечных и слоистых силикатов при высоких температурах (Yang and Prewitt, 2000). С кристаллохимической точки зрения, наиболее важным фактором, возможно, является прочность связи катион–кислород: длины прочных связей Si–O практически не изменяются с повышением температуры, в то время как более слабые связи K(Na/Ca)–O

изменяются существенно. Структурно прочно связанные тетраэдры SiO_4 выступают в качестве жестких блоков при высоких температурах, поэтому основное термическое расширение или сжатие структур достигается в основном за счет изменения конфигураций слабо связанных полиэдров M ($M = \text{K}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Mg}$, и т.д.), совместно с поворотом тетраэдров SiO_4 относительно друг друга. Такие изменения могут происходить только в структурах, в которых имеется достаточное количество степеней свободы внутри структуры для плавного сжатия полиэдров, центрированных более крупными катионами, независимо или полужависимо от непрерывных изменений в сжатии кремнекислородных тетраэдров.

Инфракрасная спектроскопия может предоставить информацию о деталях и динамике атомной структуры и химическом составе минеральных фаз, которую не всегда удается получить с помощью других аналитических методов. Изменения в количестве или положении ИК-полос поглощения в основном анализируются с точки зрения структурных изменений. Надежным подходом для определения происхождения конкретных полос ИК поглощения является сочетание теоретических соображений с эмпирическими исследованиями фаз, имеющих одну и ту же структуру, но отличающихся по составу (Beran, 2002). Колебания можно приближенно разделить на область колебаний гидроксильных групп и область колебаний структурного каркаса, включающую колебания тетраэдров $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4$, октаэдрически координированных катионов и высококоординированных межслоевых катионов. Это деление полностью справедливо для высокоэнергетических валентных колебаний групп OH , которые наблюдаются в области $3750\text{--}3550\text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения в области $1200\text{--}700\text{ см}^{-1}$ обусловлены в основном валентными колебаниями $\text{Si}\text{--}\text{O}$ и слабо зависят от других колебаний кристаллической структуры. Деформационные колебания $\text{Si}\text{--}\text{O}$ в области $600\text{--}300\text{ см}^{-1}$ обычно связаны с валентными и деформационными колебаниями полиэдрически координированных катионов, имеющих схожий спектральный диапазон. Колебания межслоевых катионов сосредоточены в диапазоне $400\text{--}50\text{ см}^{-1}$. Водородная связь $\text{O}\text{--}\text{H}\cdots\text{O}$ характеризуется расстоянием между донорными и акцепторными атомами кислорода. Расстояние, меньшее 2.5 \AA , считается очень прочной связью, расстояние между 2.5 и 2.7 \AA определяет сильную связь, а дистанция более 2.7 \AA характеризует слабую водородную связь. Главная информация о системах водородных связей заключается в положении полосы валентных колебаний групп OH (Hadzi and Bratos, 1976). Полосы выше 3200 см^{-1} указывают на слабые водородные связи, сильные связи проявляются широкими полосами поглощения в диапазоне $3200\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, и очень прочные водородные связи дают очень широкие полосы ниже 1600 см^{-1} . Ширина полосы поглощения возрастает на несколько порядков при переходе от слабых к очень прочным связям. Верхний предел энергии полосы поглощения OH в минералах обычно наблюдается при 3750 см^{-1} (Beran и Libowitzky, 1999). Диаграммы корреляции

частот валентных колебаний ОН с расстояниями О-Н...О представлены в работах А. Новака (Novak, 1974) и Е. Либовицки (Libowitzky, 1999).

Отклик кристаллических структур на изменения температуры является очень важным аспектом их поведения и имеет отношение к таким вопросам, как их промышленное применение и идентификация минералов (Bish and Carey, 2001). Детальные исследования структурных изменений, сопутствующих процессам гидратации/дегидратации, позволяют оценить напряжения, вызванные изменениями в окружающих условиях, которые в конечном итоге приводят к структурным изменениям или разрушению.

1.7. Экспериментальные исследования редких силикатных минералов из щелочных комплексов

1) Исследования химического состава минералов методом электронно-зондового микроанализа проводились с использованием спектрометров с волновой дисперсией (режим WDS); для преобразования полученных данных в массовые проценты оксидов (мас.%) применялся метод коррекции Phi-Rho-Z (Pouchou and Pichoir, 1991) или ZAF (Yang et al., 2018). Условия проведения анализа для каждого из образцов минералов описаны ниже в соответствующих разделах. Исследования проводились на монокристаллах минералов, отобранных с помощью стереомикроскопа Micromed MC-2-ZOOM вар. 2KP. Определение химического состава методом сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа проводились на зернах минералов, залитых эпоксидной смолой, отполированных и покрытых углеродом или полированных пластинках пород (аншлифах), содержащих исследуемый минерал.

Инфракрасные спектры порошковых образцов минералов в таблетке KBr были получены в диапазоне длин волн от 4000 до 400 см⁻¹. Во избежание влияния воды, адсорбированной KBr, все спектры поглощения измерялись относительно чистого KBr, предварительно прогретого при той же температуре. Процедура измерения проводилась следующим образом: 1) смесь образца минерала и предварительно высушенного порошка KBr прессовали в прозрачную таблетку; 2) измеряли спектр ИК-поглощения относительно высушенной прозрачной таблетки KBr; (3) затем смесь нагревали до определенной температуры и выдерживали при этой температуре в течение 3 минут; (4) аналогичные операции были выполнены для чистого высушенного порошка KBr; (5) затем смесь и чистый порошок KBr охлаждали до комнатной температуры; (6) снова измерялись спектры ИК-поглощения.

Неполяризованные ИК-спектры для монокристаллов были получены в диапазоне от 4000 до 400 см⁻¹ в режиме пропускания путем накопления 400 сканирований с номинальным разрешением 4 см⁻¹

Спектры комбинационного рассеяния случайно ориентированных зерен минералов были получены при комнатной температуре в диапазоне длин волн от 4000 до 20 см⁻¹. Спектры регистрировались на дифракционной решетке 1800 шт/мм со спектральным разрешением 3 см⁻¹. Выходная мощность лазерного луча составляла 15 мВт. Диаметр фокального пятна на образце составлял 5–10 мкм.

Мёссбауэровские спектры измерялись на пропускание ⁵⁷Fe при комнатной температуре на порошковых образцах минералов массой ~20 мг. Использовали источник ⁵⁷Co(Rh) и преобразователь в режиме постоянного ускорения в доплеровском диапазоне скоростей ±4 мм с⁻¹. Данные были получены по 512 каналам, а затем свернуты до 256 каналов, чтобы удалить геометрические эффекты и обеспечить плоский фон. Калибровка по энергии проводилась по тонкой фольге металлического α-Fe при комнатной температуре. Изомерные сдвиги (IS) выражены относительно α-Fe. Процедуры, использующие алгоритм Левемберга-Марквардта, применялись для подбора спектров.

2) Стратегия сбора дифракционных данных на монокристалльном дифрактометре с использованием монохроматизированного MoKα-излучения была оптимизирована с помощью программы COSMO в пакете APEX2 (Bruker, 2014). Условия съемки: 50 кВ и 30 мА (Bruker APEX II), 1 мА (Bruker D8 Venture), расстояние кристалл-детектор – 40 мм, полная или половина сферы Эвальда (±h, ±k, ±l) до θ_{max} ~ 42° регистрировалась комбинацией нескольких наборов вращения по ω и φ, с шириной сканирования 0.25–0.5° и временем экспозиции от 4 до 10-50 с на фрейм. Обработка данных проводилась с помощью программы CrysAlisPro (CrysAlisPro, 2018) или пакета SAINT для извлечения интенсивностей отражений и для коррекции эффекта поляризации Лоренца (Bruker, 2007) и программного обеспечения SADABS для полуэмпирической коррекции поглощения (Sheldrick, 2003b; Bruker, 2009), а XPREP – для определения пространственной группы и расчета статистики интенсивности. Программа CELL_NOW (Sheldrick, 2003a) идентифицировала двойникование и параметры разворота доменов друг относительно друга, программное обеспечение TWINABS вводило полуэмпирическую поправку на поглощение для сдвойникованных образцов (Sheldrick, 2008). Затем уточнение структуры выполнялось в программе CRYSTALS (Betteridge et al., 2003).

Для уточненных кристаллических структур проводился статистический анализ структурных данных посредством расчета характеристик координационных полиэдров.

Сумма валентных усилий (BVS) рассчитывалась как $\sum S_{ij} = \sum j \exp[(R_0 - R_{ij})/B]$, где R_{ij} – длина связи, представляющая собой расстояние между ионами i и j , S_{ij} – валентные усилия, а R_0

и B – справочные параметры валентных усилий (Brown and Altermatt, 1985; Brown, 1981, 2002). Значения R_0 и B для ионных пар с участием кислорода были взяты в работе Ганье и Хоторна (Gagnè and Hawthorne, 2015), тогда как для расчета S_{ij} для связей катион–фтор использовались R_0 и B , приведенные в работе Бриз и О’Кифа (Breese and O’Keeffe, 1991).

Эффективное координационное число (ECoN) было рассчитано с использованием программы VESTA 3.4.4 (Momma and Izumi, 2011), в которой ECoN определяется как $\sum i_{oi}$. ω_i называется «весом» i -й связи и определяется как $\omega_i = \exp[1 - (l_i / l_{av})^6]$, где l_i — длина связи, а l_{av} – средневзвешенная длина связи (подробнее об ECoN: Hoppe, 1979; Hoppe et al., 1989; Nespolo et al., 1999; Gheorghe, 2022 и др).

Координационные числа (КЧ, CN) полиэдров были получены на основании определения ECoN, а также с учетом предложения Я. Д. Брауна (Brown, 2006) рассматривать только связи, которые вносят относительно значительный вклад (> 0.05 в.е.) в сумму валентных усилий (BVS) центрального катиона.

Объем координационного полиэдра (V_p) представляет собой сумму объемов составляющих его тетраэдров с тремя вершинами в лигандах и четвертой – в центре объема многогранника. Центром объема является точка, координаты которой – простые среднеарифметические координаты всех лигандов, три из которых лежат на одной грани координационного полиэдра. Центроид многогранника – это точка с наименьшим отклонением расстояний до вершин многогранника (Balić-Žunić and Makovicky, 1996).

С введением этих понятий для дальнейшего анализа рассчитываются следующие параметры:

Среднее расстояние от центра объема до лигандов (r_v);

Расстояние от центрального атома до центра объема (Δ_v);

Среднее расстояние от центроида до лигандов (r_s);

Расстояние от центрального атома до центроида (Δ);

Объем сферы, описанной вокруг позиций лигандов (V_s);

Объемный эксцентриситет, рассчитываемый как $ECC_v = 1 - [(r_s - \Delta) / r_s]^3$;

Объемная сферичность, рассчитываемая как $SPH_v = 1 - 3\sigma_{r_s} / r_s$, где σ_{r_s} — стандартное отклонение расстояний от лигандов до центроида.

Эксцентриситет — числовая характеристика конического сечения, указывающая на степень его отклонения от окружности. Окружность имеет нулевой эксцентриситет, эллипсы имеют эксцентриситет меньше 1. Сферичность – это мера того, насколько сферической является сфера. Для несферических объектов её значение меньше 1.

Компьютерная программа IVTON рассчитывает эти параметры (Balić-Žunić and Vicković, 1996).

Для лучшего понимания взаимосвязей искажений полиэдров необходимо их количественное описание. Используемые параметры искажения следующие:

Искажение объема (v) (Makovicky and Balić-Žunić, 1998) вычисляется относительно идеального полиэдра с тем же координационным числом, вписанного внутрь сферы радиусом r_s . $v = (V_i - V_p)/V_i$, где V_i — объем идеального полиэдра, а V_p — объем координационного полиэдра. Расчет выполняется в программе IVTON (Balić-Žunić and Vicković, 1996).

Искажение длин связей (bond length distortion) рассчитывается как $BLD = 100/n \cdot \sum_{i=1}^n |(M-O)_i - \langle M-O \rangle| / \langle M-O \rangle (\%)$, где n — число связей, $(M-O)$ — расстояние от центрального катиона до кислорода (Renner and Lehmann, 1986);

Искажение длин ребер (edge length distortion) вычисляется как $ELD = 100/n \sum_{i=1}^n |(O-O)_i - \langle O-O \rangle| / \langle O-O \rangle (\%)$, где n — число связей, $(O-O)$ — длина ребра кислород–кислород (или, в нашем случае, кислород–фтор и фтор–фтор) (Renner and Lehmann, 1986);

Искажение углов тетраэдра (tetrahedral angle variance) рассчитывается как $TAV = \sum_{i=1}^6 (\theta_i - 109.47)^2 / 5$, где θ — индивидуальный валентный угол (Robinson et al., 1971);

Квадратичное удлинение тетраэдра (tetrahedral quadratic elongation) вычисляется как $TQE = \sum_{i=1}^4 (l_i/l_0)^2 / 4$, где l_0 — расстояние от центра до вершины неискаженного тетраэдра, объем которого равен объему искаженного тетраэдра с длиной связи l_i (Robinson et al., 1971);

Искажение углов октаэдра (octahedral angle variance) рассчитывается как $OAV = \sum_{i=1}^{12} (\theta_i - 90)^2 / 11$, где θ — индивидуальный валентный угол (Robinson et al., 1971);

Квадратичное удлинение октаэдров (octahedral quadratic elongation) вычисляется как $OQE = \sum_{i=1}^6 (l_i/l_0)^2 / 6$, где l_0 — расстояние от центра до вершины неискаженного октаэдра, объем которого равен объему искаженного октаэдра с длиной связи l_i (Robinson et al., 1971).

Как было отмечено Д. Гриффеном и П. Риббе (Griffen and Ribbe, 1979), существуют два способа искажения полиэдров (то есть их отклонение от геометрии голосимметрии): (1) центральный катион может смещаться из центральной позиции [искажение длин связей – BLD]; (2) анионы могут смещаться с идеальных позиций [искажение длин ребер – ELD] (Hawthorne and Huminicki, 2002). Искажение длин связей и длин ребер (BLD и ELD) являются мерой искажения длин отдельных связей и ребер, т. е. большое значение указывает на рассредоточение значений длин связей, а низкое указывает на то, что значения длин связей тесно сгруппированы вокруг среднего значения. Значение BLD равно нулю возникает только при значении ELD равно нулю; предполагая, что ELD также является мерой вариации угла O–T–O (T – тетраэдрически координированный катион), это соответствует идее о том, что изменение гибридизации орбитали (связанное с изменением углов O–T–O) должно сопровождать изменение длины связи (Hawthorne et al., 2000). Большие диапазоны значений BLD связаны с малыми диапазонами значений ELD, и

наоборот. Вариация среднего значения ELD очень сильно коррелирует с общим средним значением длины ребра тетраэдра.

Искажение углов полиэдров (TAV и OAV) равна 0 для правильного полиэдра, > 0 для искаженного. Квадратичное удлинение (TQE и OQE) безразмерно и равно 1 для правильного полиэдра, тогда как для искаженного > 1.

Мера деформации кристаллической структуры также выражается в глобальном индексе нестабильности (ГИ), определяемом по работе (Salinas-Sanchez et al., 1992). $ГИ = 100\% \cdot \left(\sum_j S_{ij} - V_i \right)^{1/2}$, где S_{ij} – экспериментальное значение валентности усилий связи между катионом i и анионом j , а V_i – валентность катиона. Значения ГИ <20% предполагают, что деформация отсутствует или присутствует в разумных пределах, в то время как значения >20% указывают на то, что структура настолько напряжена, что становится нестабильной (Brown, 2006).

Образцы для проведения порошкового рентгенодифракционного анализа готовили набивкой и выравниваем порошка в специальной кювете. Дифрактограммы были получены в диапазоне дифракционных углов 2θ от 3° до 120° . Размер шага 2θ составлял $0.01-0.02^\circ$, время экспозиции 1–4 с на шаг. Дифрактограммы анализировались с использованием пакета программ EVA V4.2.1 (Bruker, 2008a). Для установления особенностей порошковых дифрактограмм и сравнения их с ранее полученными использовалась база данных Powder Diffraction File (PDF-2, Release 2007), поддерживаемая и обновляемая Международным центром дифракционных данных (ICCD, 2007; Faber and Fawcett, 2002). Параметры элементарной ячейки исследуемых образцов уточнялись методом Ритвельда с использованием программы TOPAS 4.2 (Bruker, 2008b, Coelho, 2018). Для описания формы линий пиков использовалась функция Pseudo-Voigt. Для фона использовалась трехпараметрическая полиномиальная функция 2-го порядка. К рассчитываемым дифрактограммам применялись поправки Лоренца на поляризацию, поглощение и смещение образца.

3) После сбора порошковых рентгенодифракционных данных при комнатной температуре измерения при повышении температуры до 750°C проводились *in situ* на том же порошке, нанесенном на подложку PtRh, при следующих параметрах: дискретный шаг при нагревании – 50°C , дискретный шаг при охлаждении – $50-100^\circ\text{C}$. Скорость нагрева и охлаждения составляла $50^\circ\text{C}/\text{мин}$, а время уравнивания – 1 мин. Программа TEV (Langreiter and Kahlenberg, 2015) использовалась для определения коэффициентов тензора теплового расширения и ориентации главных осей тензора теплового расширения относительно кристаллографических осей.

Для получения ИК-спектров минералов при высоких температурах порошок минерала в обезвоженной таблетке KBr (600 °С, 30 мин) нагревали *ex situ* в диапазоне температур 25–530 °С с заданными интервалами (25 или 50 °С).

Для исследования высокотемпературного поведения минералов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) образец нагревали от 45 до 1500 °С со скоростью 5 °С/мин. Качественный и количественный состав газообразного продукта термоллиза контролировали с помощью квадрупольного масс-спектрометра 403 С Aelos. Энергия электронного воздействия 70 эВ.

Глава 2. Сравнительная кристаллохимия цирконо- и титаносиликатов с гетерополиэдрическим каркасом и микропористых каркасных алюмосиликатов

2.1. Кристаллохимические особенности власовита из Бурпалинского массива

В отличие от обычных цеолитов, являющихся алюмосиликатами, каркасы микропористых минералов с переходными элементами построены как на основе тетраэдрических фрагментов, так и с участием «сильных» катионов (Ti, Nb, Zr, Ta, Sn, W, Fe, Mn, Zn и др.) с шестерной или пятерной координацией (Чуканов и др., 2004). Власовит, $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{Si}_4\text{O}_{11})$, принадлежит структурно-химической группе щелочных цирконосиликатов, характеризующихся наличием в структуре трехмерного смешанного каркаса. Минерал назван в честь русского минералога и геохимика Кузьмы Алексеевича Власова (1905–1964), основателя Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (г. Москва), который занимался изучением Ловозерского массива на Кольском полуострове, Россия. Минерал обычно встречается в виде зерен неправильной формы и агрегатов, но иногда образует прозрачные бесцветные или коричневатые кристаллы.

В 1961 году Р.П. Тихоненкова и М.Е. Казакова (1961) впервые описали власовит как новый минерал из альбитизированных эвдиалит-микроклиновых фенитов и пегматоидных нефелиновых сиенитов экзоконтактной зоны Ловозерского массива.

Кристаллическая структура власовита впервые была определена с использованием кристалла из массива Ловозеро (Воронков и Пятенко, 1961; Воронков и др., 1974). Установлено, что власовит Ловозерского массива является моноклинным – кристаллизуется в пространственной группе $C2/c$ (власовит-1М). В 1967 году С. Флит и Дж. Канн (Fleet and Cann, 1967) обнаружили кристаллы власовита в качестве акцессорного минерала на острове Вознесения (Ascension Island) в Атлантическом океане. Данная фаза оказалась триклинной с пространственной группой $P\bar{1}$ (власовит-1А). Также было отмечено, что он переходит в моноклинный после нагревания до 29 °С. Однако довольно высокие величины R факторов при уточнении структуры (более 10%), указанные в работе, наводят на мысль о том, что структура была смоделирована не совсем точно. В работе А.А. Воронкова с соавторами (Воронков и др., 1974) отмечены высокие показатели параметров теплового смещения для натрия в позиции Na(2), при этом переход из моноклинной в триклинную симметрию объяснялся возможным упорядочением натрия внутри каркасных пустот.

В статье Дж. Гиттинса с коллегами (Gittins et al., 1973) власовит из щелочного комплекса Кипава, Квебек (Канада), описан как первичная фаза в сиенитах. В 2003 году Е.Р. Гобечия с коллегами (Гобечия и др., 2003) уточнили структуру власовита для образца из щелочного

комплекса Кипава. Структура была решена в пространственной группе $C2/c$, однако полученные результаты имели некоторые несоответствия: в частности, расхождения между количеством Na, полученным уточнением заселенности позиции, и его содержанием, установленным по результатам электронно-зондового микроанализа. Согласно структурному уточнению, власовит содержит две не полностью заселенные позиции натрия (1.72 Na в формульной единице), что противоречит результатам электронно-зондового микроанализа, указывающих на 2.02 атомов Na в формульной единице. Кроме того, Е.Р. Гобечия с соавторами (Гобечия и др., 2003) пришли к выводу, что власовит испытывает радиационное воздействие под влиянием рентгеновских лучей. Так, они продемонстрировали, что инфракрасные спектры власовита, полученные до и после воздействия рентгеновских лучей, слегка отличаются друг от друга в числовом диапазоне волн валентных колебаний Si–O. Более того, Е.Р. Гобечия с соавторами (Гобечия и др., 2003) показали наличие у облученных кристаллов заметных полос поглощения, связанных с присутствием H₂O, расположенной в цеолитоподобных каналах структуры, обусловленное возникновением вакантных Na-положений в этих каналах.

Е. Соколова с соавторами, в 2006 году уточнившие структуру власовита из Кипавы, Квебек (Sokolova et al. 2006), получили результаты, отличающиеся от данных, опубликованных в статье у Е.Р. Гобечия и др., 2003. Сведения, сообщенные Е. Соколовой с соавторами (Sokolova et al. 2006), подтверждают основную модель А.А. Воронкова и Ю.А. Пятенко (1961) и А.А. Воронкова с соавторами (1974) и удостоверяют наличие позиционного разупорядочения натрия в положении Na(2). Согласно Е. Соколовой и др. (Sokolova et al. 2006), власовит может содержать атомы H; различные части одного и того же кристалла власовита могут содержать воду или быть безводными. Вследствие этого авторы предположили, что наличие и характер вхождения молекул H₂O в структуру власовита не могут быть объяснены только эффектом радиационного воздействия. Однако способ, с помощью которого H₂O входит в структуру до сих пор остается не совсем понятным.

В настоящей работе определены структурная модель и химический состав власовита из агпаитовых сиенит-пегматитов Бурпалинского массива, а результаты данного исследования сопоставлены с литературными данными.

Усредненные результаты химических анализов пяти образцов власовита из Бурпалинского массива, выполненных по 8–10 точкам (Kaneva et al., 2018b): SiO₂ – 55.5(8), Na₂O – 14.0(5), CaO – 0.02(7), CuO – 0.06(2), ZrO₂ – 27.2(9), HfO₂ – 0.56(2), Сумма – 97.34 мас. %. Содержания Al₂O₃, MgO, K₂O, TiO₂, V₂O₃, Cr₂O₃, MnO, FeO, NiO, ZnO, GeO₂, SrO, Y₂O₃, Nb₂O₅, Cs₂O, BaO, La₂O₃, Ce₂O₃, Pr₂O₃, Nd₂O₃, Sm₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃, Dy₂O₃, Ho₂O₃, Er₂O₃, Yb₂O₃, Lu₂O₃, F – ниже предела обнаружения (условия проведения анализа: JEOL JXA-8200, ускоряющее напряжение – 15 кВ, сила тока – 5 нА, размер пучка ~ 10 мкм, продолжительность счета

импульсов на пике – 40 с, используемые стандарты для главных компонентов: волластонит (Si), омфацит (Na), анортит (Ca), Cu чистый (Cu), Zr-яросит (Zr, Hf). Для изучаемого минерала может быть предложена следующая химическая формула, вычисленная на основе 11 атомов кислорода в формульной единице: $\text{Na}_{1.98}(\text{Zr}_{0.97}\text{Hf}_{0.02})(\text{Si}_4\text{O}_{10.94}\text{OH}_{0.06})$, которая очень близка к идеальному составу. Учитывая, что общий отрицательный заряд в идеальной формуле равняется 22 валентным единицам, недостаток положительного заряда может быть скомпенсирован умеренным замещением кислорода на гидроксильную группу OH^- . Присутствие OH в структуре власовита ранее предполагалось в работах Е.Р. Гобечия и др. (2003) и Е. Соколовой с соавторами (Sokolova et al. 2006). Наконец, также отмечено, что содержание Hf в изучаемом власовите из Бурпалинского массива (0.56 мас. %) ниже, чем в минерале из Ловозерского месторождения (1.7 мас.%) (Тихоненкова и Казакова, 1961).

При обработке монокристалльных рентгеновских дифракционных экспериментов, программа XPREP определила две возможные пространственные группы для образцов власовита – $C2/c$ и Cc . Кристаллическая структура образцов власовита из Бурпалинского массива изначально уточнялась в пр. гр. $C2/c$. Исходные позиции атомов были взяты в работе Е. Соколовой с соавторами (Sokolova et al., 2006). Начальное анизотропное уточнение структуры достигло значения $R \sim 2.2 - 2.5 \%$. Аналогично данным в работе Е. Соколовой и др. (Sokolova et al., 2006), полученная карта Фурье указала на наличие остаточной электронной плотности ($\approx 1.5 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$) на расстоянии примерно в 0.9 \AA от положения атома Na2, указывая на позиционное расщепление. После введения в модель нового положения (Na3), уточнение показало, что частная позиция Na2 заселена натрием на 73%, в то время как Na3, удвоенная действием оси второго порядка, имеет заселенность 0.11. Две симметрически эквивалентные позиции Na3 находятся друг от друга на недопустимо коротком расстоянии в 1.3 \AA , что указывает на то, что атомы натрия в положении Na3 не могут одновременно занимать эти связанные двойной осью позиции, а занимают их поочередно. Для последующего структурного уточнения, чтобы проверить действительность статистического распределения натрия, было решено понизить симметрию кристалла до пространственной группы Cc . Уточнение выявило существование в структуре только одной позиции Na3 с заселенностью 0.19, заселенность второй возможной позиции атома Na3 приблизилась к 0. Такие значения соответствуют сумме значений заселенности двух симметрически эквивалентных позиций Na3 в предшествующей модели в установке пространственной группы $C2/c$. Окончательное уточнение методом наименьших квадратов в установке пространственной группы Cc достигло $R = 1.4\%$. Детали сбора монокристалльных рентгеновских данных и структурного уточнения для трех образцов приведены в Таблице 1. Уточненные координаты и параметры теплового смещения атомов для образца v1-1 даны в Таблице 1 Приложения, тогда как межатомные расстояния представлены в Таблице 2. За

исключением интерпретации разупорядочения позиции Na2, полученные результаты хорошо согласуются со структурными данными, опубликованными Е. Соколовой с коллегами (Sokolova et al., 2006).

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры исследуемого власовита из Бурпалинского месторождения.

	vl-1	vl-2	vl-3
Сингония, пространственная группа, Z $a, b, c, \text{Å}$	Моноклинная, $Cs, 2$		
$\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$	11.0396(3), 10.1042(2), 8.5696(2)	11.0370(3), 10.1012(3), 8.5665(2)	11.0403(2), 10.1043(2), 8.5677(2)
$V (\text{Å}^3)$	90, 100.307(1), 90	90, 100.327(1), 90	90, 100.291(1), 90
$D_x, \text{г/см}^3$	940.48(4)	939.58(4)	940.39(3)
$D_s, \text{г/см}^3$	3.01	3.00	3.01
Размер кристалла (мм)	$0.120 \times 0.235 \times 0.340$	$0.136 \times 0.200 \times 0.315$	$0.100 \times 0.250 \times 0.280$
h_{\min}, h_{\max}	-19, 19	-20, 21	-22, 22
k_{\min}, k_{\max}	-18, 18	-17, 20	-19, 19
l_{\min}, l_{\max}	-15, 15	-16, 10	-16, 16
Общее число отражений/число усредненных отражений/ $R_{\text{уср}}$ /число независимых отражений ($I >$ $3\sigma(I)$)	24533 / 2905 / 2.82 / 2520	21166 / 5597 / 2.50 / 5036	28524 / 7086 / 2.40 / 6022
Число уточняемых параметров	185	185	185
S	1.039	0.988	1.054
R_1/wR_2	1.4/1.8	1.7/1.9	1.7/1.8
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} (e^-/\text{Å}^3)$	-0.49/0.68	-0.73/0.46	-0.40/0.55

Таблица 2. Выборочные геометрические параметры (межатомные расстояния, Å) в структуре власовита из Бурпалинского массива (образец vl-1).

Zr-O4	2.105(3)	Na1-O1	2.383(1)	Na2-O3	2.979(4)	Na3-O3	2.632(7)
Zr-O41	2.124(3)	Na1-O2	2.913(4)	Na2-O31	3.021(5)	Na3-O31	2.733(7)
Zr-O5	2.060(3)	Na1-O21	2.813(5)	Na2-O4	2.492(5)	Na3-O31	3.088(7)
Zr-O51	2.047(3)	Na1-O4	2.462(4)	Na2-O41	2.579(5)	Na3-O4	2.377(7)
Zr-O6	2.108(3)	Na1-O41	2.428(4)	Na2-O6	2.361(5)	Na3-O6	2.458(6)
Zr-O61	2.069(3)	Na1-O5	2.671(4)	Na2-O61	2.346(5)	Na3-O61	2.438(6)
<Zr-O>	2.086(7)	Na1-O51	2.676(5)	<Na2-O>	2.63(1)	<Na3-O>	2.62(2)
		Na1-O2	3.074(4)				
		Na1-O21	3.034(4)			Na(2)-Na(3)	0.700(7)
		<Na1-O>	2.72(1)				

Структура власовита характеризуется таким взаимным расположением цепочек из Si-тетраэдров и изолированных Zr-октаэдров, при котором каждый атом кислорода одновременно принадлежит двум полиэдрам, участвующим в образовании каркаса (Рисунок 1). Кремнекислородный анион-радикал $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ в структуре минерала является бесконечной цепью, вытянутой вдоль направления $[101]$. Согласно структурной иерархии М. Дзя и Ф. Хоторна

(Day and Hawthorne, 2020), геометрически повторяющееся звено цепи типа ${}^2T_4{}^3T_4 [Si_8O_{22}]^{12-}$ во влосовите (где T – означает тетраэдр, верхний индекс – связность, нижний индекс – количество таких тетраэдров в геометрически повторяющейся единице) содержит два различных Si-тетраэдра, которые образуют четырехчленные чередующиеся кольца. В геометрически подобной цепочке $[Si_4O_6(OH)_5]^{1-}$ в структуре минерала ревидита (Расцветаева и др., 1992) имеется только одно отчетливое четырехчленное кольцо. Таким образом, цепочка типа ${}^2V_2{}^3V_2$ (связность вершин – V) во влосовите и цепочка $[Si_4O_6(OH)_5]^{1-}$ в ревидите топологически идентичны, но различны геометрически (Day and Hawthorne, 2020).

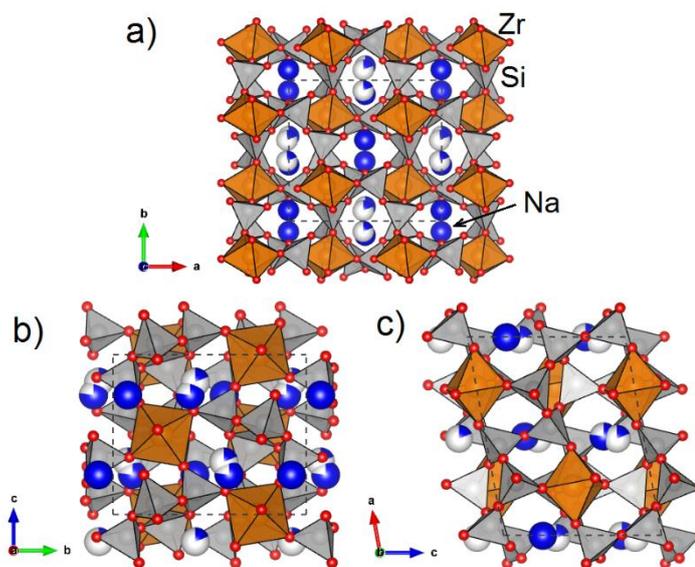


Рисунок 1. Кристаллическая структура исследуемого влосовита в проекции вдоль оси c (a), a (b) и b (c). Si-тетраэдры и Zr-полиэдры окрашены в серый и оранжевый цвет соответственно. Атомы Na – сферы синего цвета.

В кристаллической структуре влосовита имеются четыре тетраэдрически координированные позиции атомов Si, одно октаэдрически координированное положение атома Zr, две внекаркасные позиции атомов Na, одна из которых расщеплена на две подпозиции, и одиннадцать положений атомов кислорода.

Тетраэдры Si1 и Si11, а также Si2 и Si21 являются независимыми полиэдрами в установке пространственной группы Cs и совпадают соответственно с тетраэдрами Si1 и Si2 в ранее опубликованных работах по структуре влосовита в установке $C2/c$ (Воронков и др., 1974; Гобечия и др., 2003, Sokolova et al., 2006). Тетраэдры Si1 и Si11 соединены через вершины с двумя Zr-октаэдрами и с тетраэдрами Si2 и Si21, тогда как тетраэдры Si2 и Si21 имеют общую вершину с одним октаэдром Zr, а остальные три их вершины являются общими с тетраэдрами Si1, Si11 и одним из тетраэдров: Si2 или Si21

В кристаллической структуре образца v1-1 межатомные расстояния в Si–O тетраэдрах имеют следующие средние значения: $\langle \text{Si1–O} \rangle = 1.611(7)$, $\langle \text{Si11–O} \rangle = 1.614(6)$, $\langle \text{Si2–O} \rangle = 1.612(7)$ и $\langle \text{Si21–O} \rangle = 1.611(7)$ Å. Некоторые расстояния Si–O (до вершинных атомов O) во всех Si-тетраэдрах несколько короче, чем остальные и варьируют от 1.585(3) до 1.606(3) Å. Эти расстояния характерны для мостиковых атомов кислорода между Si-тетраэдрами и Zr-октаэдрами в структуре. Как было ранее установлено (например, в работе О.В. Якубович и др., (2013) для катаплевита, микропористого Zr-силиката), значительные различия в длине связей Si–O в кремнекислородных тетраэдрах являются результатом неэквивалентного ближайшего окружения атомов кислорода. Два более короткие расстояния Si–O в Si1 и Si11 и одно наиболее короткое в Si2 и Si21 обусловлены различными вкладами катионов Si и Zr в насыщение валентностей атомов кислорода O4, O41, O5, O51 и O6, O61. Среднее значение углов O–Si–O в изучаемом власовите равно 109.5(5)°. В дополнение, значения углов связей Si–O–Si варьируют от 138.65(6)° до 144.4(2)° и приблизительно соответствуют значению (142.3°), найденному в других силикатах с четырехчленными кольцами (Chakoumakos et al., 1981).

Два кристаллографически неэквивалентных атома натрия располагаются внутри полостей каркаса. Согласно Е. Соколовой с соавторами (Sokolova et al., 2006), атом Na2 расщеплен на две позиции: октаэдрически координированные Na(2A) и Na(2B), которые отдалены друг от друга на 0.829(2) Å. В структуре власовита, изучаемого в данной работе, они соответствуют позициям Na(2) и Na(3), находящимся на расстоянии 0.700(7) Å друг от друга. Позиция Na1 заселена натрием на 0.98, в то время как Na2 и Na3 имеют заселенность 0.77 и 0.19, соответственно. Эти значения сопоставимы со значениями 1, 0.82 и 0.09, опубликованными в работе Е. Соколовой и др. (Sokolova et al., 2006), для положений атомов Na(1), Na(2A) и Na(2B), соответственно. Таким образом, позиции натрия в образцах власовита из Бурпалинского массива являются частично заселенными, что подтверждает расчет локального баланса валентных усилий (Таблица 3), указывая на наличие небольшого дефицита суммы валентных усилий в позициях атомов Na1 и Na2, и подтверждая присутствие вакансий.

Расстояния Na–O в полиэдре Na1 варьируют от 2.383(1) до 3.074(4) Å при среднем значении = 2.72(1) Å. Атом Na2 окружен 6 атомами кислорода и имеет среднее значение расстояний Na–O = 2.63(1) Å. Межатомные расстояния Na–O в октаэдрически координированном полиэдре Na3 изменяются от 2.377(7) до 3.088(7) Å при $\langle \text{Na–O} \rangle = 2.62(1)$ Å.

Атом циркония координирован шестью атомами кислорода со средним межатомным расстоянием в 2.086(7) Å. Значения угла O–Zr–O варьируют от 84.5(1)° до 95.8(1)° при среднем 90.0(3)°. Согласно результатам монокристалльного рентгеновского дифракционного анализа, заселенность позиции атома Zr ≈ 1.016 , что указывает на наличие элементов с большей рассеивающей способностью по отношению к Zr^{4+} . Электронно-зондовый микроанализ указал на

присутствие в изучаемых образцах небольшого количества Hf^{4+} , который может замещать Zr в его позиции.

Таблица 3. Расчет баланса валентных усилий для изучаемого власовита из Бурпалинского массива (обр. vl-1).

	Zr	Si1	Si11	Si2	Si21	Na1	Na2 / Na3	$\Sigma_{(\text{Na}2)}$	$\Sigma_{(\text{Na}3)}$
O1	-	-	-	0.984	1.011	0.207	-	2.202	
O2	-	0.989	-	1.039	-	0.051 0.035	-	2.114	
O21	-	-	1.011	-	1.039	0.065 0.033	-	2.148	
O3	-	-	0.927	1.050	-	-	0.039 / 0.103	2.016	2.080
O31	-	1.000	-	-	0.995	-	0.038 / 0.067 0.034	2.033	2.096
O4	0.637	-	-	-	1.050	0.177	0.142 / 0.199	2.006	2.063
O41	0.576	-	-	1.114	-	0.178	0.141 / -	2.009	1.868
O5	0.700	1.079	-	-	-	0.105	-	1.884	
O51	0.727	-	1.093	-	-	0.087	-	1.907	
O6	0.615	1.082	-	-	-	-	0.227 / 0.187	1.924	1.884
O61	0.654	-	1.070	-	-	-	0.224 / 0.184	1.948	1.908
Σ	3.909	4.150	4.101	4.187	4.095	0.938	0.811 / 0.774		

Серия полученных в работе Е. Соколовой с соавторами (Sokolova et al., 2006) ИК-спектров при повышении температуры для власовита из Кипавы указывает на то, что вода имеет сильные связи со структурой кристалла (основной сигнал сохраняется, по меньшей мере, до 550°C), что может быть объяснено присутствием её в структуре в виде группы OH^- .

Принимая во внимание приведенную химическую формулу власовита из Бурпалинского массива и анализ локального баланса валентных усилий (Таблица 3), а также согласно ИК-исследованию, представленному в работе Е. Соколовой и др. (Sokolova et al., 2006), можно предположить, что позиции O41, O5, O51 и O6, O61 (общие вершины Zr-октаэдра и Si-тетраэдров, Рисунок 1) могут быть частично заселены небольшим количеством групп OH^- с тем, чтобы компенсировать избыток отрицательного заряда. Подобная гипотеза была высказана и Е.Р. Гобечия и др. (2003). В результате расчета локального баланса валентных усилий было выявлено, что позиции O5, O51 и O6, O61 имеют пониженное значение суммы валентных усилий и являются более предпочтительными для групп OH^- . Полученные выводы хорошо согласуются с данными Н.А. Ямновой с соавторами (2003) по кристаллохимии тисиналита, микропористого каркасного силиката группы ловозерита, где было высказано предположение, что общие вершины октаэдров и Si-тетраэдров в структуре минерала могут быть даже полностью заняты группами OH^- .

Анализ локального баланса валентных усилий в структуре власовита (Таблица 3) показывает, что разупорядочение позиции Na2 влияет на насыщение валентностей атомов O3,

O31, O4, O41 и O6, O61. Возникновение в структуре позиции Na3 усиливает связи Na–O3 и Na–O31, дополнительно вовлекая еще один атом O31 в свой координационный полиэдр. В то же время полиэдр Na3 лишается атома O41, что значительно ослабляет насыщение валентности последнего. И наконец, связи Na–O6 и Na–O61 при этом также ослабевают.

Исходя из данных структурного и химического анализа, можно предположить, что небольшие и чрезвычайно подвижные катионы Na могут легко покидать структуру в результате процессов выщелачивания. Учитывая наблюдаемое в минерале распределение катионов и анионов, следующие схемы изоморфного замещения могут быть предложены для власовита из Бурпалинского массива: $\text{Na}^+ + \text{O}^{2-} \rightarrow \square + \text{OH}^-$; $\text{Zr}^{4+} \leftrightarrow \text{Hf}^{4+}$.

Несмотря на то, что замещение $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{OH}^-$ в мостиковых атомах (M–O–Si) не характерно для цеолитоподобных цирконосиликатов с изолированными Zr-октаэдрами (Pekov and Chukanov, 2005), данный тип замещения был обоснован для Zr-силикатов ловозеритовой группы (Pekov et al., 2009) и упоминался в некоторых других случаях (например, Ямнова и др., 2003; Халилов и др., 1978).

Эти процессы декатионизации и гидратации влияют как на анионную часть каркаса, так и на внекаркасные позиции катионов, при этом каркасные катионы не принимают участия в ионообменных процессах (за исключением незначительного замещения Zr атомами Hf, происходящего без необходимости регулирования баланса заряда).

В дополнение ко всему, тетраэдры и октаэдр в кристаллической структуре власовита из Бурпалы слегка деформированы. Заметим, что в соответствии с идентичными параметрами элементарной ячейки для власовита из щелочного комплекса Кипава (Sokolova et al., 2006) и исследуемых образцов, рассчитанные для них параметры искажения являются также практически идентичными (Таблица 2 Приложения).

Таким образом, структурное исследование минерала показало, что пространственная группа власовита из Бурпалинского массива – Cc. В предыдущих работах для власовита из разных месторождений предлагались пространственная группа $P\bar{1}$ (Fleet and Cann, 1967) и C2/c (Воронков и Пятенко, 1961; Воронков и др., 1974; Гобечия и др., 2003; Sokolova et al., 2006). В структуре изученного минерала присутствуют две позиции одного из внекаркасных катионов Na, названные здесь Na2 и Na3 (Na(2A) и Na(2B) у Е. Соколовой с соавторами (Sokolova et al., 2006), заселенные примерно на 0.77 и 0.19 ионами Na^+ и отдаленными друг от друга на $\approx 0.7 \text{ \AA}$. Наконец, в структуре власовита имеются пять активных позиций (O41, O5, O51 и O6, O61 – вершины Zr-октаэдров), занятые ионами O^{2-} , частично замещенными на группы OH^- . Атомы Zr во власовите могут быть замещены атомами Hf.

2.2. Кристаллохимические особенности эльпидита из Бурпалинского массива и массива Хан-Богдо

Эльпидит, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, представляет собой водный щелочной цирконосиликат, характеризующийся смешанным тетраэдрически-октаэдрическим каркасом, и является представителем микропористых гетеросиликатов. Согласно иерархии силикатов по М. Дюю и Ф. Хоторну (Day and Hawthorne, 2020), эльпидит представляет собой ленточный силикат с одномерной тетраэдрической полимеризацией. Лента $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]^{6-}$ вытянута в эльпидите вдоль оси *a*. Соседние ленты связаны между собой посредством Zr- и Na-полиэдров, образуя незамкнутый каркас. Кремнекислородный анион-радикал имеет обозначение ${}^3\text{T}_6$, где Т означает «тетраэдр», 3 — связность тетраэдра, 6 — число таких тетраэдров в геометрически повторяющемся звене (Day and Hawthorne, 2020). Такой же тип ленты (${}^3\text{T}_6$) можно обнаружить в кристаллических структурах минералов группы эпидидимита, к которым относятся эпидидимит, $\text{Na}_2\text{Be}_2[\text{Si}_6\text{O}_{15}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (Gatta et al., 2008), эвидимит, $\text{Na}_2\text{Be}_2[\text{Si}_6\text{O}_{15}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (Gatta et al., 2008) и юсуповит, $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Agakhanov et al., 2015) и структурно родственные соединения, полученные гидротермальными ионообменными реакциями ($\text{Rb}_2\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Григорьева и др., 2011) и $\text{Ag}_2\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Zubkova et al., 2019). Интересно отметить, что в армстронгите $\text{CaZr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Mesto et al., 2014) и делиите $(\text{K},\text{Na})_2\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$ (Jeffery et al., 2016) радикал $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$ не образует ленты, Si-комплекс представлен гофрированными силикатными слоями на основе сетки $[(4.6.8)_2(6.8^2)_1]_2$ (Hawthorne et al., 2019).

Наиболее полная информация по химическому составу эльпидита и исследованию кристаллической структуры представлена в работе В.В. Костова-Кытина и Т.Н. Керестеджяна (Kostov-Kytin and Kerestedjian, 2020), а также обобщена нами в Таблице 4.

Для эльпидита расчетная плотность каркаса (FD — число узлов каркаса на 1000 \AA^3 (Chukanov and Pekov, 2005)) составляет 18.2, что находится в диапазоне (от 14 до 22), характерном для цеолитов и микропористых гетеросиликатов с каркасом из тетраэдров и октаэдров. Подробные кристаллохимические особенности минерала способствуют определению его потенциала для возможного использования в различных областях технологий в качестве материала, альтернативного цеолитам.

В ряде экспериментов по дегидратации и изучению термостойкости эльпидита (например, Григорьева и др., 2011; Zubkova et al., 2019; Kostov-Kytin and Kerestedjian, 2020; Неделько и др., 2011; Зубкова и др., 2011; Cametti et al., 2016) установлено, что диффузия внутри структуры эльпидита происходит в зигзагообразном направлении вдоль оси *c*. Как указано в работах В.В. Костова-Кытина и Т.Н. Керестеджяна (Kostov-Kytin and Kerestedjian, 2020) и Дж. Каметти с соавторами (Cametti et al., 2016), при температуре около $100 \text{ }^\circ\text{C}$ кристаллическая структура

эльпидита претерпевает переход от пространственной группы $Pbcm$ к $Cmce$ с удвоением параметра a . Структура теряет одну молекулу воды (Ow_2) и становится безводной примерно при $225\text{ }^\circ\text{C}$. Кроме того, при повышении давления от 0.0001 до 4.97 ГПа происходит фазовый переход $Pbcm \rightarrow Pbca \rightarrow C1121/a \rightarrow P1121/n$ (Серёткин и др., 2014). Наконец, в Хибинском массиве (Россия) недавно обнаружена высокогидратированная разновидность эльпидита (пр. гр. $Pma2$) с дефицитом Na и присутствием H_3O^+ (Zubkova et al., 2020).

Таблица 4. Сравнительные кристаллографические данные для эльпидита, опубликованные ранее.

Ссылка	Месторождение	Химическая формула	Параметры элементарной ячейки			Пр. гр.
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	
[1, 2]	[Л]	$Na_2ZrSi_6O_{15} \cdot 3H_2O$	7.4	14.4	7.05	$Pbm2$
[3]	[МСИ]	$Na_{1.04}K_{0.01}Zr_{1.05}Si_6O_{15} \cdot 3H_2O$	7.14	14.68	14.58	$Pbmm$
[4]	[МСИ]	$Na_2ZrSi_6O_{15} \cdot 3H_2O$	7.14(2)	14.68(1)	14.65(1)	$Pbcm$
[5]	[ХБ]	$(Na_{1.31}Ca_{0.38}K_{0.03}Mg_{0.03})_{1.75}ZrSi_6O_{15} \cdot 2.9H_2O$	7.31	14.68	7.13	$Pbm2$
[6]	[Л]	$(Na_{1.98}K_{0.01})(Zr_{1.02}Nb_{0.03}Hf_{0.01})(Si_{5.92}Al_{0.02})O_{15} \cdot 3.28H_2O$	7.1136(1)	14.6764(2)	14.5977(2)	$Pbcm$
[7]	[ХБ]	$Na_{1.65}Ca_{0.15}K_{0.01}(H_{0.03})ZrSi_6O_{15} \cdot nH_2O$, где $n \approx 3$.	7.131(1)	14.685(1)	14.635(2)	$Pbcm$
[8]	[ХБ]	—	7.1320(2)	14.6787(4)	14.6297(3)	$Pbcm$
[9]	[Н]	$Na_2ZrSi_6O_{15} \cdot 3H_2O$	7.14	14.68	14.65	$Pbcm$
[10]	[МСИ]	$Na_{1.96}ZrSi_{5.97}O_{15} \cdot 2.9H_2O$	7.1134(1)	14.6796(2)	14.6030(2)	$Pbcm$
[11]	[Л]	$(Na_{1.98}K_{0.01})(Zr_{1.02}Nb_{0.03}Hf_{0.01})(Si_{5.92}Al_{0.02})O_{15} \cdot 3.40H_2O$	14.6127(7)	7.3383(4)	7.1148(3)	$Pma2$
[12]	[Л]	—	7.0956(5)	14.6536(6)	14.5696(7)	$Pbcm$
[13]	[Х]	$(Na_{1.05}K_{0.08}Ca_{0.01})(H_3O)_{0.74}(Zr_{0.89}Ti_{0.10}Nb_{0.03})Si_6O_{15} \cdot 3.47H_2O$	14.5916(6)	7.3294(3)	7.1387(2)	$Pma2$

[1] Неронова и Белов, 1963; [2] Неронова и Белов, 1964; [3] Chao, 1967; [4] Cannillo et al., 1973; [5] Сапожников и Кашаев, 1978; [6] Зубкова и др., 2011а; [7] Григорьева и др., 2011; [8] Серёткин и др., 2014; [9] Grice et al., 2015; [10] Cametti et al., 2016; [11] Zubkova et al., 2019; [12] Kostov-Kytin and Kerestedjian, 2020; [13] Zubkova et al., 2020.

[Л] – Ловозеро, Кольский п-ов, Россия; [МСИ] – Мон-Сент-Илер, Квебек, Канада; [ХБ] – Хан-Богдо, Монголия; [Н] – Нарсарсук, Гренландия; [Х] – Хибины, Кольский п-ов, Россия

В настоящей работе представлено сравнительное кристаллохимическое исследование эльпидита из агпайтовых сиенит-пегматитов Бурпалинского (Россия) и щелочных гранитов Хан-Богдинского (Монголия) массивов: электронно-зондовый микроанализ выполнен на двух монокристаллах бурпалинского эльпидита (далее ЭБ) и двух монокристаллах эльпидита из массива Хан-Богдо (далее ЭХБ). Эти же кристаллы использовались для монокристалльного

рентгеноструктурного анализа. Средние составы (определенные по 6–10 точкам) приведены в Таблице 3 Приложения. Процентное содержание H₂O и атомная доля в атомах на формульную единицу были получены из расчета разницы от 100%.

Для исследованных образцов эльпидита можно предложить следующие кристаллохимические формулы (рассчитанные на основе 6 атомов Si в формульной единице): (Na_{1.86}K_{0.01})(Zr_{0.94}Hf_{0.02}REE_{0.02})[Si₆O_{14.79}(OH)_{0.21}]·3.10H₂O и (Na_{1.82}K_{0.02}Cu_{0.01})(Zr_{0.93}Hf_{0.02}REE_{0.01})[Si₆O_{14.71}(OH)_{0.29}]·3.06H₂O – для образцов эльпидита из Бурпалинского массива;

(Na_{1.21}Ca_{0.31}Y_{0.03}Fe_{0.03}K_{0.01}Cu_{0.01}Ti_{0.01}Mn_{0.01})(Zr_{0.94}REE_{0.02}Hf_{0.01})[Si₆O_{14.94}(OH)_{0.06}]·2.94H₂O и (Na_{1.04}Ca_{0.40}Y_{0.01}Fe_{0.01}K_{0.01})(Zr_{0.95}REE_{0.01}Hf_{0.01})[Si₆O_{14.79}(OH)_{0.21}]·2.79H₂O – для образцов эльпидита из месторождения Хан-Богдо.

Упрощенные формулы изученных эльпидитов из массивов Бурпала и Хан-Богдо будут выглядеть соответственно, как: Na₂Zr[Si₆O₁₅]·3H₂O и (Na_{1+y}Ca_x□_{1-x-y})_{Σ=2}Zr[Si₆O₁₅]·(3-x)H₂O, где □ – вакансия.

Учитывая, что общий отрицательный заряд в идеальной формуле эльпидита составляет 30 валентных единиц (в.е.), можно отметить, что при дефиците положительного заряда баланс достигается уменьшением отрицательного заряда за счет замещения O²⁻ → OH⁻.

Электронно-зондовый микроанализ образцов (Таблица 3 Приложения) показал, что количество Na значительно ниже, а содержание Ca выше в эльпидите из Хан-Богдо по сравнению с образцами из Бурпалы. А.А. Григорьева и соавторы (Григорьева и др., 2011) и Н.В. Зубкова с соавторами (Zubkova et al., 2019) сообщали о заметно более низком содержании Ca в образцах эльпидита из массива Хан-Богдо (~0.15 против ~0.35 атомов на формульную единицу), тогда как А.Н. Сапожников и А.А. Кашаев в своей работе (1978) описывали Монгольский эльпидит, содержащий 0.38 формульных единиц Ca²⁺ (Таблица 4), что согласуется с результатами текущего исследования. Наконец, по сравнению с другими составами эльпидита (Таблица 4 и Таблица 3 Приложения), можно отметить, что в исследованных образцах Zr⁴⁺ замещается на Hf⁴⁺ и REE³⁺, в то время как, например, эльпидит из Ловозерского массива (Кольский полуостров, Россия) содержит следовые количества Hf и Nb (Зубкова и др., 2011а). Эльпидит из массива Мон-Сент-Илер (Канада) имеет повышенное содержание Ti, Mn, Fe и Nb (Grice et al., 2015). Кроме того, как упоминалось выше, недавно была описана разновидность гидратированного эльпидита из Хибинского комплекса (Кольский полуостров, Россия), характеризующаяся значительным дефицитом Na (Zubkova et al., 2020).

Несмотря на то, что ранее были получены многочисленные ИК-спектры эльпидитов из разных месторождений (Григорьева и др., 2011; Зубкова и др., 2011а; Chukanov 2014; Grice et al.,

2015; Zubkova et al., 2019) (Таблица 4), отнесение спектральных линий к конкретным видам колебаниям до недавних пор оставалось неоднозначной задачей. С этой целью в работе А.И. Богданова с соавторами (Bogdanov et al., 2021) нами впервые были применены квантово-химические расчеты для изучения спектроскопических особенностей эльпидитов различного химического состава: $\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, частично замещенного кальцием $\text{Na}_{1.5}\text{Ca}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ и гипотетического $\text{CaZrSi}_6\text{O}_{15}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Важным наблюдением проведенных работ является то, что с точки зрения валентных усилий дальнейшее замещение атома Na^+ на Ca^{2+} в положении Na2 не исключается. Таким образом, эльпидиты Бурпалинского и Хан-Богдинского массивов могут быть конечным и промежуточным членами, соответственно, ряда $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{CaZr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Второй конечный член еще не был обнаружен в природе или синтезирован. Структурная формула $\text{CaZr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ также соответствует армстронгиту (Mesto et al., 2014), однако последний кристаллизуется в пространственной группе $C2/m$ и имеет иной тип кристаллического строения.

Диапазон ИК спектра от 400 до 850 cm^{-1} Na-эльпидита обусловлен в основном деформационными колебательными модами SiO_4 (Таблица 4 Приложения). Однако в этом диапазоне встречаются и чистые либрационные моды H_2O . Группа пиков в области от 976 cm^{-1} до 1171 cm^{-1} полностью обусловлена валентными колебаниями SiO_4 . В работе Н.В. Зубковой с соавторами (Zubkova et al., 2019) указано, что валентные колебания $\text{Si}-\text{O}-\text{Zr}$ расщепляются на полосы $\text{Si}-\text{O}$ и $\text{Zr}-\text{O}$: дублет 1010 + 1032 и триплет 627 + 648 + 681 cm^{-1} , соответственно. В расчете, выполненном А.И. Богдановым с соавторами (Bogdanov et al., 2021) этого расщепления не было обнаружено. Валентные колебания около 1000–1050 cm^{-1} относятся к $\text{Si}-\text{O}-\text{Zr}$ в целом. В спектральной области 600–700 cm^{-1} все полосы соответствуют деформационным колебаниям SiO_4 , либрациям воды или возмущенным молекулами воды деформационным колебаниям SiO_4 . Пик около 1590 cm^{-1} обусловлен деформационными колебаниями H_2O и расщепляется из-за разных структурных позиций H_2O . Группа пиков около 3500 cm^{-1} обусловлена валентными колебаниями H_2O . Рассчитанный А.И. Богдановым с соавторами (Bogdanov et al., 2021) для $\text{Na}_{1.5}\text{Ca}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ спектр хорошо согласуется с экспериментальным спектром кальций-обогащенного эльпидита, полученным Н.В. Зубковой с соавторами (Zubkova et al., 2019). Как и в Na-эльпидите, диапазон 400–800 cm^{-1} соответствует деформационным колебаниям SiO_4 , возмущенным либрациями H_2O . Валентные моды SiO_4 расположены около 1000 cm^{-1} , и в отличие от Na-эльпидита поблизости от него имеется несколько интенсивных пиков в диапазоне 950–970 cm^{-1} . Пики, соответствующие деформационным колебаниям воды, расщеплены по сравнению с полосами в Na-эльпидите и расположены между 1580 и 1605 cm^{-1} . Полосы валентных колебаний H_2O также расщепляются в диапазоне между 3262 и 3605 cm^{-1} (Bogdanov et al., 2021).

Данные о монокристаллах, параметрах съемки монокристалльных рентгенодифракционных данных и уточнении структуры приведены в Таблице 5, тогда как окончательные атомные координаты, заселенность позиций, параметры эквивалентного и анизотропного смещения приведены в Таблицах 5 и 6 Приложения (для образцов ЭБ-1 и ЭХБ-1). Межатомные расстояния и углы приведены в Таблицах 7 и 8 Приложения.

Таблица 5. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры образцов эльпидита (ЭБ – эльпидит из Бурпалинского массива (Россия); ЭХБ – эльпидит из массива Хан-Богдо (Монголия)).

	ЭБ-1	ЭБ-2	ЭХБ-1	ЭХБ-2
a (Å)	7.1183(2)	7.1299(5)	7.1303(1)	7.1296(1)
b (Å)	14.6968(5)	14.7131(10)	14.6532(2)	14.6437(2)
c (Å)	14.6032(5)	14.6276(9)	14.6303(2)	14.6270(2)
V (Å ³)	1527.73(5)	1534.48(9)	1528.60(2)	1527.11(2)
Z	4	4	4	4
Размеры кристалла (мм)	0.15×0.10×0.09	0.18×0.11×0.09	0.13×0.10×0.10	0.16×0.09×0.08
Структурная формула	Na ₂ Zr _{1.03} [Si ₆ O ₁₅]·3.02H ₂ O	Na _{1.98} Zr _{1.04} [Si ₆ O ₁₅]·2.91H ₂ O	Na _{1.38} Ca _{0.33} Zr _{1.02} [Si ₆ O ₁₅]·2.64H ₂ O	Na _{1.09} Ca _{0.47} Zr _{1.02} [Si ₆ O ₁₅]·2.52H ₂ O
Общее число отражений	3014	4431	4058	4869
$R_{\text{ср}}$ (%)	6.90	4.70	4.90	7.00
$h_{\text{min}}, h_{\text{max}}$	-10, 10	-12, 12	-10, 11	-12, 12
$k_{\text{min}}, k_{\text{max}}$	-22, 22	-25, 17	-24, 24	-26, 26
$l_{\text{min}}, l_{\text{max}}$	-21, 22	-24, 25	-24, 24	-25, 26
Пр. гр.	<i>Pbcm</i>	<i>Pbcm</i>	<i>Pbcm</i>	<i>Pbcm</i>
Число независимых отражений ($I > 3\sigma(I)$)	1672	2151	2147	2533
Число уточняемых параметров	148	148	149	149
$R1$ (%)	2.47	3.00	2.12	2.78
$Rw2$ (%)	2.41	3.12	2.92	3.42
S	1.1174	1.1013	1.0560	1.0177
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$ (e ⁻ /Å ³)	-0.50/0.50	-0.87/0.66	-0.52/0.46	-1.12/0.86

Статистический анализ структурных данных проведен с использованием расчета геометрических характеристик и параметров искажения координационных полиэдров, результаты которых приведены в Таблицах 9 и 10 Приложения, результаты расчета баланса валентных усилий для образцов ЭБ-1 и ЭХБ-1 – в Таблицах 11 и 12 Приложения.

Гетерополиэдрический каркас эльпидита состоит из двойной волластонитоподобной силикатной цепочки, параллельной оси a . Цепочки образуют ленты, связанные между собой октаэдрами ZrO₆. Катионы Na и молекулы H₂O располагаются во внекаркасных позициях. В кристаллической структуре эльпидита (Рисунок 2) присутствуют одна октаэдрически

координированная позиция Zr, три тетраэдрически координированные позиции Si, две внекаркасные позиции Na и две позиции молекулы воды.

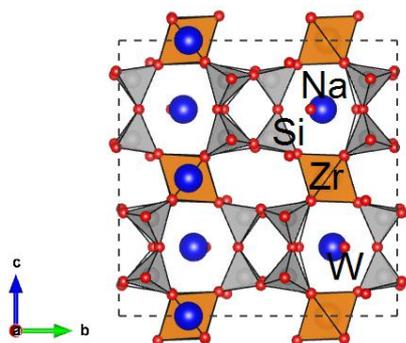


Рисунок 2. Кристаллическая структура эльпидита ($\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) в проекции вдоль оси a . Si-тетраэдры и Zr-октаэдры окрашены в серый и оранжевый цвет соответственно. Атомы Na и O – синие и красные сферы. W – атом кислорода молекулы H_2O .

Согласно результатам уточнения структуры, заселенность позиций Zr составляет ~ 1.04 и ~ 1.02 для эльпидита из массивов Бурпала и Хан-Богдо соответственно, что указывает на присутствие элементов с более высокой электронной плотностью по отношению к Zr. Электронно-зондовое исследование указало на возможность присутствия в этой позиции незначительного количества Hf^{4+} и редкоземельных элементов. Средние значения расстояний Zr–O составляют $2.074(3) - 2.080(2)$ Å и $2.082(2)$ для эльпидита из массивов Бурпала и Хан-Богдо соответственно. Углы O–Zr–O изменяются от $86.37(9)^\circ$ до $91.52(9)^\circ$ для эльпидита из массива Бурпала и от $86.07(6)^\circ$ до $91.98(6)^\circ$ для эльпидита из Хан-Богдо, в среднем составляя 90° для обоих образцов (Таблица 8 Приложения). Схожесть значений длин связей, углов и объемов Zr-октаэдров ($\sim 11.90 - 11.97$ Å³, см. Таблицы 7–9 Приложения) указывают на схожий характер заселенности позиций для обоих образцов.

Каждый Zr-октаэдр присоединен с Si1-, Si2- и Si3-тетраэдрам. Расстояния Si–O изменяются от $1.58 - 1.59$ (до немостикового атома O) до $1.61 - 1.64$ Å (до мостикового атома O) для эльпидита из Бурпалинского массива и от $1.57 - 1.59$ (до немостикового атома O) до $1.61 - 1.64$ Å (до мостикового атома O) для монгольского образца. Немостиковые расстояния Si–O короче, чем мостиковые. Кроме того, Si-тетраэдры в обеих структурах эльпидита слегка искажены; параметры искажения близки, но не полностью совпадают (Таблица 10 Приложения).

Ионы натрия располагаются в двух внекаркасных полостях. Один из атомов Na (Na1) координирован семью атомами кислорода и молекулой воды (Ow2 – атом кислорода этой молекулы воды). Объемы полиэдров Na1 составляют $\sim 29.8 - 30.1$ и ~ 30.1 Å³ для эльпидита из Бурпала и Хан-Богдо соответственно. В эльпидите из Бурпалинского массива позиция Na1 полностью заполнена, а в монгольских эльпидитах эта позиция занята лишь частично. Катионы в позиции Na2 октаэдрически координированы и окружены четырьмя атомами кислорода и двумя симметрично эквивалентными молекулами воды (Ow1 – атом кислорода H_2O). Позиция полностью заполнена ионами Na^+ в эльпидите из Бурпалинского массива, тогда как в структуре

эльпидита из Хан-Богдинского массива эта позиция занята на ~ 0.33 – 0.47 ионами Ca^{2+} и на ~ 0.40 – 0.61 ионами Na^+ (см. Рисунок 3, Таблицы 5 и 6 Приложения). Следует отметить, что все содержание Ca сосредоточено в положении Na2. Его средний атомный номер составляет ~ 13.3 – 13.9 e⁻. Объем полиэдра Na2 составляет 18.7 и 18.4–18.5 Å³ для образцов эльпидита из Бурпалы и Хан-Богдо соответственно. Данные величины имеют значительно меньшие значения, чем для позиций Na1 ~ 29.8 – 30.1 Å³. В бурпалинском эльпидите обе позиции Ow полностью заняты, в то время как позиции Ow1 и Ow2 эльпидита из массива Хан-Богдо имеют заселенность ~ 0.95 и 0.63–0.75 соответственно (см. Таблицы 5 и 6 Приложения). Отметим также, что ранее сообщалось о том, что катионы гидроксония могут замещать молекулы воды в позиции Ow2 (Zubkova et al., 2020).

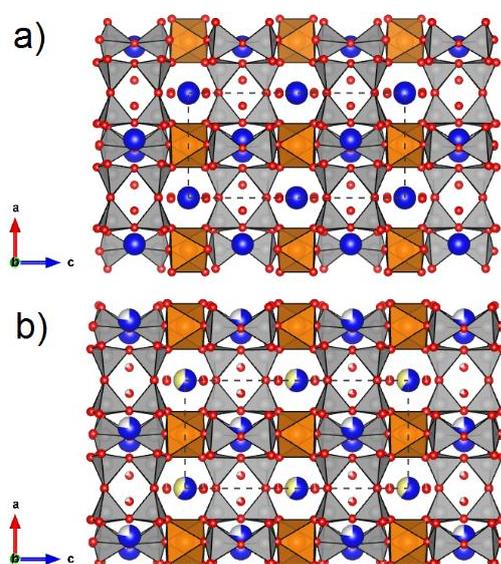


Рисунок 3. Кристаллическая структура эльпидита из Бурпалинского массива (а) и из массива Хан-Богдо (б) в проекции вдоль оси *b*. Обозначения идентичны Рисунку 2 (атомы Ca окрашены в жёлтый цвет, частично белая закраска сфер означает вакансии в соответствующих позициях).

Для детальной структурной характеристики образцов рассчитаны характеристики искажения исследуемых фаз. Значение отклонения углов тетраэдра (TAV) Si2, вершины которого являются общими для Si1, Si2 и Si3, ниже, чем данные значения, вычисленные для Si1 и Si3, вершины которых являются общими только с симметрично эквивалентными тетраэдрами и с Si2. В то же время параметры ELD (искажение длин ребер) и BLD (искажение длин связей) для Si2 по сравнению с Si1 и Si3 несколько ниже и несколько выше, соответственно. На Рисунках 4 и 5 показана взаимосвязь между этими параметрами деформации для тетраэдрических позиций изученных минералов.

Сравнение параметров искажения для октаэдров Zr и Na показывает значительно бóльшие различия, чем для Si-тетраэдров. Vp (объем координационного полиэдра) и Vs (объем сферы, описанной вокруг позиций лигандов) для полиэдра Na2 в эльпидите из Бурпалы больше, чем Vp и Vs для Na2 в монгольских образцах. ECCv (объемный эксцентриситет), рассчитанный в программе IVTON (Balić-Žunić and Vicković, 1996), изменяется умеренно, составляя ~ 0.01 для

октаэдра Zr и достигая ~ 0.15 для полиэдра Na1. Рисунок 6 демонстрирует хорошую корреляцию между объемной сферичностью (SPHv) и объемом полиэдров (V_p). Значения V_p и V_s полиэдра Na1 намного выше, чем у Na2 и Zr (Таблица 9 Приложения и Рисунок 6).

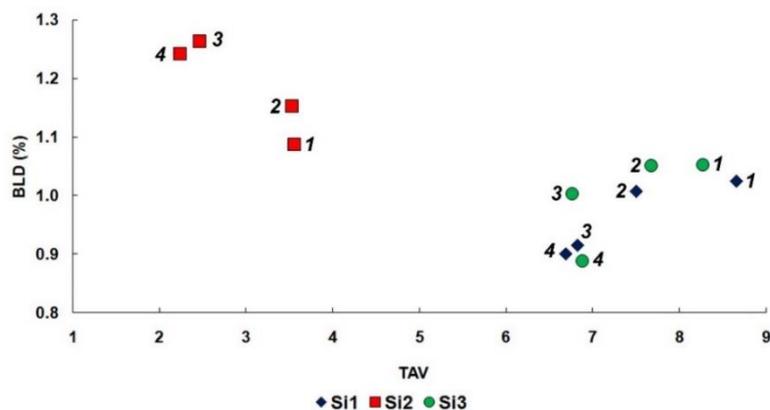


Рисунок 4. Искажение длин связей (BLD) для тетраэдров кристаллической структуры эльпидита в зависимости от отклонения углов тетраэдров (TAV). 1 и 2 – ЭБ-1 и ЭБ-2 – эльпидит из Бурпалинского массива; 3 и 4 – ЭХБ-1 и ЭХБ-2 – эльпидит из массива Хан-Богдо.

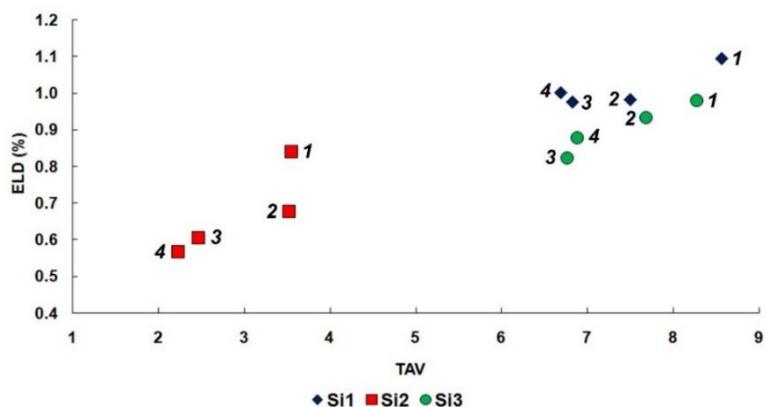


Рисунок 5. Искажение длин ребер (ELD) для тетраэдров кристаллической структуры эльпидита в зависимости от отклонения углов тетраэдров (TAV). 1 и 2 – ЭБ-1 и ЭБ-2 – эльпидит из Бурпалинского массива; 3 и 4 – ЭХБ-1 и ЭХБ-2 – эльпидит из массива Хан-Богдо.

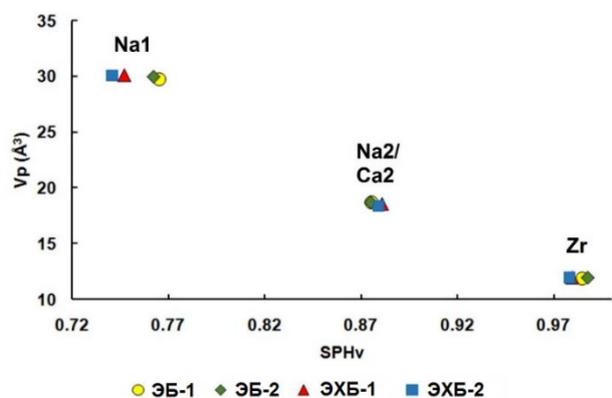


Рисунок 6. Объем координационных полиэдров (V_p) в кристаллической структуре эльпидита vs объемной сферичности полиэдров (SPHv).

Дополнительная единица измерения деформации всей кристаллической структуры – глобальный индекс нестабильности (ГИ), описанный А. Салинасом-Санчесом и соавторами (Salinas-Sanchez et al., 1992). Как видно в Таблице 6, значения для Zr, Na, Si и O находятся в среднем диапазоне, принимая во внимание, что ГИ < 5% предполагает наличие незначительной деформации или ее отсутствие, а значения > 20% указывают на нестабильность структуры (Brown, 2006). Эльпидит из месторождения Хан-Богдо (обр. ЭХБ-2) имеет значительно более высокий индекс для Na и низкое значение ГИ (%) для Zr (12.79 и 0.40 % соответственно). Вхождение в состав образца кальция приводит к локальному структурному напряжению, что указывает на более высокую нестабильность. Рассматривая общие значения ГИ, структуры обоих образцов (Бурпалинский и Хан-Богдинский минерал) можно считать стабильными (общие ГИ колеблются от 8.65 до 11.19%). Однако кристаллическая структура эльпидита из Бурпалы более релаксирована.

С учетом наблюдаемого распределения катионов и анионов по структурным позициям, для эльпидита из Бурпалинского массива можно предложить следующие схемы изоморфного замещения: $\text{Na}^+ + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \square + \text{OH}^-$; $\text{Zr}^{4+} \leftrightarrow \text{Hf}^{4+}$; $\text{Zr}^{4+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{REE}^{3+} + \text{OH}^-$.

Таблица 6. Глобальный индекс нестабильности (ГИ, %), рассчитанный для кристаллической структуры исследуемого эльпидита (ЭБ – эльпидит из Бурпалинского массива; ЭлХБ – эльпидит из массива Хан-Богдо).

Образец	ГИ (%)				
	Zr	Na	Si	O	Общий
ЭБ-1	2.60	4.77	11.02	9.82	9.26
ЭБ-2	1.40	5.81	9.02	9.47	8.65
ЭХБ-1	1.20	6.20	13.13	10.80	10.48
ЭХБ-2	0.40	12.79	12.92	10.80	11.19

И.В. Пеков и соавторы (Pekov et al., 2009) сообщали, что замещение $\text{O}^{2-} \rightarrow (\text{OH})^-$ контролируют баланс заряда в катион-дефицитных членах группы цирсианит–ловозерит, представителей микропористых минералов с гетерополиэдрическим каркасом. Согласно расчету локального баланса валентности (Таблицы 11 и 12 Приложения) можно предполагать, что общие вершины тетраэдров SiO_4 и октаэдров ZrO_6 частично могут быть заняты группами OH^- . Фактически анионы O3, O6 и O9 несколько валентно недонасыщены, их суммы валентных усилий составляют ~1.89–1.94 в.е. (Таблицы 11 и 12 Приложения). Соответственно, они являются потенциальными акцепторами водородных связей, что может подтверждать наличие групп $(\text{OH})^-$ в этих позициях. Аналогичную схему замещения мы предложили и для власовита из Бурпалинского массива (Kaneva et al., 2018b), также приуроченного к агпаитовым пегматитам.

Для эльпидита из щелочных гранитов массива Хан-Богдо выведены более сложные схемы изоморфного замещения по отношению к бурпалинскому минералу: $Zr^{4+} + O^{2-} \leftrightarrow REE^{3+} + OH^{-}$, $Zr^{4+} \leftrightarrow Hf^{4+}$; $2Na^{+} + H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + 2\Box$; $Na^{+} + O^{2-} \leftrightarrow \Box + OH^{-}$. Эти процессы замещения свидетельствуют о том, что ионообменный механизм в более высокотемпературном эльпидите из Хан-Богдинского массива носит селективный характер. Таким образом, один тип ионного обмена в эльпидите реализуется в позиции Na2 через замещение ионами Ca (имеющими ионный радиус, близкий к Na) и удалением из структуры одной молекулы воды (Ow2); другой же тип связан с исчезновением катиона Na^{+} из позиции Na1, расположенной в более объемном координационном полиэдре, и появлением вакансии, уравновешенной замещением $OH^{-} \rightarrow O^{2-}$. Изоморфизм $Na \rightarrow Ca$, по-видимому, затрагивает три структурные позиции: две позиции натрия и позицию молекулы воды.

2.3. Кристаллохимические особенности армстронгита из массива Хан-Богдо

Редкий минерал армстронгит, $CaZr[Si_6O_{15}] \cdot nH_2O$ ($2 \leq n \leq 3$), названный в честь американского астронавта Нила А. Армстронга, был открыт Н.В. Владыкиным и соавторами в 1973 г. в гранитных пегматитах и щелочных гранитах массива Хан-Богдо (Монголия). Позднее минерал был также описан в канадском гранитном щелочном комплексе Стрейндж Лэйк на границе Квебека и Лабрадора (Jambor et al., 1987) в ассоциации с эльпидитом и гиттинситом (Salvi and Williams-Jones, 1995; Roelofsen and Veblen, 1999).

Армстронгит относится к группе Zr-силикатов с общей формулой $[Zr_m Si_n O_{3m+2n}]^{-2m}$, и характеризуется смешанным каркасом из силикатных слоёв $[Si_6O_{15}]$, связанных между собой октаэдрами ZrO_6 посредством соединения октаэдров и тетраэдров через общие вершины. Согласно классификации Ф. Либау, армстронгит содержит неразветвленные изолированные силикатные слои состава $\{uB, 1^2_{\infty}\}[^3Si_6O_{15}]$ (Либау, 1985; Liebau, 2012). Стабильность такой полиэдрической топологии зависит от образования почти эквивалентных связей Si–O–Si или Si–O–Zr (Zubkova and Pushcharovsky, 2008). С. Гоуз с соавторами (Ghose et al., 1980) классифицировали армстронгит как Zr-силикат, относящийся к семейству Zr-цеолитов вместе с катаплеитом $(Na_2, Ca)Zr(Si_3O_9) \cdot 2H_2O$ (Ильюшин и др., 1981a), гейдоннеитом $Na_2Zr(Si_3O_9) \cdot 2H_2O$ (Chao, 1973), илеритом $Na_2Zr(Si_3O_9) \cdot 3H_2O$ (Ильюшин и др., 1981b), эльпидитом $Na_2Zr(Si_6O_{15}) \cdot 3H_2O$ (Cannillo et al., 1973) и лемуанитом $(Na_2Ca)Zr(Si_4O_{11}) \cdot 8H_2O$ (Le Page and Perrault, 1976). Все эти фазы слагают щелочные породы и соответствующие жилы (Khomuyakov, 1995).

Структурные характеристики армстронгита, такие как пространственная группа, содержание и расположение молекул воды, до этого исследования оставались предметом

дискуссии. Возможные пространственные группы ($C2$, Cm и $C2/m$) сообщались в работе Н.В. Владыкина и соавторов (1973) для полисинтетического двойника монгольского армстронгита с параметрами элементарной ячейки: $a = 14.04$, $b = 14.16$, $c = 7.81 \text{ \AA}$ и $\beta = 109.55^\circ$. А.А. Кашаев и А.Н. Сапожников (1978) предложили пространственную группу $C2$ для sdвойникового кристалла из того же местонахождения на основании 319 отражений, полученных фотографическим методом (камера De Jong-Vouman). Однако структурное уточнение достигло лишь относительно высокого значения фактора сходимости R (13%) и дало отрицательные температурные факторы. Дж. Джамбор с соавторами (Jambor et al., 1987) изучали прецессионные изображения $hk0 \rightarrow hk3$, $0kl \rightarrow 4kl$ и $h0l \rightarrow h4l$ двух кристаллов канадского армстронгита, предположив для него пространственные группы $I2/m$, $I2$ или Im . Авторы также получили уточненные параметры элементарной ячейки: $a = 13.599(9)$, $b = 14.114(9)$, $c = 7.833(4) \text{ \AA}$ и $\beta = 103.41(5)^\circ$. Позднее Ю.К. Кабалов с соавторами (Kabalov et al., 2000), выполняя уточнение кристаллической структуры методом Ритвельда на монгольском армстронгите, протестировали пространственные группы: $C2$, Cm и $C2/m$. Наилучший результат их уточнения ($R = 2.14\%$) подтвердил пространственную группу ($C2$) и структурную модель А.А. Кашаева и А.Н. Сапожникова (1978) и дал следующие константы элементарной ячейки: $a = 14.018(1)$, $b = 14.133(1)$, $c = 7.840(1) \text{ \AA}$, $\beta = 109.40(1)^\circ$.

Относительно содержания молекул воды и их положения в структуре среди исследователей нет единого мнения. Первоначально для монгольского армстронгита было установлено 2.5 молекулы воды на формульную единицу на основании химического анализа и измерений плотности (Владыкин и др., 1973). А.А. Кашаев и А.Н. Сапожников (1978) не смогли определить точное структурное положение групп воды из-за низкого качества дифракционных данных, тогда как последующая структурная модель Ю.К. Кабалова и др. (Kabalov et al., 2000) включала три структурно различных позиции молекул воды, две из которых лежат на двойной оси в пустотах цеолитоподобного каркаса. Три молекулы воды на формульную единицу были также установлены для канадского армстронгита с использованием данных электронно-зондового микроанализа и разницы от 100 мас. % (Jambor et al. 1987).

В последние годы всё большее внимание уделяется свойствам микропористых минералов, структура которых основана на смешанном тетраэдрически-октаэдрическом каркасе, таких как армстронгит. Так, на основе трехмерной сетки, соответствующей тетраэдрическому каркасу в структуре армстронгита, с участием автора проводился топологический анализ каркаса новых KREE-синтетических соединений (Taroev et al., 2015). Э. Скингаро и соавторы (Schingaro et al., 2018), М. Лакаламита и соавторы (Lacalamita et al., 2019) и Д. Комбони и соавторы (Comboni et al., 2019) исследовали механизмы дегидратации используемого в данной работе образца

армстронгита из щелочных гранитов массива Хан-Богдо комбинированием аналитических методов при разных РТ-условиях.

Средний химический состав исследуемых нами монокристаллов (определенный по четырем точкам) представлен в Таблице 13 Приложения; результаты химического исследования кристалла (Арм-ХБ-2) сравниваются с химическим составом изученных и опубликованных ранее образцов армстронгита. Помимо CaO , ZrO_2 и SiO_2 , в образце выявлено некоторое содержание Na_2O , Al_2O_3 , K_2O , TiO_2 и MnO , однако значения их очень низкие или близки к инструментальному пределу обнаружения. Были отмечены значительные концентрации Ce_2O_3 , Eu_2O_3 и Yb_2O_3 , при общем содержании редкоземельных элементов (REE) – 0.45 мас.%. Эта величина значительно ниже, чем значения, опубликованные Н.В. Владыкиным и В.И. Коваленко (2006) для кристаллов из того же образца породы (1.30 мас. %). Кроме того, кристалл Арм-ХБ-2 имеет более высокое содержание SiO_2 , ZrO_2 и CaO и значительно более низкое содержание Na_2O по сравнению с составом армстронгита по Н.В. Владыкину (1983) и Н.В. Владыкину и В.И. Коваленко (2006) (см. Таблицу 13 Приложения). Помимо этого, наблюдается существенное сходство между составами изучаемого и канадского армстронгита, описанного в работах Дж. Джамбора с соавторами (Jambor et al., 1987) и С. Салви и А. Уильямс-Джонса (Salvi and Williams-Jones, 1995) (см. Таблицу 13 Приложения).

ИК-спектр армстронгита был получен в диапазоне от 4000 до 400 cm^{-1} и представлен на Рисунке 6. В целом особенности инфракрасного спектра, обнаруженные в данном исследовании, согласуются с предыдущими сообщениями для минералов с аналогичным составом (см. список в Таблице 14 Приложения). Полосы поглощения для колебаний с участием водорода лежат в области от 4000 до 1500 cm^{-1} , тогда как полосы колебаний Si–Zr каркаса наблюдаются в области от 1500 до 400 cm^{-1} . В водородной области широкое поглощение от 3700 до 2800 cm^{-1} связано с валентными колебаниями молекул воды, имеющими характерные деформационные моды колебаний при ~1640 и 1610 cm^{-1} . Последние полосы указывают на две позиции молекул воды и согласуются с результатами уточнения кристаллической структуры (Таблица 7). Наличие двух молекул H_2O уже предполагалось для других цеолитоподобных цирконосиликатов (Григорьева и др., 2011; Зубкова и др., 2011а; Якубович и др., 2013).

Кристалл Арм-ХБ-2 оказался моноклинным и сдвойникованным. С помощью программы CELL_NOW (Sheldrik, 2003а) было идентифицировано два домена, развернутых друг относительно друга вокруг двойной оси, параллельной [100]. Предлагаемой пространственной группой была $C2/m$. Структура была решена с помощью алгоритма charge flipping (Palatinus and Chapuis, 2007), и пространственная группа $C2/m$ была подтверждена анализом восстановленной электронной плотности. Затем уточнение кристаллической структуры имело фактор сходимости $R = 3.3\%$ ($R_w = 2.9\%$) и дало следующую пропорцию двойниковых доменов – 0.6176(4): 0.3824(4)

(Таблица 13). Все позиции атомов Н были локализованы геометрически. Данные о монокристалле, параметрах сбора дифракционных данных и уточнения структуры перечислены в Таблице 13, координаты атомов и эквивалентные параметры изотропного смещения приведены в Таблице 15 Приложения. Соответствующие длины катион–анионных связей, объемы полиэдров и параметры искажения приведены в Таблице 16 Приложения.

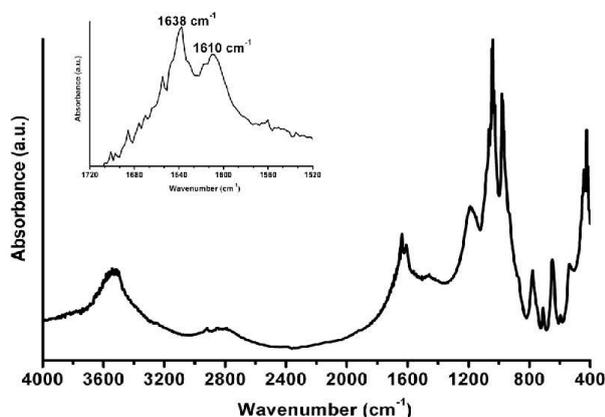


Рисунок 6 . ИК спектр исследуемого армстронгита. На вставке увеличена область 1720–1520 cm^{-1} .

Как упоминалось ранее, до сих пор пространственная группа армстронгита не была окончательно определена. Наш результат уточнения кристалла Арм-ХБ-2, выполненный впервые с использованием данных монокристаллической съемки, однозначно показывает, что исследуемый образец кристаллизуется в пространственной группе $C2/m$. Полученная структурная модель в целом согласуется с моделью, предложенной Ю.К. Кабаловым с соавторами (Kabalov et al., 2000), но дает гораздо более четко определенные кристаллохимические параметры и геометрические детали (см. Таблицу 16 Приложения).

Для удобства описания структуры армстронгита стоит начать с цепочек волластонитового типа, конденсация которых приводит к образованию ксонотлитоподобной цепочки (Haile and Wuensch, 1997). Подобные цепочки обнаружены также во власовите и мизерите (Sokolova et al., 2006; Kaneva et al., 2014, Kaneva et al., 2018b). Конденсация ксонотлитоподобных цепочек, идущих вдоль оси b , приводит к расположению тетраэдров в слои с четырех- и шестичленными кольцами, чередующимися вдоль $[010]$, и четырех- и восьмичленными кольцами, чередующимися вдоль $[100]$. Эти слои имеют состав $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]^6$, они соединяются вершинами с октаэдрами ZrO_6 , образуя гетерогенный каркас $(\text{ZrSi}_6\text{O}_{15})^{2-}$. Полиэдры $\text{CaO}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ соединены ребрами с октаэдрами ZrO_6 , образуя столбцы, идущие параллельно $[010]$ (Рисунок 7). Таблица 7 показывает, что уточненные константы элементарной ячейки изученного армстронгита очень близки к указанным в литературе для других образцов (Владыкин и др., 1973; Kabalov et al., 2000). Это также верно в отношении параметров, которые были опубликованы в работе Дж. Джамбора и др. (Jambor et al., 1987) ($a = 14.031$, $b = 14.114$, $c = 7,833 \text{ \AA}$, $\beta = 109.48^\circ$). Данные Таблицы 16

Приложения, напротив, свидетельствует о том, что, в отличие от указанных Ю.К. Кабаловым с соавторами (Kabalov et al., 2000), значения средних длин связей и объемов трех независимых полиэдров Si1, Si2 и Si3 подобны друг другу (~1.61 Å и 2.13 Å³ соответственно). Кроме того, Ю.К. Кабалов с соавторами (Kabalov et al., 2000) зафиксировали заметное удлинение длин связей Si–O общих для двух тетраэдров (мостиковых) ($\langle \text{Si-O} \rangle \sim 1.63 \text{ \AA}$) по отношению к немостиковым длинам связей ($\langle \text{Si-O} \rangle \sim 1.58 \text{ \AA}$), но эта особенность менее выражена в изученном нами армстронгите. ($\langle \text{Si-O} \rangle_{\text{мост}} \sim 1.62 \text{ \AA}$, $\langle \text{Si-O} \rangle_{\text{немост}} \sim 1.59 \text{ \AA}$, см. Таблицу 16 Приложения). Расстояние между катионом Zr и кислородом O9, объединяющим октаэдры и силикатные слои, в среднем короче, чем остальные расстояния в октаэдре (2.045(1) Å vs ~2.11 Å; Таблица 16 Приложения).

Таблица 7. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры для исследуемого образца армстронгита.

	Армстронгит из Монголии			Армстронгит из Канады
	Арм-ХБ-2	Владыкин и др., 1973	Kabalov et al., 2000	Jambor et al., 1987
Размер кристалла (мм)	0.26×0.10×0.10			
Пространственная группа	<i>C2/m</i>	<i>C2, Cm, C2/m</i>	<i>C2</i>	<i>I2/m, I2, Im</i>
<i>a</i> (Å)	14.0178(7)	14.04	14.018(1)	13.599(9)
<i>b</i> (Å)	14.1289(6)	14.16	14.133(1)	14.114(9)
<i>c</i> (Å)	7.8366(3)	7.81	7.840(1)	7.833(4)
β (°)	109.436(3)	109.55	109.40(1)	103.41(5)
<i>V</i> (Å ³)	1463.6(1)	1463.2	1465.0	1462.4
Общее число отражений	18041			
Руср (%)	4.5			
Пределы <i>h</i>	–23, 22			
Пределы <i>k</i>	–23, 23			
Пределы <i>l</i>	–13, 13			
Число независимых отражений ($I > 3\sigma(I)$)	5708			
Число уточняемых параметров	126			
<i>R1</i> (%)	3.32			
<i>wR2</i> (%)	2.92			
<i>S</i>	1.077			
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, e [–] /Å ³	–2.78/2.58			
Соотношение элементов двойникования	0.618(1):0.382(1)			

Для достаточного сближения атомов О с катионами Zr требуется гофрирование силикатных слоев. Такая гофрировка оценивается как нарушение компланарности неподеленных атомов О вдоль [100] и [010]. Геометрический анализ структурных данных изучаемого армстронгита (Mesto et al., 2014) указывает на то, что гофрировка анизотропна, т. е. сильнее в направлении [010], чем в направлении [100]. Расчет также был выполнен по данным Ю.К. Кабалова и соавторов (Kabalov et al., 2000), свидетельствуя об аналогичных характеристиках. В семивершинном полиэдре Ca расстояния от катиона до атомов кислорода O10 и O11 меньше остальных (Таблица 16 Приложения). Эти атомы кислорода участвуют в образовании двух молекул воды в исследуемом армстронгите. Этот результат отличается от данных, представленных в работе Ю.К. Кабалова (Kabalov et al., 2000), где авторы указанной статьи обнаружили помимо этих двух третью молекулу, расщепленную на две подпозиции (Ow19, Ow20), лежащих на оси второго порядка. Наши выводы также подтверждаются анализом пустот, проведенным с помощью программы Platon (Spek, 2009), который показывает, что элементарная ячейка не содержит остаточных полостей, доступных для нахождения в них дополнительных молекулярных групп.

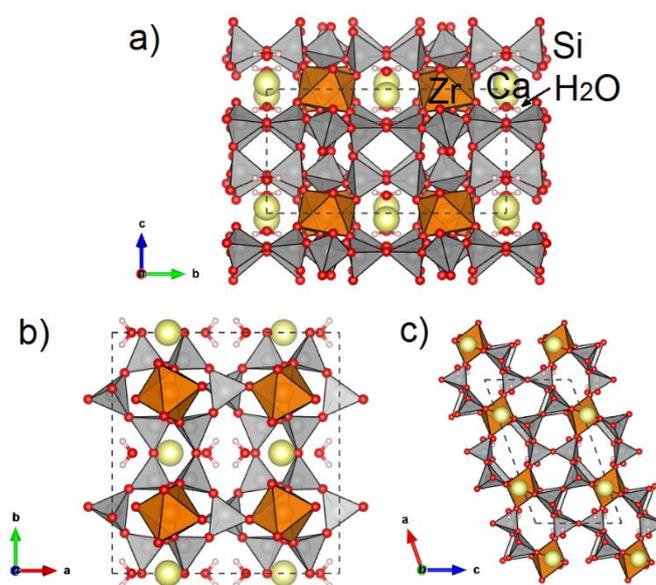


Рисунок 7. Кристаллическая структура армстронгита в проекции вдоль оси *a* (а), *c* (б) и *b* (в). Si-тетраэдры и Zr-полиэдры окрашены в серый и оранжевый цвет соответственно, атомы Ca и H – желтые и светло-розовые сферы соответственно.

С учетом вышеизложенного можно предложить следующую кристаллохимическую формулу исследуемого армстронгита: $(Ca_{0.96}Ce_{0.01}Yb_{0.01})Zr_{0.99}Si_6O_{14.97} \cdot 2.02H_2O$, рассчитанную на основе 6 атомов Si на формульную единицу. Кроме того, данные инфракрасной спектроскопии также свидетельствуют о наличии только двух структурно различающихся групп воды в исследуемом образце. Прочность водородных связей можно оценить, исходя из валентности

атомов Ow10 и Ow11. Согласно Дж. Феррарису и Г. Ивальди (Ferraris and Ivaldi, 1988), наиболее надежным расчетом валентности связи является расчет на основе расстояний $O \cdots O$ с использованием соотношения: $s = (R/R_0)^{-b} + k$, где R — уточненная длина связи, а R_0 , b и k — эмпирические константы. Значения, рассчитанные для атомов Ow10 и Ow11, оказались очень близкими (т.е. от 0.07 до 0.12 и от 0.09 до 0.13 в.е. соответственно).

Полученная кристаллохимическая формула армстронгита указывает на отсутствие существенных катионных замещений, влияющих на Ca-полиэдр, а также на соседние октаэдры ZrO_6 и тетраэдры SiO_4 . Соответственно, позиции Ow10 и Ow11 имеют одинаковое локальное химическое окружение. Небольшие различия в расстояниях связи Ca–Ow10 и Ca–Ow11 (см. Таблицу 16 Приложения) приводят к близким значениям расчетов валентности связи ($s = 0.40$ vs 0.37 , соответственно). Таким образом, наблюдаемые на ИК-спектре исследуемого армстронгита (Рисунок 6) полосы 1640 и 1610 cm^{-1} можно отнести к деформационным колебаниям молекул $H111-Ow11-H111'$ и $H101-Ow10-H101'$.

Гетерополиэдрические каркасы армстронгита и эльпидита имеют топологическое сходства. Для обоих минералов характерны гетерополиэдрические цепочки состава $[Zr_2Si_4O_{12}]$, но в эльпидите эти цепочки соединены зеркальными плоскостями, а в армстронгите — вращением вокруг оси второго порядка (Рисунок 3 и 7). Кроме того, структура эльпидита содержит вторую позицию Na в плоскости октаэдров. В эльпидите полиэдры Na и октаэдры ZrO_6 образуют колонку, параллельную $[100]$ (Рисунок 3), тогда как в армстронгите полиэдры Ca и октаэдры ZrO_6 параллельны $[010]$ (Рисунок 7). Применяя модулярный подход, структуры этих двух минералов могут быть геометрически получены из практически одной и той же субъчейки. В эльпидите это куб с длиной ребра приблизительно 7.2 \AA , лежащий в области: $x = 0-1$, $y = 0-1/2$, $z = 1/4-3/4$, тогда как для исследованного армстронгита субъчейка лежит в диапазоне: $x = 0-1/2$, $y = 0-1/2$ и $z = 1/2-3/2$. Элементарную ячейку эльпидита можно получить путем трансляции этой субъчейки на $b/2$ вдоль $[010]$ и последующего отражения полученного структурного объема относительно зеркальной плоскости, параллельной (001) , таким образом соединяя вершины тетраэдра с октаэдром ZrO_6 . Сдвинув эту субъчейку по оси x и отразив ее объем в зеркальной плоскости, перпендикулярной оси b , получим элементарную ячейку армстронгита. Реконструкция элементарной ячейки армстронгита в пространственной группе $C2$ была описана А.Н. Сапожниковым и А.А. Кашаевым (1978) через перенос субъчейки по x с последующим переносом ее объема по y . Однако точное соответствие кристаллических структур эльпидита и армстронгита может быть получено с помощью небольших вращений полиэдров и их искажений (Roelofsen and Veblen, 1999). Эти же авторы предложили реакцию замещения: $Na_2Zr(Si_6O_{15}) \cdot 3H_2O + Ca^{2+} \rightarrow CaZr(Si_6O_{15}) \cdot 3H_2O + 2Na^+$ магматического эльпидита армстронгитом в субсолевусных гранитах перщелочного комплекса Стрейнлж Лейк (Канада).

Наконец, Ю.К. Кабалов и соавторы (Kabalov et al., 2000) предположили версию происхождения двойникования в армстронгите как следствие образования эльпидитоподобных модулей на границе двойниковых доменов и описали эти минералы в рамках рассмотрения полисоматического ряда.

2.4. Кристаллохимические особенности нарсарсукиита из Мурунского массива

Нарсарсукиит относится к группе минералов с общей формулой $(\text{Na}_{2a}(\text{TiO})_a[\text{Si}_c\text{O}_{2(a+c)}](\text{H}_2\text{O})_n$ и $\text{Na}_a(\text{Ti}\{\text{OH}\})_a[\text{Si}_c\text{O}_{2(a+c)}](\text{H}_2\text{O})_n$, где $(\text{TiO})_a$ и $(\text{Ti}\{\text{OH}\})_a$ – октаэдры TiO_6 и $\text{TiO}_5(\text{OH})$, имеющие общие вершины O^{2-} и $(\text{OH})^-$ соответственно (Sokolova and Hawthorne, 2004). В частности, идеализированная формула нарсарсукиита получается из последней из двух формул с использованием условия $a = 2$, $c = 8$ и $n = 0$, что приводит к составу $\text{Na}_4\text{Ti}_2[\text{Si}_8\text{O}_{20}]\text{O}_2$. Согласно иерархии силикатных минералов М. Дэй и Ф. Хоторна (Day and Hawthorne, 2020), нарсарсукиит представляет собой трубчатый силикат с одномерной тетраэдрической полимеризацией. Трубка $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ в нарсарсукиите простирается вдоль оси c и состоит из четырехчленных колец тетраэдров, связанных вершинами, и соединяющимися с соседними тетраэдрами, вдоль направления $[001]$ через два тетраэдра каждого кольца. Эта 3V_8 трубка вытянута параллельно цепочкам октаэдров $(\text{TiO}_5(\text{O},\text{OH},\text{F}))$, направленных вдоль оси c , и каждая из них связана с четырьмя трубками 3T_8 , образуя открытый каркас; каналы в этом каркасе заняты ионами Na^+ с координационным числом 7. По иной классификации (Chukanov and Rekov, 2005; Ширинова и др., 2007; Рождественская и Кривовичев, 2011) нарсарсукиит входит в группу микропористых титаносиликатов с трубчатыми цепочками тетрагонального поперечного сечения.

Нарсарсукиит назван в честь месторождения Нарсарсук, Гренландия, где он был впервые найден в щелочных пегматитах (Flink, 1899). С тех пор был проведен ряд исследований, посвященных химической характеристике нарсарсукиита из разных местонахождений (Graham, 1935; Rajasekaran, 1966; Власов и др., 1959; Upton et al., 1976; Read 1991; Wagner et al., 1991; Birkett et al., 1996). Так, например, К. Раджасекаран (Rajasekaran, 1966) предположил, что значение показателя двулучепреломления квебекского (Канада) нарсарсукиита возрастает с увеличением содержания Ti. А. Рид (Read, 1991) описал разновидность нарсарсукиита из Новой Зеландии со значительным содержанием Mn (до 3.2 мас. % MnO) и незначительной концентрацией Y, предполагая, что в минерале действует следующий механизм замещения: $(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Y}^{3+}) + \text{F}^- \leftrightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{O}^{2-}$. К. Вагнер с соавторами (Wagner et al., 1991) с помощью Мёссбауэровской спектроскопии выявили преобладание Fe^{3+} над Fe^{2+} в образцах из Нарсарсука и Монтаны (США). Они также отметили богатый цирконием (до 5.7 мас. % ZrO_2) образец из

комендита массива Сирва, Марокко, который, как показала инфракрасная спектроскопия, может содержать цеолитную воду. Нарсарсукиит из региона Квебек-Лабрадор (Канада) отличается сильной химической зональностью по отношению к содержанию Zr и незначительной, но систематической, зональностью иттрия. Ниобий также присутствовал в образце без регулярного пространственного распределения с возможным механизмом замещения $2R^{4+} \leftrightarrow Nb^{5+} + R^{3+}$ (Birkett et al., 1996).

Большинство кристаллографических исследований нарсарсукиита выполнено с помощью порошковой рентгеновской дифракции (Warren and Amberg, 1934; Stewart, 1959; Rajasekaran, 1966; Read, 1991; Wagner et al., 1991; Карташов, 1994). Было обнаружено, что в целом нарсарсукиит кристаллизуется в пространственной группе $I4/m$, а значения параметров элементарной ячейки находятся в следующем диапазоне: $10.608 \leq a \leq 10.76 \text{ \AA}$; $7.90 \leq c \leq 7.99 \text{ \AA}$. Монокристалльные исследования нарсарсукиита были опубликованы Ю.А. Пятенко и З.В. Пудовкиной (1960), Д. Пикором и М. Бюргером (Peacor and Buerger, 1962) и У. Количем и Э. Тиллманнсом (Kolitsch & Tillmanns, 2004). Ю.А. Пятенко и З.В. Пудовкина (1960) для изучения нарсарсукиита использовали фотографический метод, с помощью которого получили параметры элементарной ячейки: $a = 10.72(4) \text{ \AA}$ и $c = 7.99(2) \text{ \AA}$. Первое уточнение кристаллической структуры с помощью монокристалльного метода было выполнено Д. Пикором и М. Бюргером (Peacor and Buerger, 1962) на образце нарсарсукиита из Сейдж-Крик, штат Монтана, США. Уточнение в пространственной группе $I4/m$ достигло у них значения фактора сходимости $R = 8.0\%$. Образец имеет параметры элементарной ячейки $a = 10.726(9) \text{ \AA}$ и $c = 7.947(6) \text{ \AA}$, однако некоторые изотропные параметры смещения мостиковых атомов кислорода имели отрицательные значения. Авторы предположили, что это могло зависеть от возможного расщепления позиции атомов Ti. Их модель впоследствии была подтверждена У. Количем и Э. Тиллманнсом (Kolitsch and Tillmanns, 2004) на дифракционных данных высокого качества с использованием нарсарсукиита из Мон-Сен-Илер, Канада ($R = 3.0\%$). Уточненные параметры элементарной ячейки для этого образца: $a = 10.722(2) \text{ \AA}$ и $c = 7.951(2) \text{ \AA}$; заселенность позиций предполагала небольшую степень замещения Fe на Ti в октаэдрической позиции и частичное замещение O^{2-} атомами F⁻. Однако ни в работе Д. Пикора и М. Бюргера (Peacor and Buerger, 1962), ни у У. Колича и Э. Тиллманнса (Kolitsch and Tillmanns, 2004) нет химической характеристики исследуемых образцов.

В Таблице 17 Приложения для сравнения приведены опубликованные параметры элементарной ячейки и химические формулы для образцов нарсарсукиита из разных месторождений. В настоящей работе впервые проведено комплексное кристаллохимическое исследование нарсарсукиита из даек лампрофиров Мурунского массива с использованием

электронно-зондового микроанализа, монокристалльной рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии.

Электронно-зондовый микроанализ был проведен на четырех монокристаллах мурунского нарсарсукита, залитых эпоксидной смолой, отполированных и затем покрытых углеродом, два из которых (кристаллы Nar-1 и Nar-2) были выбраны также для проведения рентгеноструктурного анализа. Средний состав (по десяти точкам анализа) изученных образцов представлен в Таблице 8.

Таблица 8. Химический состав кристаллов мурунского нарсарсукита.

	Nar-1	Nar-2	Nar-3	Nar-4
SiO ₂	62.3(8)	62.9(4)	62.4(3)	61.4(4)
Al ₂ O ₃	0.16(4)	0.19(3)	0.09(2)	0.19(4)
Na ₂ O	16.5(3)	16.0(3)	16.3(3)	16.0(2)
MgO	0.07(4)	0.08(3)	0.12(3)	0.06(2)
K ₂ O	0.16(3)	0.24(4)	0.24(8)	0.14(3)
CaO	н.п.о.	0.03(2)	н.п.о.	н.п.о.
TiO ₂	15.0(2)	15.4(2)	15.8(2)	15.2(2)
V ₂ O ₃	0.23(6)	0.25(5)	0.18(7)	0.28(6)
Cr ₂ O ₃	н.п.о.	0.06(4)	н.п.о.	н.п.о.
MnO	0.06(3)	0.06(4)	0.10(5)	0.07(4)
FeO	4.1(3)	3.9(2)	3.45(8)	4.0(2)
GeO ₂	н.п.о.	0.02(2)	н.п.о.	н.п.о.
ZrO ₂	0.3(3)	0.2(1)	0.3(1)	н.п.о.
Nb ₂ O ₅	0.1(1)	н.п.о.	0.1(1)	0.04(6)
BaO	0.09(7)	0.08(7)	0.1(1)	0.11(8)
F	1.1(1)	1.11(5)	0.95(9)	1.12(6)
Сумма	99.7	100.05	99.73	98.14

н.п.о. – ниже предела обнаружения

Условия проведения анализа: JEOL JXA-8200, ускоряющее напряжение – 15 кВ, ток – 5 нА, размер пятна ~ 1 мкм, время счета – 40 с; используемые стандарты: волластонит (Si), анортит (Al, Ca), оливин (Mg), омфациит (Na), ильменит (Ti), родонит (Mn, Zn), калиевый полевой шпат (K), фаялит (Fe), санборнит (Ba), F-роговая обманка (F), целестин (Sr), Zr-ярозит (Zr, Hf), Y-фосфат (Y), Ce-фосфат (Ce), Sc-фосфат (Sc), Nd-фосфат (Nd), Sm-фосфат (Sm), Gd-фосфат (Gd), Lu-фосфат (Lu), Dy-фосфат (Dy), Cs-поллуцит (Cs), лафосфат (La), Yb-фосфат (Yb), Eu-фосфат (Eu), Ho-фосфат (Ho) и металлические V, Cr, Ni, Ge, Nb, Co, Cu.

Электронно-зондовый микроанализ не показал значительных химических различий между исследуемыми кристаллами мурунского нарсарсукита. Содержание F возрастает с увеличением количества Fe (Рисунок 8).

ИК-спектры для кристаллов изучаемого нарсарсукита были получены в диапазоне от 4000 до 400 см⁻¹ (Рисунок 9). Характерные полосы тетраэдрически-октаэдрического каркаса проявляются в области ~1200–400 см⁻¹, тогда как соответствующие полосы поглощения водородных связей в области 3800–3400 см⁻¹ в образцах отсутствуют. Аналогичные особенности были отмечены для гренландского нарсарсукита, обогащенного Zr (образец № 21.739, Wagner et

al., 1991), что указывает на отсутствие воды в структуре минерала. Однако те же авторы описали также другой гренландский нарсарсукиит (образцы № 100–793 и L26368) и нарсарсукиит из Монтаны, имеющие высокоинтенсивные полосы поглощения при ~ 3550 , 3478 , 3416 и 3235 cm^{-1} на ИК-спектрах, которые были отнесены к валентным колебаниям молекул воды, расположенных в полостях вместе с Na и связанных водородными связями с двумя недонасыщенными атомами кислорода. П.М. Карташов (1994) в ИК-спектре ловозёрского нарсарсукиита обнаружил два пика поглощения при ~ 1630 cm^{-1} и 1705 cm^{-1} , которые были связаны с возможным присутствием в структуре молекул воды и групп OH^- , хотя в области валентных колебаний, 3200 – 3600 cm^{-1} , характерного сигнала обнаружено не было.

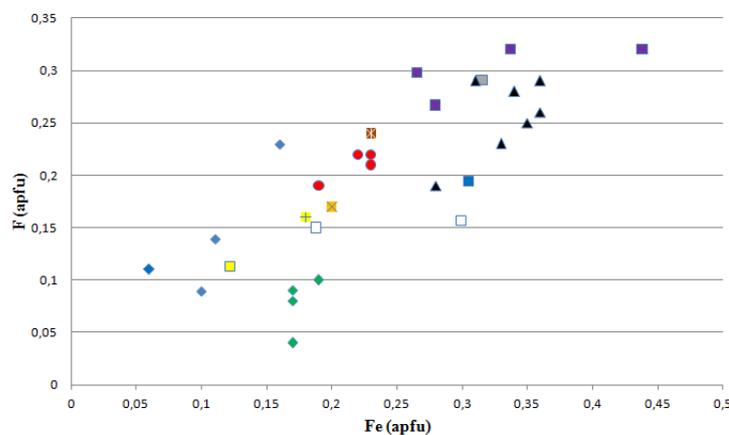


Рисунок 8. Атомное количество F по отношению к Fe (apfu) в изучаемом нарсарсукиите из Мурунского массива (красные кружки), по сравнению с нарсарсукиитом из Монтаны (Graham, 1935), представленным желтыми значками '+'; из Ингдлуталика (Upton, 1976) – оранжевые 'x', (Wagner, 1991) – □, образцы из Квебека окрашены в синий цвет, из Марокко – в белый, из Монтаны – в желтый, из Нигера – в серый, из Нарсарсука – в фиолетовый (Read, 1991) – ◇, образцы из Квебека окрашены в синий цвет, из Новой Зеландии – в зеленый; из Ловозеро (Карташов, 1994) – коричневые значки в форме звездочки, и из Стрейндж Лейк (Birkett, 1996) – черные Δ.

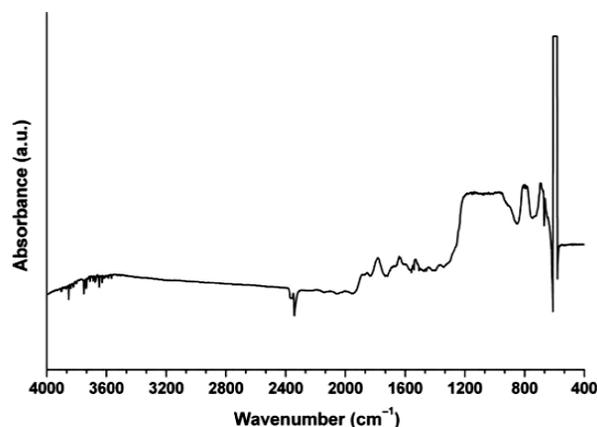


Рисунок 9. ИК-спектр исследуемого монокристаллического образца Nar-1 в диапазоне 4000 – 400 cm^{-1} .

Уточнение кристаллической структуры с использованием изотропных параметров смещения атомов достигло факторов сходимости $R = 16.2$ и 15.4% для кристаллов Nar-1 и Nar-2, соответственно. При последующих анизотропных уточнениях значения факторов R понизились до $R = 4.89$ и 4.62% для кристаллов Nar-1 и Nar-2 соответственно; эллипсоид теплового смещения позиции атома Ti был вытянут вдоль [001], тогда как эллипсоиды O1 и O2 были сплюснены. Для обоих образцов рассчитанные разностные карты Фурье выявили максимум остаточной электронной плотности $\approx 7 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$, расположенный на $\sim 0.15 \text{ \AA}$ от позиции Ti. Таким образом, учитывая результаты электронно-зондового микроанализа и данные выполненного рентгенофотоэлектронного спектроскопического анализа (Schingaro et al., 2017), при уточнении данного позиционного разупорядочения ион Fe^{3+} был введен в одну из подпозиций. Другой менее интенсивный остаточный пик ($1.4 \text{ e}^- / \text{\AA}^3$) на разностных картах Фурье был обнаружен вблизи позиции Na. Кроме того, эллипсоид теплового смещения атома Na был значительно удлинен. Таким образом, позиционное разупорядочение положения Na также было учтено при уточнении путем добавления еще одной позиции атома Na (обозначенного Na_d) в структурную модель. Уточнение разупорядочений в позициях Ti и Na позволило понизить результирующий фактор сходимости до значений $R = 1.69$ и 1.74% для кристаллов Nar-1 и Nar-2, соответственно (Mesto et al., 2015a, 2015b). Параметры элементарной ячейки, соответствующая информация о сборе рентгенодифракционных данных и уточнения структуры приведены в Таблице 9, тогда как финальные координаты атомов, заселенности позиций, эквивалентные и анизотропные параметры смещения представлены в Таблице 18 Приложения. Соответствующие длины межатомных связей и средние атомные числа приведены в Таблице 19 Приложения; параметры искажения координационных полиэдров приведены в Таблице 20 Приложения.

Из Таблицы 9 видно, что уточнение кристаллических структур образцов Nar-1 и Nar-2 привело к низким значениям фактора сходимости ($R \approx 1.7\%$). Аналогичные результаты ($R \approx 3.01\%$) были получены У. Количем и Э. Тиллманном (Kolitsch and Tillmanns, 2004), хотя их уточнение имело высокое значение $\Delta r_{\text{min}}/\Delta r_{\text{max}}$ ($-3.33/1.93 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$), что объясняет возможное присутствие локального разупорядочения в структуре, которое не было ими выявлено. Значения уточненных параметров элементарной ячейки для нарсарсукиита из Мурунского массива очень близки к значениям, указанным в работах Д. Пикора и М. Бюргера (Peacor and Buerger, 1962) и У. Колича и Э. Тиллманна (Kolitsch and Tillmanns, 2004) (см. Таблицу 9).

Согласно классификации Ф. Либау (Либау, 1988; Liebau, 2012), тетраэдрический каркас нарсарсукиита можно описать как неразветвленная двойная силикатная цепочка $\{2^1_\infty\}[\text{Si}_8\text{O}_{20}]\text{O}_2$, где $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ строится на последовательности $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ -колец, которые соединяются между собой, образуя трубчатую цепочку вдоль оси c (Рисунок 10). Образуя микропористый каркас, цепочки $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ соединены с прямыми цепочками из октаэдров $[\text{TiO}_5]^{6-}$, скрепленных между

собой вершинами. Каждая цепочка $[\text{TiO}_5]^{6-}$ связана с четырьмя $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ -цепочками, а каждая $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ связана с четырьмя цепочками $[\text{TiO}_5]^{6-}$. В полостях трубок, образованных двумя $[\text{TiO}_5]^{6-}$ - и двумя $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ -цепочками, располагаются атомы Na в координации 7 (Рисунок 11). Размеры полостей в исследованном образце очень близки ($\sim 1.5 \times 3.91 \text{ \AA}$ и $\sim 0.84 \times 0.84 \text{ \AA}$) к размерам таковых в нарсарсуките в работах Д. Пикора и М. Бюргера (Peacor and Buerger, 1962) и У. Колича и Э. Тиллманнса (Kolitsch and Tillmanns, 2004).

Таблица 9. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры изученного мурунского нарсарсукиита в сравнении с литературными данными.

	Данная работа		Сэйдж Крик, Монтана; Peacor and Buerger (1962)	Мон-Сент- Илер, Канада; Kolitsch and Tillmanns, 2004
	Nar-1	Nar-2		
Размеры кристалла, мм	0.22×0.39×0.60	0.07×0.19×0.47	0.20×0.28×0.30	0.08×0.08×0.15
<i>a</i> (Å)	10.7140(1)	10.7183(2)	10.726(9)	10.722(2)
<i>b</i> (Å)	7.9478(1)	7.9511(1)	7.947(6)	7.951(2)
<i>V</i> (Å ³)	912.33(2)	913.44(3)	914(1)	914.1(3)
Пр. гр.	<i>I4/m</i>	<i>I4/m</i>	<i>I4/m</i>	<i>I4/m</i>
Общее число отражений	1934	1818	469	884
Руср (%)	1.49	2.03		0.66
Пределы <i>h</i>	–20, 20	–19, 19		–16, 16
Пределы <i>k</i>	–21, 20	–19, 20		–11, 11
Пределы <i>l</i>	–14, 15	–13, 15		–12, 12
Число независимых отражений (<i>I</i> > 3σ(<i>I</i>))	1872	1618		828
Число уточняемых параметров	54	54		51
<i>R</i> 1 (%)	1.69	1.74	8.00	3.01
<i>wR</i> 2 (%)	1.65	2.01		7.55
<i>S</i>	0.965	0.975		1.089
Δρ _{min} /Δρ _{max} , э/Å ³	–0.54/1.13	–0.41/1.00		–3.33/1.93

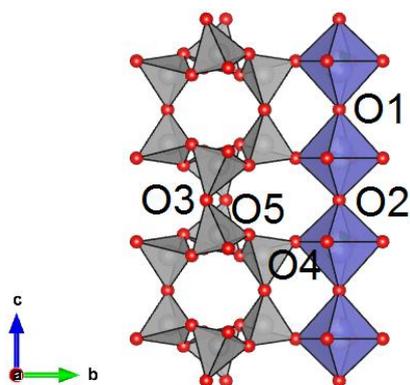


Рисунок 10. Фрагмент кристаллической структуры нарсарсукиита: две цепочки $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ и их соединение с октаэдрической цепочкой $[\text{TiO}_5]^{6-}$. Si-тетраэдры закрашены серым цветом, Ti-октаэдры – сиреневым.

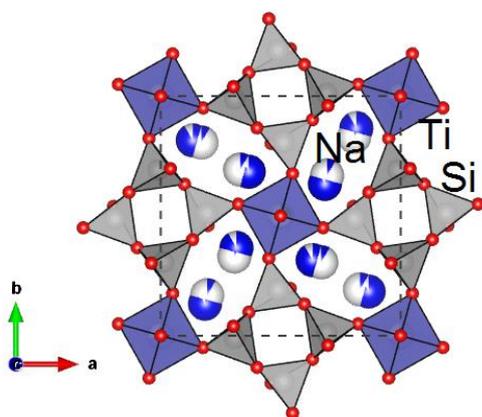


Рисунок 11. Кристаллическая структура нарсарсукита в проекции вдоль оси c . Si-тетраэдры закрашены серым цветом, Ti-октаэдры – сиреневым, атомы Na – синие сферы. Частично белая закрашка сфер означает вакансии в соответствующих позициях

Д. Пикор и М. Бюргер (Peacor and Buerger, 1962) рассматривали тетраэдрические цепочки в структуре нарсарсукита как полимеризацию колец $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$. Кольца Si-тетраэдров в нарсарсуките аналогичны таковым в щербаковите и апофиллите (Matsueda et al., 1981; Uvarova et al., 2003). Е. Соколова и Ф. Хоторн (Sokolova and Hawthorne, 2004) связали размер параметра c элементарной ячейки с повторением цепочки $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ вдоль этой оси. И.В. Рождественская и С.В. Кривовичев (2011), напротив, рассматривали тетраэдрический каркас нарсарсукита как конденсацию четырехчленных колец, образующих трубчатые цепочки тетрагонального поперечного сечения. Эти кольца можно описать циклической последовательностью UDUD-направленных («up» («вверх») и «down» («вниз»)) $[\text{SiO}_4]$ -единиц (Рисунок 10). Уникальная цепочка нарсарсукита имеет обозначение *nsc* (тип А) и может быть обнаружена в девяти типах каркасов: APD (соединение $\text{Al}_{16}\text{P}_{16}\text{O}_{64}$), ATV (соединение $\text{Al}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{48}$), AEL (соединение $\text{Al}_{20}\text{P}_{20}\text{O}_{80}$), PSI (филлипсит), DFT (соединение $[(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_2][\text{Co}_4\text{P}_4\text{O}_{16}]$), AFI (соединение $[(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N})(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})][\text{Al}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{48}]$), AET (соединение $\text{Al}_{36}\text{P}_{36}\text{O}_{144}$), AFO (соединение $\text{Al}_{10}\text{P}_{10}\text{O}_{40}$) и SAF (Guo et al., 2017). Три типа каркаса AET, АНТ (соединение $[(\text{H}_2\text{O})_8][\text{Al}_6\text{P}_6\text{O}_{24}]$) и VFI (соединение $[(\text{H}_2\text{O})_{42}][\text{Al}_{18}\text{P}_{18}\text{O}_{72}]$) содержат двойную нарсарсукитовую цепочку (обозначается *dnc*, тип С), и считаются производными от типичной одиночной цепочки нарсарсукита. Тетраэдрическая цепочка нарсарсукита аналогична цепочкам в синтетических соединениях $\text{K}_2\text{ScF}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ (Kolitsch and Tillmanns, 2004) и $\text{Pb}_6\text{O}[(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{20}]$ (Siidra et al., 2009), тогда как октаэдрическая цепочка аналогична перовскитовой (CaTiO_3 , Veran et al., 1996) и цепочкам в структуре других титаносиликатов, например, титанита ($\text{CaTiO}[\text{SiO}_4]$, Taylor and Brown, 1976), батисита ($\text{BaNa}_2\text{Ti}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]\text{O}_2$, Никитин и Белов, 1962), коробицынита ($\text{Na}_{8-x}\text{Ti}_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})(\text{O},\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_8$, Chukanov et al., 1999, 2002), щербаковита ($\text{K}_2\text{NaTi}_2\text{O}(\text{OH})[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$, Uvarova et al., 2003) и синтетического соединения $\text{K}_2\text{ScF}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ (Kolitsch and Tillmanns, 2004).

В кристаллической структуре нарсарсукита независимыми кристаллографическими катионными позициями являются: тетраэдрически координированный Si; октаэдрически координированный Ti; и внекаркасная позиция Na. В тетраэдрической позиции индивидуальные

расстояния Si–O находятся в диапазоне от 1.5824(3) до 1.6345(3) Å для кристалла Nar-1 и от 1.5835(3) до 1.6352(3) Å для кристалла Nar-2. Наименьшее расстояние – Si–O₄, где O₄ – мостиковый атом кислорода между тетраэдром и октаэдром; тогда как Si–O₅ (где O₅ – мостиковый атом между двумя тетраэдрами) – самое длинное межатомное расстояние (Таблица 19 Приложения). Обычно короткие расстояния Si–O связаны с большими углами O–Si–O (Gibbs et al., 1972). Это утверждение справедливо и для мурунского нарсарсукита, который имеет среднее значение $\langle \text{O}_3\text{–Si–O}_4 \rangle \approx 114.9(1)^\circ$ вместо идеального значения 109.47° . Д. Пикор и М. Бюргер (Peacor and Buerger, 1962) зафиксировали слегка увеличенные длины связей Si–O₄ (1.60 Å) и Si–O₅ (1.64 Å) в нарсарсуките из Монтаны по сравнению с нашими образцами и канадским нарсарсукитом из работы У. Колича и Э. Тиллманса (Kolitsch and Tillmanns, 2004) (Таблица 19 Приложения). Октаэдрическая позиция в нарсарсуките из Мурунского массива разделена на две подпозиции, заселенные в основном Ti и Fe³⁺ в соотношении Ti / Fe $\approx 0.7/0.3$ и отдаленные друг от друга на ~ 0.36 Å (Таблицы 18 и 19 Приложения). Та же особенность была обнаружена в структуре щербаковита (Uvarova et al., 2003), где Ti был частично замещен на Nb, а две подпозиции были удалены друг от друга на 0.48 Å. Следует отметить, что среднее расстояние в Ti-октаэдре ($\langle \text{Ti–O} \rangle \approx 1.997(1)$ Å) несколько больше, чем у октаэдра Fe ($\langle \text{Fe–O} \rangle \approx 1.973(1)$ Å). Это можно объяснить тем, что: (1) октаэдр Ti сильно искажен относительно октаэдра Fe (OAV $\sim 87.8^\circ$ vs 0.3°); и (2) атомный радиус F – вершина октаэдра Fe – короче, чем радиус кислорода (вершина октаэдра Ti). Октаэдр Ti исследованных образцов, в свою очередь, более искажен, чем в нарсарсуките из Монтаны и Канады (OAV $\approx 32.7^\circ$ и 38.6° , Таблица 20 Приложения). На разупорядочен по двум подпозициям (обозначенным Na и Na_d), удаленным друг от друга на ~ 0.4 Å и заселенным в соотношении: Na/Na_d $\approx 0.92/0.08$ (Таблицы 18 и 19 Приложения). Положение Na имеет семерную координацию с $\langle \text{Na–O} \rangle = 2.516(2)$ и $2.517(2)$ Å, а атом Na_d окружен восемью атомами кислорода со средним расстоянием $\langle \text{Na}_d\text{–O} \rangle = 2.71(2)$ и $2.72(3)$ Å для кристаллов Nar-1 и Nar-2, соответственно (Таблица 19 Приложения). Такая же координация и аналогичные значения расстояния $\langle \text{Na–O} \rangle$ для позиции Na были обнаружены Д. Пикором и М. Бюргером (Peacor and Buerger (1962)) и У. Количем и Э. Тиллмансом (Kolitsch and Tillmanns, 2004), см. Таблицу 19 Приложения. В кристаллической структуре нарсарсукита пять независимых атомов кислорода: O₁ и O₂ являются общими для двух последовательно соединяющихся Ti-октаэдров; O₄ – общий для Ti-октаэдра и Si-тетраэдра; O₃ и O₅ являются общими для двух Si-тетраэдров (Рисунок 10). В исследуемом соединении значения сумм валентных усилий удовлетворительны для всех атомов кислорода, кроме O₂ (Таблица 10). В частности, сумма валентных усилий положения O₂ (1.58 в.е.) зависит от связи с двумя атомами Ti/Fe и четырьмя атомами Na. Такое низкое значение объясняется замещением $\text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{F}^-, \text{OH}^-$. Аналогичные результаты были получены для образцов в работах Д. Пикора и М. Бюргера (Peacor and Buerger (1962)) и У. Колича

и Э. Тиллманса (Kolitsch and Tillmanns, 2004), но кислород O1 в тех образцах менее валентно насыщен по сравнению с нарсарсукитом из Мурунского массива (в среднем 1.64 в.е. в образцах из литературных данных против значения 1.90 в.е. в исследуемых образцах, соответственно). К. Вагнер с соавторами (Wagner et al., 1991)) также сообщали, что сумма валентных усилий O1 = 1.572 в.е., и предполагали, что это значение коррелирует с возможным разупорядочением положения Na.

Кристаллохимические формулы изучаемых образцов нарсарсукиита:



Таблица 10. Суммы валентных усилий в изученном нарсарсукиите по сравнению со значениями, рассчитанными для образцов, описанных в литературе (Peacor and Buerger, 1962, и Kolitsch and Tillmanns, 2004). Значения выражены в валентных единицах.

Nar-1					Nar-2				
	Na	Ti/Fe	Si	Σ		Na	Ti/Fe	Si	Σ
O1		0.951 ^(×2)		1.902	O1		0.950 ^(×2)		1.900
O2	0.170 ^(×4)	0.450 ^(×2)		1.580	O2	0.170 ^(×4)	0.449 ^(×2)		1.578
O3			1.005 ^(×2)	2.010	O3			1.003 ^(×2)	2.006
O4	0.193 ^[×2] 0.094 ^[×2]	0.582 ^[×4]	1.114	1.983	O4	0.193 ^[×2] 0.094 ^[×2]	0.580 ^[×4]	1.111	1.978
O5	0.142 ^[×2]		0.972 0.980	2.094	O5	0.141 ^[×2]		0.972 0.977	2.090
Σ	1.028	3.729	4.071		Σ	1.026	3.719	4.063	
Peacor and Buerger (1962)					Kolitsch and Tillmanns (2004)				
	Na	Ti	Si	Σ		Na	Ti	Si	Σ
O1		0.780 ^(×2)		1.560	O1		0.859 ^(×2)		1.718
O2	0.154 ^(×4)	0.480 ^(×2)		1.576	O2	0.161 ^(×4)	0.433 ^(×2)		1.510
O3			0.995 ^(×2)	1.990	O3			1.003 ^(×2)	2.006
O4	0.086 ^[×2] 0.192 ^[×2]	0.651 ^[×4]	1.061	1.990	O4	0.193 ^[×2] 0.089 ^[×2]	0.615 ^[×4]	1.108	2.005
O5	0.140 ^[×2]		0.962 1.026	2.128	O5	0.141 ^[×2]		0.970 0.980	2.091
Σ	0.990	3.864	4.044		Σ	1.007	3.752	4.061	

[×2], [×4]: для расчета суммы валентных усилий для катионов,
(×2), (×4): для расчета суммы валентных усилий для анионов.

Отмечается, что на Рисунке 8, отображающем зависимость между содержанием F и Fe в составе изучаемого нарсарсукиита в сравнении с предыдущими работами, мурунский нарсарсукиит имеет средние значения содержаний Fe и F. Отношение $\text{Ti}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ (~3.36 а.ф.е.) и содержание ($\text{F}^- + \text{OH}^-$) (~0.30 а.ф.е.) в формуле согласуется с суммами валентных усилий, рассчитанными для октаэдрической позиции (~3.7 в.е.) и для кислорода O2 (~1.6 в.у.). Было обнаружено удовлетворительное соответствие между средним атомным номером и средними межатомными расстояниями, полученными с помощью монокристалльной рентгеновской дифракции и

электронно-зондового микроанализа (Таблица 19 Приложения). Расчетные межатомные расстояния были получены с использованием ионных радиусов Р. Шеннона (Shannon, 1976).

Приведенные выше формулы сбалансированы на основе следующего механизма замещения: $R^{4+} + O^{2-} \leftrightarrow R^{3+} + (F^-, OH^-)$, где $R^{4+} = Ti, Zr$, а $R^{3+} = Fe, Al$. Этот механизм также был предложен в работе К. Вагнера и соавторов (Wagner et al., 1991), где было сформулировано предположение, что нарсарсуцит является промежуточным соединением между двумя возможными конечными членами ряда: $Na_2(Ti, Zr)OSi_4O_{10}$ и $Na_2Fe^{3+}FSi_4O_{10}$. Однако А. Рид (Read, 1991) предложил иную реакцию замещения для канадского нарсарсуquita: $2Ti^{4+} \leftrightarrow (Fe, Mn, Y)^{3+} + Nb^{5+}$. Отмечается очень близкое сходство структурной формулы мурунского нарсарсуquita с изученными и опубликованными ранее образцами (кроме обогащенных Mn и Zr образцов, описанных в работах А. Рида (Read, 1991) и К. Вагнера и др. (Wagner et al., 1991)). Как правило, формулы нарсарсуquita характеризуются очень низкой степенью замещения Si на Al в тетраэдрической позиции и Na на K (или Ba, Ca) в полостях структуры. Кроме того, на октаэдрическую позицию в значительной степени влияет вхождение в нее трехвалентных катионов, в основном Fe^{3+} (от 0.08 до 0.32 а.ф.е.), которое балансируется присутствием F^-/OH^- , обеспечивающим электронейтральность структуры. В самом деле, если предположить, что цепочка октаэдров с общими вершинами полностью заселена атомами Ti в катионных позициях, вычисленная сумма валентных усилий связей для атомов кислорода, общих для двух октаэдров (то есть O1 и O2), составит 1.34 в.е. В нарсарсуците на сумму валентных усилий позиции O2 оказывают влияние атомы Na, расположенные в крупных полостях структуры. Как для исследованных нами образцов, так и для описанных в литературе нарсарсуцитов (Peacor and Buerger, 1962; Kolitsch and Tillmanns, 2004) для поддержания баланса заряда требуется вклад в сумму валентных усилий позиции кислорода O2 (~0.70 в.е.) со стороны четырех атомов Na. Сумма валентных усилий положения атома O2 для исследованных и литературных образцов (~1.6 в.е.) свидетельствует о замещении O^{2-} на F^- (или OH^-) в этой позиции, как того требует замещение Ti^{4+} на атомы Fe^{3+} . Таким образом, предполагается, что особенность кристаллической структуры нарсарсуquita влияет на химический состав минерала. Как следствие, общая формула нарсарсуquita должна быть записана как $Na_4\{(Ti^{4+}_{1-x}, M^{3+}_x)[O_{1-x}(OH, F)_x]\}_2(Si_8O_{20})$, где $0 < x \leq 1$.

При сравнении нарсарсуquita с синтетическими изоструктурными аналогичными соединениями, $K_2ScF[Si_4O_{10}]$ и $Rb_2ScF[Si_4O_{10}]$ (Kolitsch and Tillmanns, 2004) и фаза I (Kahlenberg et al., 2014), наблюдается, что внутренние полости в трубке имеют эллиптическое поперечное сечение с разными значениями свободного диаметра. В частности, исследованная структура нарсарсуquita имеет эллиптическое сечение со свободными диаметрами $3.9113(7) \times 1.5089(6) \text{ \AA}$ (см. Рисунок 11), тогда как для синтетических соединений $K_2ScF[Si_4O_{10}]$ и $Rb_2ScF[Si_4O_{10}]$ они составляют $4.498(1) \times 1.652(1) \text{ \AA}$ и $3.137(5) \times 1.414(3) \text{ \AA}$. Кроме того, исследуемый нарсарсуцит

имеет меньшие значения параметров элементарной ячейки и её объема по сравнению с соединениями $K_2ScF[Si_4O_{10}]$ и $Rb_2ScF[Si_4O_{10}]$ ($V = 912.89(4)$ vs $1025.6(4)$ и $1050.19(9)$ Å³, соответственно). Наконец, плотность каркаса, определяемая как количество высокозарядных катионов (узлов каркаса) на 1000 Å³ (FD), имеет более высокое значение в нарсарсуките (Chukanov and Pekov, 2005), чем в двух других соединениях (21.91 vs 19.50 и 18.99, соответственно). Чем меньше значение параметра FD, тем выше способность минерала к ионному обмену. В любом случае, FD нарсарсукита лежит в диапазоне от 14 до 22, который типичен для цеолитов и других микропористых соединений (Chukanov and Pekov, 2005). Среди микропористых структур очень низкие значения плотности каркаса ($FD < 16$) были обнаружены для титаносиликатов ETS-10 и ETS-4, которые при прокаливании до ~700 °C могут превращаться в нарсарсукит (Rocha and Anderson, 2000).

2.5. Кристаллохимические особенности гакманита (разновидность содалита) из Инаглинского месторождения

Гакманит $Na_8Al_6Si_6O_{24}(Cl,S)_2$ – серосодержащая разновидность содалита, которая обладает фотохромными и люминесцентными свойствами, впервые была найдена в 1807 году Карлом Л. Гизеке в щелочном массиве Илимаусак (Гренландия). Такой содалит – «розовый содалит» – был охарактеризован как минерал ярко-розового цвета на свежем сколе, который, однако, меняет цвет на зелёный через несколько часов на солнечном свете (Allan, 1834). Данный эффект изменения цвета – фотохромизм (тенебресценция): под влиянием солнечного света яркая розовая или красновато-пурпурная окраска гакманита довольно быстро выцветает и минерал становится бесцветным или серо-зеленоватым, но под воздействием длинноволнового ультрафиолетового света (365 нм) или рентгеновского излучения окраска некоторых образцов восстанавливается. Химический состав «розового содалита» из Ловозерского массива (Кольский полуостров) впервые был получен Л. Боргстрёмом, обнаружившем, что образец содержит 0.39 мас. % серы в виде S^{2-} (Borgström, 1901a). Л. Боргстрём назвал серосодержащий содалит гакманитом в честь Виктора Акселя Гакмана, геолога, предоставившего ему для исследования образец содалитового сиенита – тавита из Ловозёрского массива. Фотохромизм гакманита объясняется присутствием в его составе серы, изоморфно замещающей ионы хлора, однако точная форма вхождения её в структуру (S^{2-} , S_2^{2-} , $(SO_4)^{2-}$ и т.д.) до сих пор оставалась предметом дискуссий (Kirk, 1955; Carvalho et al., 2018). При том относительно механизма данного явления, независимо от формы вхождения серы, большинство исследователей сходятся во мнении: для компенсации заряда аниона возникает вакансия хлора, на которую под воздействием ультрафиолетового или рентгеновского излучения происходит фотоиндуцированный перенос

электрона с образованием пары (S^{2-} , S_2^{2-} , $(SO_4)^{2-}$ и т.д.) и вакансии, захватившей электрон. Это приводит к образованию F-центра: $S'_{Cl} + V'_{Cl} \leftrightarrow S^x_{Cl} + e^x_{Cl}$ (Warner and Hutzen, 2012). Окраску минералу после облучения придаёт поглощение в области 520–560 нм, обусловленное переходами в F-центрах, а обесцвечивание минерала обеспечивает медленное фото- или термически-активированное возвращение захваченного электрона в сульфидный, дисульфидный, сульфатный или иной анион (Medved, 1954; Williams et al., 2010). Окраска некоторых образцов (например, светло-оранжевых гакманитов из Афганистана) может быть временно восстановлена под воздействием гамма-облучения дозой 150 кГр (Blumentritt et al., 2024). При активизации механизма фотохромизма гакманиты могут быть использованы для картографирования гамма-дозы в условиях облучения, а также как материал памяти, обладающий уникальной способностью запоминать ранее полученные дозы гамма-облучения (Vuori et al., 2022). В дополнение к изменению окраски, образцы гакманита часто обладают интенсивной фотолюминесценцией, испуская жёлтое, оранжево-жёлтое или оранжевое свечение под воздействием длинноволнового ультрафиолетового излучения (365 нм). Это связывалось с присутствием полисульфид-иона S_2^{2-} (Kirk, 1955; Ballentyne and Bye, 1970; Warner, 2011) или аниона S_2^- (Taylor et al., 1970; Deb and Gallivan, 1972; Warner, 2011; Kaiheriman et al., 2014). Кроме того, в гакманите отмечалась люминесценция, связанная с примесными центрами Fe^{3+} , Mn^{2+} , Eu^{2+} и Ce^{3+} (Sidike et al., 2007). Одно из недавних исследований (Merízio et al., 2024) показало возможность использования синтезированного материала на основе структуры и свойств гакманита в направлении сочетания экологически чистого процесса синтеза и экологически чистого твердого материала с характеристикой постоянного свечения. Однако, отметим, что ЭПР-спектр исследуемого гакманита из щелочного массива Инагли, представленный у Т.А. Радомской с соавторами (2020) не имеет характерных для F-центров (вакансия хлора, захватившая электрон) линий, что указывает на отсутствие вакансионного механизма компенсации заряда в исследуемом минерале (Шендрик и др., 2023e). Недавно полученные результаты исследования Ч. Сонга с соавторами (Song et al., 2023) подтвердили, что изменение цвета гакманита при фотохромизме вызвано совместным действием F-центра и кислородных дырочных центров.

Результаты исследования химического состава гакманита из микроклин-альбит-амфиболовых пегматитов с натролитом Инаглинского массива и некоторых других щелочных комплексов представлены в Таблице 11. Атомное отношение Si/Al в близко к 1.0. Кристаллохимическая формула инаглинского гакманита имеет вид: $Na_{8.07}K_{0.02}Fe_{0.01}(Al_{5.96}Si_{6.04})O_{24.09}(Cl_{1.66}S_{0.17})$.

В гакманите обнаружены примеси TiO_2 (0.07–0.45 мас. %) и BaO (0.3–0.7 мас. %). Подобные концентрации примесей BaO обнаружены также в содалите из пегматита горы

Кукисвумчорр в Хибинском массиве (Минералы, 2003) и в содалите из вулканических пород Вультуре (Di Muro et al., 2004) и Везувия (Balassone et al., 2016). Примеси TiO_2 могут объясняться наличием микровостков титаносодержащих минералов в гакманите (Радомская и др., 2019).

Наибольшее сходство по содержанию основных компонентов и дополнительных анионов имеют образцы гакманита из Инаглинского, Хибинского (Borgström, 1901b) массивов и Илимаусака (Zahoransky et al., 2016) (Таблица 11). С образцами гакманита из пегматитов комплекса Илимаусак инаглинский гакманит объединяет не только близость химического состава, но и похожие оптические характеристики (Радомская и др., 2020): цвет при дневном освещении – зеленый, фотолюминесценция при длинноволновом (365 нм) ультрафиолетовом облучении – желто-оранжевая. Однако при коротковолновом (254 нм) УФ облучении фотолюминесценция образцов различается: Инаглинский гакманит (данная работа) и TZ_C1 (Zahoransky et al., 2016, Таблица 11) – красно-оранжевая, HF_A-dark (Zahoransky et al., 2016, Таблица 11) – желто-оранжевая, ILM 158 (Zahoransky et al., 2016, Таблица 11) – оранжевая. У образца под номером ILM 158, также как и у инаглинского гакманита, фотохромизм проявлен слабо. В работе (Zahoransky et al., 2016) на большом массиве данных показано, что количество серы оказывает решающее влияние на свечение S-содержащего содалита. Люминесцирующие разновидности содалита, как правило, обогащены серой по сравнению с нелюминесцирующими образцами. В то же время, есть и люминесцирующие образцы с очень низким содержанием серы. Также было установлено, что наиболее сильный фотохромизм присущ для образцов с низкими концентрациями Fe, Mn и S.

Инфракрасный спектр исследуемого гакманита был получен в области от 4500 до 520 cm^{-1} (Рисунок 12). В спектре наблюдается полоса с максимумом при 667 cm^{-1} , связанная с деформационными колебаниями тетраэдрического каркаса (Henderson and Taylor, 1979; Ballirano et al., 1991; Carvalho et al., 2018). Полосы с максимумами при 711 и 735 cm^{-1} относятся к деформационным колебаниям входящих в каркас цепочек O–Si–O и O–Al–O соответственно (Stroud et al., 1979; Carvalho et al., 2018). Полоса с максимумом при 982 cm^{-1} отражает валентные колебания Si–O. Пик в области 1028 cm^{-1} связан с асимметричными валентными колебаниями Si–O–Si (Henderson and Taylor, 1979; Ballirano et al., 1991). Появление полосы в области 1715 cm^{-1} обусловлено комбинацией мод T–O при 711 и 982 cm^{-1} , а полоса при 1968 cm^{-1} связана с обертоном мод T–O при 667 и 982 cm^{-1} (Bellatreccia, 2009; Zilio and Bagnato, 1984). Пики в области 1426 и 2353 cm^{-1} , скорее всего, обусловлены колебаниями CO_3 и CO_2 воздуха соответственно. Широкая асимметричная полоса с максимумом в области 3457 cm^{-1} объясняется валентными колебаниями молекул воды, поглощенных порошковым образцом; ей соответствует мода деформационного колебания при 1636 cm^{-1} (Bellatreccia et al., 2009).

Таблица 11. Химический состав (мас. %) и атомные доли (а.ф.е.) исследуемого гакманита.

	Инагли Данная работа	Илимаусак (Zahoransky et al., 2016)			Хибинский массив	
		TZ_C1	HF_A-dark	ILM 158	Borgström, 1901b	Дорфман, 1962
SiO ₂	37.3(6)	36.5(2)	36.9(3)	36.6(6)	36.99	37.11
Al ₂ O ₃	31.2(5)	31.5(2)	31.5(2)	31.6(4)	31.77	31.11
Fe ₂ O ₃	–	0.12(11)	0.01(11)	0.02(1)	0.17	1.08
FeO	0.04(2)	–	–	–	–	0.43
CaO	0.03(2)	0.01(1)	0.01(1)	0.01(1)	–	–
Na ₂ O	25.7(3)	25.9(1)	25.7(3)	25.6(3)	25.84	24.12
K ₂ O	0.09(3)	0.02(1)	0.02(1)	0.01(1)	0.16	0.25
S	0.57(9)	0.42(6)	0.7(1)	0.4(2)	0.39	0.77
Cl	6.0(2)	6.5(1)	6.1(2)	6.5(2)	6.44	6.92
Всего	100.75	100.95	100.98	100.9	101.76	102.03
–O=S	0.29	0.21	0.35	0.20	0.19	0.38
–O=Cl ₂	1.36	1.47	1.38	1.47	1.45	1.56
Сумма	99.46	99.28	99.25	99.18	100.11	99.89
Коэффициенты в формуле (Si+Al=12)						
Si	6.05	5.95	5.98	5.96	5.96	6.04
Al	5.95	6.06	6.02	6.05	6.06	5.96
Fe ³⁺	–	0.01	–	–	0.02	0.19
Fe ²⁺	0.01	–	–	–	–	–
Ca	–	–	–	–	–	–
Na	8.09	8.19	8.1	8.08	8.08	7.61
K	0.02	–	–	–	0.03	0.05
S	0.17	0.13	0.22	0.13	0.12	0.23
Cl	1.66	1.79	1.67	1.80	1.76	1.91

Условия проведения анализа: Jeol JXA-8200, ускоряющее напряжение – 20 кВ, ток пучка электронов – 2 нА, его диаметр – 10–20 мкм, время счета импульсов на пике линии – 10 с, фон с двух сторон от пика линии – по 5 с, в качестве стандартов использовались: альбит (Na, Al), диоксид (Ca, Si), пироп (Fe), ортоклаз (K), фторапатит (F), барит (Ba), сфалерит (S).

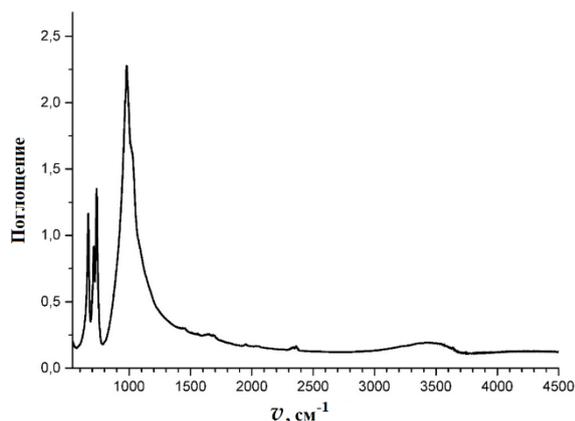


Рисунок 12. ИК-спектр гакманита из Инаглинского месторождения.

Кристаллографические характеристики изученного гакманита, данные монокристалльного эксперимента и уточнения структуры приведены в Таблице 12. Окончательные координаты атомов и параметры их смещения даны в Таблице 21 Приложения, избранные межатомные расстояния и углы – в Таблице 22 Приложения. Для сравнения в Таблице 22 Приложения приведены данные для гакманита из массива Сент-Илер (Канада) с параметром элементарной ячейки $a = 8.877 \text{ \AA}$ (Peterson, 1983).

Кристаллическая структура содалита-гакманита представлена на Рисунке 13. Ее основой является алюмосиликатный каркас содалитового типа (SOD), состоящий из плоских шестерных колец из AlO_4 - и SiO_4 -тетраэдров, уложенных с последовательностью чередования ABCABC в направлении тройной оси [111] (Рисунок 13а). Содалитовые полости кубооктаэдрической формы ограничены шестью четырехчленными кольцами тетраэдров параллельно $\{100\}$ и восемью шестичленными кольцами тетраэдров параллельно $\{111\}$ (Рисунок 13b). Расстояния Al–O = 1.7417(3) Å и Si–O = 1.6212(3) Å указывают на полную упорядоченность каркаса. Восемь ионов натрия в кубической элементарной ячейке структурно эквивалентны и лежат на ее диагоналях, причем четыре иона Na располагаются вблизи иона хлора в центре куба и четыре – вблизи ионов хлора в вершинах куба. Na координирован одним атомом Cl, тремя атомами O на расстоянии ~2.36 Å и тремя атомами O на расстоянии ~3.08 Å (Рисунок 13с). Ион Cl тетраэдрически координирован атомами Na (Cl–Na = 2.7454(4) Å). Уточненная заселенность позиции хлора составляет 0.9543(9) (т.е. <1), что может быть объяснено частичным замещением его на серу. Спектры возбуждения и люминесценции образца гакманита, представленные в работе Т.А. Радомской с соавторами (2020) подтверждают наличие в гакманите иона S_2^- . Предполагается, что один из атомов серы молекулы находится в частном положении 2(a), замещая Cl, а второй, расположенный от него на расстоянии ~2.06 Å (по данным Т.А. Радомской и др., 2020), может находиться либо в частном положении 12(f) на грани элементарной ячейки, либо в общем положении 24(i) (в этом случае его позиция расщепляется). Из-за низкой заселенности при уточнении кристаллической структуры на монокристалле эти позиции локализовать не удастся.

Таблица 12. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры гакманита.

Сингония, пространственная группа, Z	Кубическая, $P\bar{4}3n$, 1
a , Å	8.8939(3)
V , Å ³	703.52(7)
D_x , г/см ³	2.28
Размеры кристалла, мм	0.039×0.033×0.016
θ_{\min} – θ_{\max} , град	3.239–36.249°
Пределы h , k , l	$-14 < h < 14$, $-14 < k < 14$, $-14 < l < 14$
Общее число отражений/число усредненных отражений/ $R_{\text{уср}}$ /число независимых отражений ($I > 3\sigma(I)$)	32022/575/2.7/575
Число уточняемых параметров	20
S	1.02
R_1/wR_2	2.8/4.8
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, э/Å ³	–0.84/0.29

Анализ локального баланса валентных усилий в структуре гакманита, представленный в Таблице 13, показывает, что валентное насыщение позиции Cl составляет 0.8 валентных единиц.

Это может быть объяснено наличием в данной позиции в качестве примеси молекулярного центра, в котором более валентно насыщен второй атом S. При этом расчет указывает на отсутствие в данной структурной позиции более высокозарядных анионов или о присутствии которых в структуре гакманита сообщалось ранее (Curutchet and Le Bahers, 2016; Goettlicher et al., 2013; Sidike et al., 2007; Peterson, 1983). Согласно полученным данным, дополнительные анионы в гакманите из микроклин-альбит-амфиболовых пегматитов Инаглинского массива представлены Cl⁻ и S₂⁻ с длиной связи S–S, равной 2.06 Å по данным Т.А. Радомской и др. (2020). Выполненные расчеты указывают на отсутствие в структуре гакманита таких анионов, как S²⁻, S₂²⁻, (SO₄)²⁻.

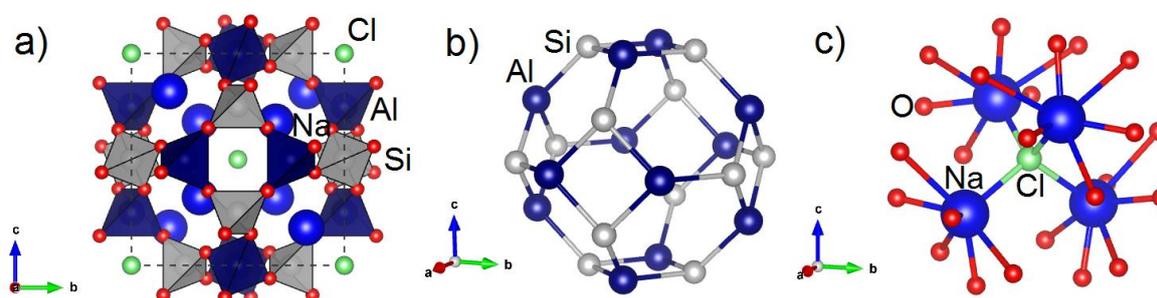


Рисунок 13. Кристаллическая структура гакманита: (а) – элементарная ячейка, (б) – схематическое изображение содалитовой полости; (с) – атом натрия, координированный шестью атомами кислорода и атомом хлора. Атомы Al, Si, Na, Cl и O – серая, тёмно-синяя, синяя, зелёная и красная сферы, Al- и Si-тетраэдры окрашены в серый и тёмно-синий цвет соответственно.

Таблица 13. Расчёт баланса валентных усилий для изучаемого гакманита.

	Si	Al	Na	Σ
O	1.008 ^(×4)	0.782 ^(×4)	0.221 ^(×3) ; 0.031 ^(×3)	2.043
Cl	–	–	0.200 ^[×4]	0.800
Σ	4.032	3.128	0.958	

Исследование содалита из Ковдорского железорудного месторождения, обладающего фотохромизмом и оранжевой люминесценцией, опубликованное Ю.Д. Гриценко с коллегами (2023), подтвердило вывод о присутствии серы в форме радикала S₂⁻ в составе минерала. Однако, в гакманите Ловозерского массива одной из главных форм нахождения сульфидной серы был установлен анион HS⁻ (Пеков и др., 2023), ранее впервые описанный нами в минерале канкринитовой группы – сульфгидрилбыстрите, Na₅K₂Ca(Al₆Si₆O₂₄)(S₅)(SH) (Sapozhnikov et al., 2017; Канева и др., 2017e; Chukanov et al., 2023c), и позднее встреченный Чукановым и др. в сапожниковите, Na₈(Al₆Si₆O₂₄)(HS)₂ (Chukanov et al., 2022d), образующем с содалитом непрерывный почти полный изоморфный ряд. В свете последних открытий, требуются

дальнейшие более детальные сравнительные оптико-кристаллохимические исследования образцов гакманита из рассматриваемых в работе щелочных месторождений.

2.6. Кристаллохимические особенности канкринита из Жидойского массива

Канкринит, $(\text{Na}, \text{Ca}, \square)_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CO}_3, \text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – широко распространенный минерал от белого, светло-голубого, серого до желтоватого, зеленоватого или ярко-желтого цвета. Своё название минерал получил по фамилии графа Георга Людвига Канкринна, министра финансов России в XIX веке. Канкринит представляет собой алюмосиликат, принадлежащий к семейству фельдшпатоидов, характеризующийся наличием в структуре слоев шестичленных колец Si- и Al-тетраэдров, уложенных друг на друга вдоль оси *c* и образующих трехмерный открытый каркас. Плотность каркаса, определяемая как число узлов каркаса на 1000 \AA^3 , равна 16.9 (Baerlocher et al., 2007), что лежит в диапазоне (от 14 до 22), характерном для цеолитов и микропористых минеральных фаз. Канкринит содержит $(\text{CO}_3)^{2-}$ как основной анионный компонент в пустотах каналов.

Кристаллическая структура канкринита была впервые расшифрована Л. Полингом в 1930 году (Pauling, 1930), а затем уточнена О. Ярчоу в 1965 году (Jarchow, 1965). Позднее Г. Гранди и И. Хассан (Grundy and Hassan, 1982), П. Баллирано и др. (Ballirano et al., 1995), П. Баллирано и А. Марас (Ballirano and Maras, 2004), Р.К. Расцветаева и др., 2007, Дж. Делла Вентура и др. (Della Ventura et al., 2009), И.В. Пеков и др. (Pekov et al., 2011), Н.В. Чуканов и др. (Chukanov et al., 2011), Э. Бонаккорси и С. Мерлино (Bonaccorsi and Merlino, 2005) проводили исследования кристаллохимии минералов группы канкринита с использованием электронно-зондового микроанализа, рентгеноструктурного анализа на монокристаллах и инфракрасной спектроскопии.

Исследованный нами канкринит был отобран из образца породы, найденного в Жидойском щелочном комплексе (Тункинский хребет, Иркутская область, Россия), расположенного в южном обрамлении Сибирского кратона и сложенного в основном силикатными породами с перовскитовыми и ильменитовыми пироксенитами, дайками ийолитов, нефелиновыми и канкринитовыми сиенитами, и карбонатитами (Ярмолюк и др., 2005). Канкринит здесь встречается в виде агрегатов призматических кристаллов серовато-розового цвета длиной до 3–5 мм; он ассоциирует с эгирином и нефелином. В наших работах (Shendrik et al., 2021; Канева и др., 2021b; Kaneva and Shendrik, 2022a) было показано, что после облучения образцы изучаемого канкринита приобретают синий цвет. Облучение образцов канкринита проводили рентгеновской трубкой с Pd-анодом (40 кВ, 20 мА) в течение 30 мин (104 Гр) при комнатной температуре. Происхождение синей окраски было установлено методами оптической

спектроскопии и ЭПР и описано (Shendrik et al., 2021): радиационная синяя окраска минерала обусловлена образованием дырочных $(\text{CO}_3)^{\cdot-}$ радикалов. Более того, впервые обнаружена и изучена собственная люминесценция в кристаллах канкринита (Kaneva and Shendrik, 2022a; Шендрик и др., 2022b): проведено исследование дырочных радиационных дефектов и собственной люминесценции. В нашей работе (Kaneva and Shendrik, 2022a) показано, что к образованию дырочных радикалов $(\text{CO}_3)^{\cdot-}$ приводит безызлучательный распад электронных возбуждений при температурах выше 120 К. Собственное свечение канкринита связано с излучательной рекомбинацией электронных возбуждений.

Результаты анализа химического состава, полученные в десяти анализируемых точках, показывают, что исследованные образцы относительно однородны. Содержания: Al_2O_3 (29.5–29.9 мас.%), SiO_2 (35.2–35.5 мас.%), Na_2O (19.0–19.9 мас.%), CaO (6.3–6.8 мас.%), K_2O (0.04–0.07 мас.%), SO_3 (0.5–0.7 мас.%), содержание Cl (0–0.08 мас.%) (всего 91.7–92.7 мас.%; условия проведения анализа: JEOL JXA-8200, ускоряющее напряжение – 15 кВ, ток пучка – 5 нА, размере пятна ~20 мкм, стандарты: пироп (Si), альбит (Al, Na), диопсид (Ca), ортоклаз (K), ZnS (S), Cl-апатит (Cl)). Наличие групп CO_3 и молекул H_2O в составе минерала было подтверждено методами инфракрасной и КР-спектроскопии.

Кристаллохимическая формула, рассчитанная из расчета 12 атомов (Si+Al) на формульную единицу, для исследуемого канкринита:



Инфракрасный спектр поглощения канкринита представлен на Рисунке 14. Спектр состоит из группы перекрывающихся интенсивных полос валентных колебаний с пиками поглощения в следующих областях спектра: (а) 980 и 1080 cm^{-1} – валентные колебания алюмосиликатного каркаса; б) три относительно узкие полосы, соответствующие смешанным колебаниям тетраэдрического каркаса (в области 578 cm^{-1} , 621 cm^{-1} и 675–685 cm^{-1}); (в) асимметричные валентные колебания $\nu_3 (\text{CO}_3)^{2-}$ в диапазоне 1360–1590 cm^{-1} и внеплоскостная мода $\nu_2 (\text{CO}_3)^{2-}$ при 855 cm^{-1} ; (г) деформационное колебание при 1628 cm^{-1} и валентное колебание в диапазоне 3000–3800 cm^{-1} молекул воды, находящихся в канкринитовых полостях (Chukanov et al., 2011). Моды, связанные с анион-радикалами $(\text{SO}_4)^{2-}$, расположенные обычно при 585 cm^{-1} в спектре КР (Sapozhnikov et al., 2021) и при 1160–1180 cm^{-1} в инфракрасном спектре (Chukanov et al., 2011), в исследованном канкрините не наблюдаются. Интенсивная мода ν_1 группы $(\text{SO}_4)^{2-}$ при 990–1000 cm^{-1} перекрывается полосами алюмосиликатного каркаса.

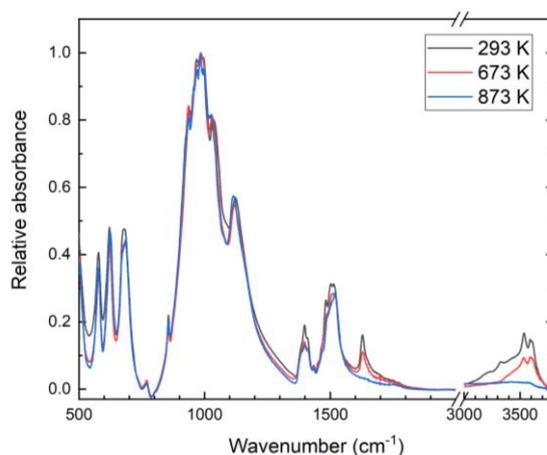


Рисунок 14. Инфракрасные спектры поглощения канкринита до отжига и после дегидратации при 673 и 873 К. Спектры измерены при комнатной температуре в одинаковых условиях.

Полосы поглощения смешанных колебаний алюмосиликатного каркаса в диапазоне 570–700 см^{-1} чувствительны к внутренней структуре фельдшпатоидов. Н.В. Чуканов с коллегами (Chukanov et al., 2011) обнаружили корреляцию между положением полос смешанных колебаний каркаса и типами каркаса в разных канкринитах. Образцы с каркасом АВ-типа показывают отчетливые полосы в этом диапазоне; изменения в укладке слоев характеризуются дополнительным расщеплением полос, связанных со смешанными колебаниями каркаса. В исследуемом образце полосы при 578 и 685 см^{-1} соответствуют спектрам твердых растворов канкринита с каркасом АВ-типа, на структуру которого слабо влияют молекулы воды (Chukanov et al., 2011). Как указывалось выше, карбонат-анион $(\text{CO}_3)^{2-}$ является наиболее распространенным внекаркасным комплексом в канкринитоподобных минералах. В основном эти анионы плоские и имеют симметрию, близкую к D_{3h} . В ИК-спектре они имеют три активные моды (Рисунок 14). Наиболее чувствительными к окружению являются асимметричные валентные колебания $\nu_3(\text{CO}_3)^{2-}$ в диапазоне 1360–1590 см^{-1} . Эта мода дважды вырождена и расщепляется на две полосы при 1400 и 1500 см^{-1} . Полоса 1400 см^{-1} имеет слаборазрешенную структуру с пиками при 1385, 1398, 1409, 1434 см^{-1} . Полоса около 1500 см^{-1} также имеет структуру с пиками при 1450, 1483, 1503, 1515, 1520 см^{-1} . Это подтверждает данные, полученные при уточнении структуры – в исследованном канкрините существуют два неэквивалентных положения $(\text{CO}_3)^{2-}$. Н.В. Чуканов и др. (Chukanov et al., 2011) указали, что содержание Са в канкрините было наиболее важным фактором, определяющим расщепление и положение второй полосы, связанной с модой ν_3 . Среднее положение второй полосы моды ν_3 около 1500 см^{-1} обычно наблюдается в кальций-обогащённых канкринитовых минералах с содержанием кальция 1.19-1.6 а.ф.е. Это согласуется с кристаллохимическими данными (1.2 а.ф.е.). Расщепление и

положение второй полосы можно объяснить генерацией цепных колебаний за счет резонанса между колебаниями ν_3 -типа соседних кластеров $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)$ (Chukanov et al., 2011).

Спектры комбинационного рассеяния канкринита были измерены до и после облучения, они представлены на Рисунке 15. Интенсивная полоса при 1057 см^{-1} относится к моде симметричного валентного колебания $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$. К. Накамото и соавторы (Nakamoto et al., 1957) впервые опубликовали и свели в таблицу классификацию анионов $(\text{CO}_3)^{2-}$. Свободный ион $(\text{CO}_3)^{2-}$ с симметрией D_{3h} проявляет четыре нормальные колебательные моды: симметричное валентное (ν_1), внеплоскостное деформационное (ν_2), дважды вырожденное асимметричное валентное (ν_3) и дважды вырожденное деформационное (ν_4) колебания. Симметрии этих мод и возникают при $1063, 879, 1415$ и 680 см^{-1} , соответственно. Вторая полоса наблюдается при 1049 см^{-1} и также относится к колебанию $(\text{CO}_3)^{2-}$. Поскольку в структуре две неэквивалентные позиции $(\text{CO}_3)^{2-}$, связанные как с одновалентными, так и с двухвалентными катионами, это может привести к двум симметричным валентным колебаниям.

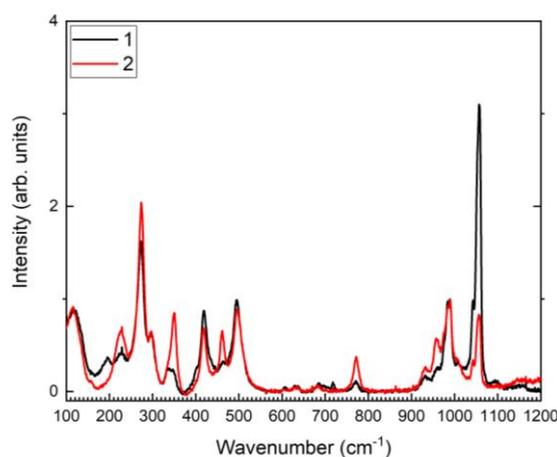


Рисунок 15. Спектры КР канкринита до (кривая 1) и после облучения (104 Гр) (кривая 2)

Серия слабых полос при $930, 960, 1005$ и интенсивная полоса при 985 см^{-1} относятся к асимметричным валентным колебаниям алюмосиликатного каркаса (Т–О–Т). Полоса слабой интенсивности при 770 см^{-1} может обуславливаться межтетраэдрическими симметричными валентными колебаниями Т–О–Т (Gatta et al., 2012). Однако в карбонатных минералах, таких как коалингит, бругнателлит, пик в области $760\text{--}800\text{ см}^{-1}$ был отнесен к деформационным ν_4 модам колебания $(\text{CO}_3)^{2-}$ (Frost and Bahfenne, 2009). Т. Мартинс и др. (Martins et al., 2017) также отнесли пик 770 см^{-1} к деформационной ν_4 моде колебания $(\text{CO}_3)^{2-}$ в канкрините. Пики ниже 500 см^{-1} : $495, 420, 345, 337, 295, 275, 225, 195, 115\text{ см}^{-1}$ интерпретируются как деформационные моды $\nu\delta\text{O--Si(Al)--O}$ и $(\text{Na--Ca)--O}$ алюмосиликатного каркаса (Gatta et al., 2012; Решетняк и др., 1988). В области $3500\text{--}3620\text{ см}^{-1}$ две слабые полосы с максимумами при 3540 и 3600 см^{-1} относятся к валентным О–Н модам молекул воды. Эта область не показана на Рисунке 14. Спектр КР

облученного образца изменился (Рисунок 14, красная кривая). Интенсивности полос, связанных с $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$, уменьшились и полоса 195 см^{-1} исчезла, но в облученном образце сильно увеличились интенсивности полос $770, 460$ и 345 см^{-1} . После нагрева облученного образца до 550 К (277 °C) спектр КР становится таким же, как и до облучения.

Детали уточнения кристаллической структуры канкринита представлены в Таблице 14. Координаты атомов и параметры их смещения приведены в Таблице 23 Приложения, а избранные расстояния и углы межатомных связей приведены в Таблице 24 Приложения.

Кристаллическая структура канкринита показана на Рисунках 16 и 17. Каркас канкринита схематично представлен на Рисунке 18а. Он формируется через АВ АВ...-последовательность стекинга (АВ-типа), описывающую относительные смещения слоев, содержащих кольца Al- и Si-центрированных тетраэдров. На основании наблюдаемых расстояний $\langle \text{T-O} \rangle$ для Si- и Al-центрированных тетраэдров (Таблица 24 Приложения) можно утверждать, что Si и Al регулярно чередуются в Т-позициях. Si-Al каркас содержит колонки «канкринитовых» полостей (CAN) и каналов, образованных 12-членными Al-Si-кольцами. Полости и каналы соединены искривленными 6-членными и 4-членными апертурами. Канкринитовая полость и канал расположены вдоль оси c . В структурных полостях и каналах располагаются внекаркасные щелочные (Na, в меньшей степени K) и щелочноземельные (Ca) катионы, молекулы воды и карбонатные анионные группы. Все содержание Ca сосредоточено в позиции M2.

Таблица 14. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры исследуемого образца канкринита.

Сбор данных			
		Размер кристалла (мм)	0.226×0.114×0.049
a (Å)	12.63189(14)	Независимых отражений	2551
c (Å)	5.13601(7)	$R_{\text{уп}}$ (%)	2.90
V (Å ³)	709.730(17)	$h_{\text{min}}, h_{\text{max}}$	-21, 21
Z	1	$k_{\text{min}}, k_{\text{max}}$	-21, 21
		$l_{\text{min}}, l_{\text{max}}$	-8, 8
Уточнение			
Пространственная группа	$R\bar{6}_3$	Отражений, используемых в уточнении ($I > 3\sigma(I)$)	2402
R (%)	2.97	Число уточняемых параметров	108
R_w (%)	3.01		
S	1.0899	$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$ (e ⁻ /Å ³)	-0.51/0.58

Канкринитовая полость обозначается [4^66^5] по правилам IUPAC (McCusker et al., 2001), имеет форму шестигранника и состоит из шести четырехчленных и пяти шестичленных колец (Рисунок 18b). В уточненной структуре цепочки канкринитовых полостей расположены на осях $(1/3, 2/3, z)$ и $(2/3, 1/3, z)$ (Рисунок 16, 17, 18а). Каждая CAN-полость содержит позиции Na1 и H₂O, расположенные на оси 3-го порядка. Ow прочно связан с катионом Na1 с одной стороны и

со вторым катионом Na1 соседней канкринитовой полости с другой стороны, с расстояниями связей 2.345(8) Å и 2.791(8) Å соответственно (Таблица 24 Приложения). Установлено, что положение H1 имеет статистическое распределение соответствующих атомов водорода с вероятностью 1/3. Расстояния Ow–H1 = 1.055 Å (угол H1–Ow–H1 = 118.0°), кратчайшее расстояние H1⋯O = 2.962(1) Å.

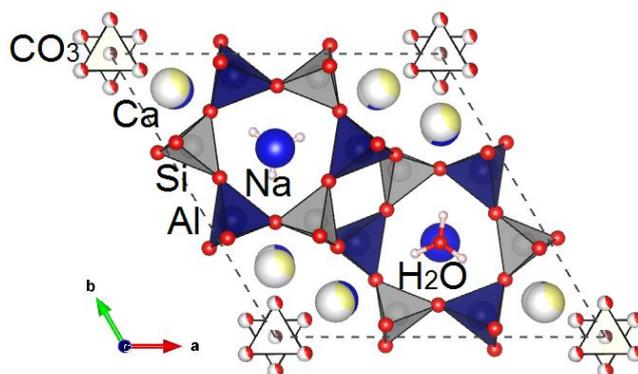


Рисунок 16. Кристаллическая структура канкринита в проекции вдоль оси c (одна элементарная ячейка). Si- и Al-тетраэдры – серые и тёмно-синие соответственно. Na и Ca — синие и желтые сферы соответственно; O, C и H — красные, коричневые и светло-розовые сферы соответственно. Частично белая окраска сфер указывает на вакансию.

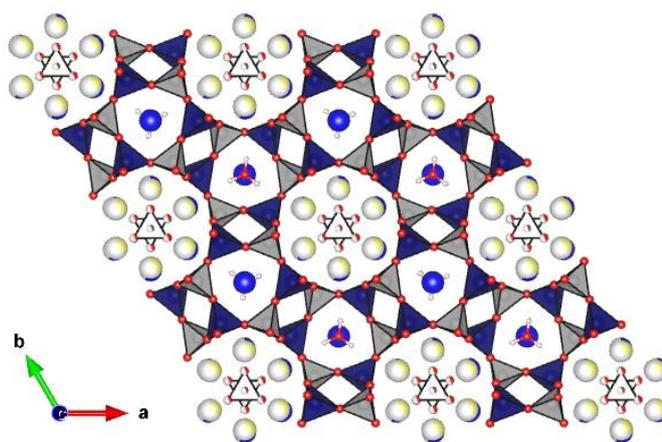


Рисунок 17. Кристаллическая структура исследуемого канкринита в проекции вдоль оси c (четыре элементарные ячейки). Обозначения соответствуют Рисунку 16.

Канал структуры (Рисунок 18с), обозначаемый как $[6^6 12^{2/2}]$ (McCusker et al., 2001), расположен на оси (00z) (Рисунок 16, 17, 18а) и содержит группы CO_3 , лежащие в двух взаимоисключающих и частично занятых позициях в центре канала, и катионы, распределенные по двум расщепленным позициям: Na2 и Ca2 с заселенностями 0.58 и 0.33 соответственно. Атомы углерода в канале расположены на четырех уровнях вдоль оси c , с расстояниями C1–C2 = 1.16(1) Å с одной стороны и 1.41(1) Å с другой, а заселенности позиций равны 0.38 (C1, и соответствующая позиция Oc1) и 0.47 (C2 и соответствующая Oc2). Катионы натрия и кальция

внутри канала могут координироваться либо атомами кислорода, принадлежащими треугольнику $C1O_{(C1)3}$ (случай (1) в Таблице 25 Приложения), либо, во втором случае ((2) в Таблице 25 Приложения), атомами кислорода группы $C2O_{(C2)3}$.

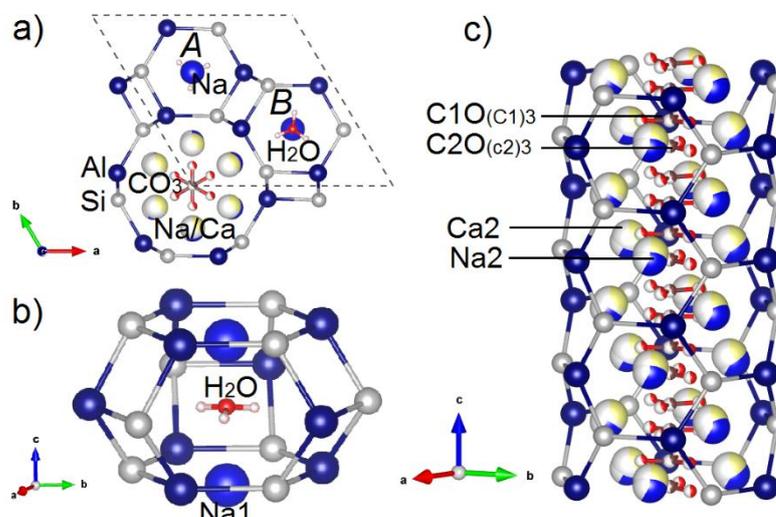


Рисунок 18. Схематическое изображение каркаса канкринита (а), состоящего из CAN-полостей (b) и каналов (с), занятых внекаркасными катионами (Na и Ca – синяя и желтая большая сфера соответственно), анионными группами (треугольничков CO_3 : C и O – коричневые и красные сферы соответственно) и молекулами воды (атомы O и H – красные и светло-розовые сферы соответственно). Частично белая окраска сфер указывает на вакансию. Проиллюстрирована последовательность АВ-стекинга (а).

Образец, используемый в настоящей работе, по химическому составу близок к большинству изученных ранее канкринитов. Химические данные, представленные в Таблице 25 Приложения, показывают, что канкринит практически не содержит хлор (~ 0.03 мас.% Cl), калий (~ 0.06 мас.% K_2O) и серу (~ 0.3 мас.% SO_3). Основное отличие химического состава референсных минералов, представленных в Таблице 25 Приложения, от исследуемого состоит в том, что наш канкринит содержит значительное количество кальция (~ 6.8 мас.% CaO против 0.20-5.32, за исключением образца, анализируемого Г. Гранди и И. Хассаном (Grundy and Hassan, 1982); см. Таблицу 25 Приложения). Структурные формулы исследуемого образца канкринита и приведенные в литературе представлены в Таблице 26 Приложения. По химическому составу катионного и анионного наполнения канкринитовой (CAN) полости и канала образца, представленные в Таблице 26 Приложения, не имеют особенно больших различий. Можно отметить, что выделяются три основные структурные особенности канкринита: (1) локализация молекулы воды (на оси третьего порядка или вне ее); (2) разупорядочение CO_3 -группы на несколько подпозиций (от 2 до 4) и (3) разупорядочения катионной позиции, обозначенной M2, которая в большинстве случаев имеет смешанную заселенность ионами Na и Ca. Сопоставляя

литературные данные, можно заключить, что исследуемый образец близок к двум канкринитам: минералу из Ильменских гор (Россия) (Isupova et al., 2010) и образцу из Бэнкрофта (Канада) (Hassan et al., 2006). Однако ни один из ранее описанных образцов канкринита не имеет всех трех структурных признаков, которыми обладает изученный канкринит из Жидойского массива. В двух указанных образцах минерала (Isupova et al., 2010; Hassan et al., 2006), позиция M2 является упорядоченной.

Геометрические данные и параметры деформации для образца канкринита приведены в Таблице 27 Приложения. Анализируя структурную модель канкринита, можно отметить несколько особенностей. Позиция Al2, по-видимому, имеет слишком высокую сумму валентных усилий (3.26 в.е.), что указывает на возможность частичного вхождения в эту позицию более высокозарядного катиона, т.е. Si. Тетраэдр Al2 также имеет более высокий параметр TAV (16.5480) по сравнению с Si1 (TAV = 6.9838). Значения BLD, ELD и TQE аналогичны для Si1 и Al2. Для полиэдров натрия и кальция параметры искажения также близки. Однако для некоторых анионных позиций были получены неординарные значения. Перенасыщение положений O_{C1} и O_{C2} в случае, когда они координируют кальций (2.24 и 2.22 в.е. соответственно), указывает на локальное структурное нарушение. Один или два из трех атомов катиона заполнены натрием или один из трех атомов кальция замещен вакансией, которая занимает ~9% в этой позиции Na₂/Ca₂. Позиция анионной CO₃-группы внутри канала также имеет неполное заполнение (вакансия составляет 15%).

Для анализа меры деформации кристаллической структуры, выраженной в глобальном индексе нестабильности (GII, Salinas-Sanchez et al., 1992) мы рассмотрели несколько моделей: (1) и (2) натрий занимает позицию Na₂ и связан с двумя треугольниками C1O_{(C1)3} или C2O_{(C2)3} соответственно; 3) и 4) кальций занимает позиции Ca₂; 5) и 6) натрий занимает позицию Na₂ и связан с одним треугольником C1O_{(C1)3} или C2O_{(C2)3} соответственно; 7) и 8) кальций занимает позицию Ca₂ и связан с одним треугольником C1O_{(C1)3} или C2O_{(C2)3} соответственно; V – вакансия. Из-за недонасыщения позиции Ca₂ конфигурации Ca₂+C1+V и Ca₂+C2+V становятся крайне напряженными (GII_{общ} = 20.83 и 20.46%, Таблица 15). Канкринит имеет значительно повышенный GII индекс для Al2 (25.90%) и низкое значение для Si1 (1.20%), но Na, O и C находятся в среднем диапазоне. Хотя значение GII для C в модели 6 увеличивается (24.32%), индекс GII_{общ} становится приемлемым (16.57%). В кристаллической структуре канкринита кальций занимает нестабильное положение. В случае 5 отмечается значительная локальная релаксация Na. Общий стресс, определяемый индексом глобальной нестабильности (GII), значительно различается в разных моделях. Принимая во внимание только значения GII_{общ}, структурные модели 1–6 можно считать стабильными (GII_{общ} колеблется от 13.85 до 16.87%, Таблица 15). Наиболее релаксированными являются модели, в которых натрий занимает

позицию Na2 и связан с двумя C1-карбонатными группами или одной группой C1O(C1)3 и вакансией. Анализ стабильности показывает, что координация Na2/Ca2 и окружение CO₃-треугольников является движущей силой стабилизации модели кристаллической структуры. Согласно предположениям Г. Гранди и И. Хассана (Grundy and Hassan, 1982), Ф. Фойта и др. (Foit et al., 1973) и И. Хассана и П. Бусека (Hassan and Buseck, 1992), замещение или позиционное упорядочение (или то и другое) межкаркасных катионов и анионов может быть причиной появления сверхструктуры, которая должна разрушаться при нагревании (Hassan et al., 2006).

Канкринитовая полость состоит из колец трех типов: двух горизонтальных (перпендикулярно оси *c*) шестичленных колец с размерами апертур $5.281(1) \times 5.281(1) \times 5.281(1)$ Å (эффективная ширина каналов, $ecw = 2.58 \times 2.58 \times 2.58$ Å), три боковых 6-членных кольца с диаметрами поперечного сечения 4.952(2), 4.974(2) и 5.136(2) Å ($ecw = 2.52 \times 2.27 \times 2.44$ Å) и шесть 4-членных колец ($3.569(1) \times 4.181(1)$ Å, $ecw = 0.87 \times 1.48$ Å). Дитригональность (искажение в виде сжатия) шестичленных колец каркаса увеличивается в направлении оси *c* и отражается в увеличении разности углов, образованных триадами соседних атомов кислорода, ближайшими к центру кольца. Например, для горизонтального кольца CAN-полости разность [$\nu(O1-O2-O1) - \psi(O2-O1-O2)$] составляет 32.4°. В боковых кольцах дитригональность определяется как средняя разность между четными и нечетным углами. Значение дитригональности равно 71.7°.

Таблица 15. Глобальный индекс нестабильности (ГИ, %), рассчитанный для моделей кристаллической структуры исследуемого канкринита. V – вакансия.

	ГИ (%) Na	ГИ (%) Ca	ГИ (%) Si	ГИ (%) Al	ГИ (%) C	ГИ (%) O	ГИ (%) Общий
1) Na2+2C1	8.39	–	1.20	25.90	7.40	14.39	13.85
2) Na2+2C2	6.85	–	1.20	25.90	17.20	17.06	15.98
3) Ca2+2C1	3.60	23.41	1.20	25.90	7.40	17.52	16.87
4) Ca2+2C2	3.60	17.2	1.20	25.90	17.20	17.07	16.60
5) Na2+C1+V	2.73	–	1.20	25.90	10.47	15.03	14.09
6) Na2+C2+V	3.97	–	1.20	25.90	24.32	16.57	16.57
7) Ca2+C1+V	3.60	48.45	1.20	25.90	10.47	15.09	20.83
8) Ca2+C2+V	3.60	43.96	1.20	25.90	24.32	15.21	20.46

Каналы вытянуты вдоль оси *c* и ограничены 12-членными кольцами тетраэдров (Рисунок 18 а, с). Кратчайшие расстояния между противоположно расположенными атомами кислорода в кольце составляют $8.456(1) \times 9.232(1)$ Å. Ecw для исследованного канкринитового канала составляет 5.76×6.53 Å. Таким образом, каналы канкринита имеют бóльшие размеры по отношению к апертуре CAN-полости и могут содержать крупные гостевые атомы и молекулярные группы.

2.7. Основные выводы к Главе 2

1. Структурное исследование показало, что власовит из агпайтовых сиенит-пегматитов Бурпалинского массива (Россия) имеет пространственную группу Cc , в то время как в предыдущих исследованиях для образцов власовита из различных месторождений были предложены пространственные группы $P\bar{1}$ (Fleet and Cann, 1967) и $C2/c$ (Воронков и Пятенко, 1961; Воронков и др., 1974; Гобечия и др., 2003; Sokolova et al., 2006). Анализ структуры и химического состава власовита из Бурпалинского массива выявил следующие особенности минерала: (1) наличие двух подпозиций для положения одного из дополнительных катионов натрия (Na_2 и Na_3 , заселенные примерно на 77% и 19% соответственно), (2) присутствие пяти активных кислородных позиций (O_{41} ; O_5 , O_{51} ; и O_6 , O_{61} - вершины октаэдров ZrO_6), которые могут частично замещаться OH^- группами, а также (3) частичное замещение атомов циркония гафнием.

2. Результаты комбинирования электронно-зондового микроанализа и рентгеноструктурного исследования монокристаллов эльпидита из агпайтовых сиенит-пегматитов Бурпалинского месторождения (Россия) и щелочных гранитов массива Хан-Богдо (Монголия) позволили выявить некоторые различия в химическом составе, геометрических параметрах и параметрах искажений в структуре и отметить изоморфные замещения, осуществляемые в нескольких структурных позициях в составе соединений. На основании полученных результатов проведено детальное кристаллохимическое исследование образцов эльпидита. Учитывая наблюдаемое распределение катионов и анионов, предложены следующие схемы изоморфного замещения для эльпидита из массива Бурпала: $Na^+ + O^{2-} \leftrightarrow \square + OH^-$; $Zr^{4+} \leftrightarrow Hf^{4+}$; $Zr^{4+} + O^{2-} \leftrightarrow REE^{3+} + OH^-$. Установлено, что для эльпидита из массива Хан-Богдо схемы изоморфного замещения более сложны по отношению к минералу из Бурпала: $Zr^{4+} + O^{2-} \leftrightarrow REE^{3+} + OH^-$, $Zr^{4+} \leftrightarrow Hf^{4+}$; $2Na^+ + H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + 2\square$; $Na^+ + O^{2-} \leftrightarrow \square + OH^-$. Эти механизмы замещения показывают, что процесс ионного обмена в более высокотемпературном эльпидите из массива Хан-Богдо имеет избирательный характер: один тип ионного обмена в эльпидите реализуется в позиции Na_2 за счет замещения ионами Ca (имеющими ионный радиус, аналогичный Na) и удаления из структуры одной молекулы воды (Ow_2), другой тип связан с исчезновением катиона Na из позиции Na_1 , расположенной в более объемном координационном полиэдре, и появлением вакансии, уравновешенной замещением $OH^- \leftrightarrow O^{2-}$. Изоморфизм $Na \leftrightarrow Ca$ в структуре эльпидита из массива Хан-Богдо затрагивает две позиции натрия и одну позицию молекулы воды. Важная информация о кристаллических структурах также была получена из анализа локальной и общей устойчивости структур: структуры обоих образцов (из

Бурпалинского массива и массива Хан-Богдо) можно считать стабильными, однако кристаллическая структура Бурпалинского эльпидита более релаксирована.

3. Проведенное впервые для армстронгита из щелочных гранитов месторождения Хан Богдо исследование методами электронно-зондового микроанализа, монокристалльного рентгеноструктурного анализа и инфракрасной спектроскопии показало, что армстронгит является моноклинным и кристаллизуется в пространственной группе $C2/m$, проявляет двойникование (монокристалл состоит из двух компонентов, повернутых вокруг оси второго порядка, параллельной [100]) и содержит значительные концентрации РЗЭ (0.45 масс%). Структурное уточнение показало, что в исследуемом армстронгите на одну элементарную ячейку имеется только два положения, занятые молекулами воды, что подтверждается результатами инфракрасной спектроскопии: наблюдаются две полосы деформационных колебаний примерно при 1640 и 1610 см^{-1} , что свидетельствует о наличии двух групп воды в разных окружениях. Сравнительный анализ показывает, что соответствие кристаллических структур эльпидита и армстронгита может быть достигнуто путем небольших поворотов и деформаций полиэдрических элементов структуры, а также посредством реакции $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{Si}_6\text{O}_{15}) \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaZr}(\text{Si}_6\text{O}_{15}) \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$.

4. В результате анализа рентгеноструктурных данных, впервые полученных для нарсарсукиита из Мурунского массива, было выявлено структурное разупорядочение в октаэдрической и интерстициальной позициях и предложен основной механизм замещения: $\text{Ti}^{4+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + (\text{F}^-, \text{OH}^-)$, осуществляемого в структуре минерала. Значение плотности каркаса нарсарсукиита лежит в диапазоне от 14 до 22, который типичен для цеолитов и других микропористых соединений, однако при этом несколько выше, чем у двух других изоструктурных соединений (21.91 по сравнению соответственно 19.50 и 18.99), при том, что при меньшем значении параметра FD способность ионного обмена соединения выше.

5. Проведено первое кристаллохимическое исследование серосодержащего содалита – гакманита - из щелочных пегматитов ультраосновного Инаглинского массива. Согласно полученным рентгеноструктурным данным, дополнительными анионами в гакманите из массива Инагли являются Cl^- и S_2^- (с длиной связи $\text{S}-\text{S}$ 2.06 \AA). Данные указывают на отсутствие анионов S^{2-} , S_2^{2-} и $(\text{SO}_4)^{2-}$ в структуре гакманита.

6. Впервые выявленные кристаллохимические характеристики для образца канкринита из сиенитов Жидойского массива несколько отличаются от предварительно описанных в литературе структурных особенностей минерала. Обнаруженные в результате данного исследования структурные особенности канкринита ранее не наблюдались в таком уникальном сочетании среди структурных характеристик, описанных для образцов канкринита из других месторождений. В кристаллической структуре канкринита из Жидойского массива

группы CO_3 занимают центр канала в двух взаимоисключающих и изоориентированных конфигурациях. Вторая характерная особенность изученного образца – разупорядочение положения катиона M2, расщепляющегося на две подпозиции: Na2 и Ca2. Кроме этих двух отличительных особенностей, в нашем образце позиция Ow (кислород молекулы H_2O) расположена на тройной оси, что было отмечено только в работах Д. Исуповой с соавторами (Isupova et al., 2010) и И. Хассана и др. (Hassan et al., 2006) для канкринитов из Ильменских гор (Россия) и Банкрофта (Канада), соответственно. В большинстве опубликованных моделей структуры минерала наблюдалось отклонение координат Ow от идеальной позиции в координатах $(2/3, 1/3, z)$. Выявленные структурные особенности отражаются в положении и расщеплении характерных полос, связанных с колебаниями групп CO_3 , в ИК-спектре и спектре комбинационного рассеяния.

На основании выводов, сделанных в Главе 2, было сформулировано первое защищаемое положение диссертационной работы:

Широкий диапазон изоморфных замещений в кристаллических структурах микропористых цирконо- и титаносиликатов с гетерополиэдрическим (смешанным тетраэдрически-октаэдрическим) каркасом затрагивает не только позиции внекаркасных катионов, для которых в большинстве случаев наблюдается структурное разупорядочение, и положений молекул воды, но также октаэдрические позиции в каркасе, что играет существенную роль в концентрировании редких элементов и открывает перспективы для обнаружения новых представителей этих минеральных групп. Структурно-химические особенности, связанные с дополнительными анионными компонентами микропористых каркасных алюмосиликатов одного минерального вида из различных месторождений, могут служить диагностическими критериями.

Глава 3. Сравнительная кристаллохимия кольцевых силикатов

3.1. Кристаллохимические особенности согдианита из массива Дара-й-Пиоз

Согдианит, $Zr_2\Box KLi_3Si_{12}O_{30}$, и изоструктурные ему сугилит, $Fe^{3+}_2Na_2KLi_3Si_{12}O_{30}$, алюмосугилит, $KNa_2Al_2Li_3Si_{12}O_{30}$, и березанскит, $Ti_2\Box KLi_3Si_{12}O_{30}$, представляют собой кольцевые силикаты с кристаллической структурой миларитового типа и общей формулой $VI A_2 IX B_2 XII C^{XVIII} D^{IV} (T2)_3 IV (T1)_{12} O_{30}$ (Forbes et al., 1972). Катионная позиция *A* заселена соответственно Fe^{3+} , Zr или Ti, позиция *B* занята только в сугилите и содержит Na, а положение *C* заполнено K. Позиция *D* минералов группы миларита может быть занята H_2O (присутствует в миларите и армените (Hawthorne et al., 1991)), однако в идеализированных формулах рассматриваемых четырех соединений она пуста. Позиция *T1* занята Si, а тетраэдрическая позиция *T2*, замыкающая кольцо, содержит Li.

Согдианит из массива Дара-й-Пиоз (Таджикистан) впервые был описан в работе В.Д. Дусматова и др. (1968), а в работе В.В. Бакакина с соавторами (1974) приводится его кристаллическая структура. Ю.К. Кабалов с коллегами (1993), осуществляя структурное уточнение с помощью метода Ритвельда на порошке согдианита, установили его структурное сходство с сугилитом. Кристаллохимия Fe^{3+} - и Ti-обогащенного согдианита из месторождения Дара-й-Пиоз была исследована М. Купером с соавторами (Cooper et al., 1999). Полученный Ч. Гейгером и М. Гродзицки (Geiger and Grodzicki, 2012) мёссбауэровский спектр указал на то, что Fe^{3+} находится в октаэдрической позиции *A*, а Fe^{2+} в согдианите отсутствует. Кристаллическая структура конечного члена ряда согдианита из щелочного массива Дара-й-Пиоз была уточнена в работе Е. Соколовой с соавторами (Sokolova et al., 2000).

Впервые сугилит с острова Иваги (Япония) был описан Н. Мураками и др. (Murakami et al., 1976), а его кристаллическая структура опубликована в работе Т. Като с соавторами (Kato et al., 1976). Позднее сугилит был найден на руднике Весселс, ЮАР (Dunn et al., 1980). Сугилит из Мадхья-Прадеша (Индия) описан в работе А. Кларка с коллегами (Clark et al., 1980). Для определения Li в сугилите Ч. Оливье с соавторами в своей работе (Olivier et al., 1983) использовали быструю альфа-спектрометрию. Позже Т. Армбрустер и Р. Оберхансли (Armbruster and Oberhaensli, 1988) пересмотрели кристаллическую структуру сугилита на образце из шахты Весселс (Южная Африка), отметив, что позиция *T2* практически полностью занята литием, при том, что Т. Като и др. (Kato et al., 1976) сообщали о содержаниях Fe^{3+} и Al в этой позиции в количествах до 30%. Проведенное Ч. Гейгером (Geiger, 2009) мёссбауэровское исследование образцов сугилита из рудника Весселс (ЮАР) подтвердило упорядочение Fe^{3+} в октаэдрической позиции *A*. Из-за своего яркого пурпурного цвета сугилит может использоваться в качестве

ювелирного камня (Waitzman, 1982; Zeitner, 1982; Shigley et al., 1987). Э. Фрич и Дж. Шигли (Fritsch and Shigley, 1994) связывают пурпурную и розовую окраску сугилитов с примесью Mn^{3+} .

Кристаллическая структура березанскита была расшифрована и впервые опубликована Л.А. Паутовым и А.А. Агахановым (1997), а позднее уточнена Ф. Хоторном с коллегами (Hawthorne et al., 2016).

Составы и месторождения минералов группы миларита приведены в работе О. Ганье и Ф. Хоторна (Gagné and Hawthorne, 2016). К этому списку следует добавить алюмосугилит, алюминиевый аналог сугилита, $KNa_2Al_2Li_3Si_{12}O_{30}$, недавно обнаруженный в руднике Черкьяра (Италия) (Nagashima et al., 2020).

С.-Х. Парк и Б. Рёска с коллегами (Park et al., 2007; Röska et al., 2018; Park et al., 2023) сообщали о термически активированных механизмах диффузии в кристаллической структуре материалов согдианитового и сугилитового типа, которые заключаются в миграции катионов Li и Na через несколько междоузлий. Эти исследования показали, что фазы типа согдианита могут быть использованы в качестве высокотемпературных суперионных проводников (Park et al., 2007; Röska et al., 2018; Park et al., 2023). Это особое свойство (с высоким значением электропроводности), обусловленное особенностями кристаллической структуры, является очень важным при производстве тонкопленочных электролитов, в которых используется катионный литий-натриевый проводник. В этих приложениях быстрый перенос заряда в определенных направлениях через электролит потенциально может преодолеть ограничения, налагаемые тонкопленочными межфазными границами. В связи с этим необходимы более детальные исследования этих соединений для дальнейшего применения в качестве перспективных материалов. В рамках повышенного интереса к минералогии группы миларита и роли легких элементов в минералах нами было проведено кристаллохимическое исследование образца согдианита из пегматитов в щелочных граносиенитах массива Дара-й-Пиоз (Таджикистан).

В наших работах (Канева и др., 2023f, 2023h; Kaneva et al., 2024) проведен детальный анализ спектров поглощения и люминесценции в УФ/видимой/ближней ИК области спектра. Наблюдаемые резкие полосы поглощения в УФ-области спектра соответствуют dd-переходу в ионе Mn^{2+} , находящемся преимущественно в октаэдрическом кристаллическом поле. Широкая полоса люминесценции, приписываемая ионам Mn^{2+} , зарегистрирована в спектре около 580 нм. Широкие полосы, связанные с розовой окраской согдианита в видимой области спектра, можно отнести к dd-переходам в ионах Fe^{3+} .

Химический состав образца в оксидах (мас. %) определялся по среднему значению 17 аналитических точек (Таблица 28 Приложения). По литературным данным, железо в минерале находится в виде Fe^{3+} (Geiger and Grodzicki, 2012). Кроме того, следуя выводам из работ М.

Купера и др. (Cooper et al., 1999) и Е. Соколовой и др. (Sokolova et al., 2000), предполагается, что Li полностью занимает свою кристаллографическую позицию T2, и его количество в Таблице 28 Приложения определялось расчетным путем.

Инфракрасный спектр исследуемого образца согдианита показан на Рисунке 16. Полосы в области 490–650 cm^{-1} относятся к симметричным валентным колебаниям шестичленного тетраэдрического кольца (Kaneva et al., 2024). Колебательная мода при 785 cm^{-1} связана преимущественно с колебанием иона кремния и соответствует $\nu_s'(\text{Si-O-Si})$ (Huang et al., 1999). Полосы при 945 и 1025 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям терминальных связей Si–O, $\nu(\text{Si-O-Si})$. Полосы при 1120 и 1160 cm^{-1} соответствуют асимметричным колебаниям Si–O–Si.

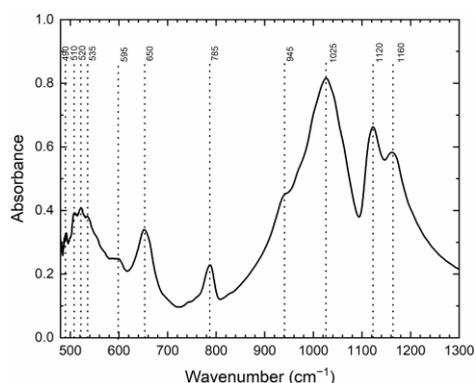


Рисунок 16. Инфракрасный спектр исследуемого согдианита.

Спектр комбинационного рассеяния исследуемого согдианита представлен на Рисунке 17. Колебательные моды, относящиеся к валентным колебаниям связей Li–O, располагаются при 230, 285, 345 cm^{-1} (Richet et al., 1996). Пик при 393 cm^{-1} соответствует деформационным модам двойных 6-членных силикатных колец δSiO (Kaneva et al., 2024). Валентные колебания всего тетраэдрического кольца, характерные для кристаллических структур такого типа, наблюдаются при 425 cm^{-1} . Полосы при 770, 645, 610, 543, 520, 460 cm^{-1} относятся к симметричным валентным модам Si_2O (O – мостиковый атом кислорода). Полосы 835, 965, 1003 cm^{-1} относятся к асимметричным валентным модам колебания тетраэдров. Моды 1090, 1145, 1195 cm^{-1} относятся к асимметричным валентным колебаниям (Handke and Jastrzębski, 2005).

При расшифровке кристаллической структуры образца для уточнения рассеивающей способности катионов и заселенности позиций A, B, C, T1 и T2 была выбрана следующая стратегия, основанная на результатах химического исследования: (1) заселенность позиции A была уточнена с помощью факторов рассеяния Fe, (2) заселенность позиции B была уточнена с помощью факторов рассеяния Na, а (3) заселенность C была уточнена с помощью факторов рассеяния K. Дальнейшее распределение остальных элементов по структурным позициям проводилось на основании результатов химического анализа и полученных значений коэффициента заселенности. Уточнение заселенностей позиций T1 и T2 с применением факторов

рассеяния Si и Li, соответственно, сходилось к полной заселенности в пределах стандартного отклонения, а затем их заселенности были зафиксированы равными 1. Кристаллографические данные и уточненные параметры элементарной ячейки приведены в Таблице 19, координаты атомов, параметры теплового смещения атомов и избранные длины связей приведены в Таблицах 29 и 30 Приложения.

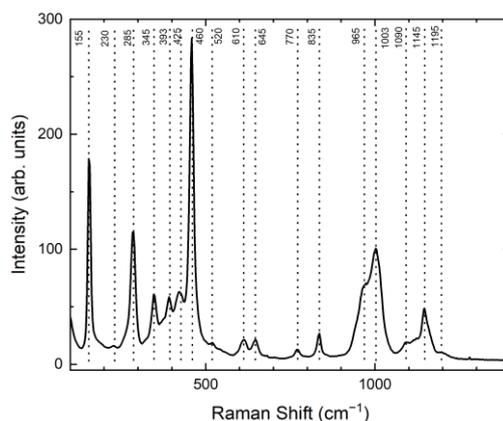
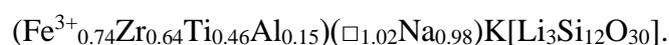


Рисунок 17. Спектр комбинационного рассеяния исследуемого согдианита.

Таблица 19. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры исследуемого образца согдианита.

a (Å)	10.1684(6)	Симметрия	Гексагональная
c (Å)	14.3969(9)	Пространственная группа	$P6/mcc$
V (Å ³)	1289.15(16)	Z	2
Размеры кристалла, мм		0.195 × 0.191 × 0.105	
Общее число отражений	48182	Число независимых отражений ($I > 3\sigma(I)$)	479
Независимых отражений	704	Число уточняемых параметров	46
$R_{\text{урп}}$ (%)	7.7	R (%)	3.18
$h_{\text{min}}, h_{\text{max}}$	-14, 13	R_w (%)	3.87
$k_{\text{min}}, k_{\text{max}}$	-14, 14	S	1.0215
$l_{\text{min}}, l_{\text{max}}$	-20, 20	$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$ (e ⁻ /Å ³)	-0.46/0.53
Theta _{min} /Theta _{max}	2.313/30.626		

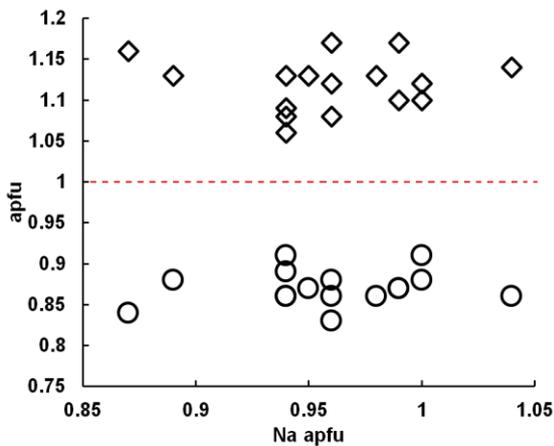
Исследованный М. Купером с коллегами (Cooper et al., 1999) кристалл с формулой $(\text{Zr}_{0.75}\text{Fe}^{3+}_{0.72}\text{Ti}_{0.38}\text{Al}_{0.13})(\square_{1.15}\text{Na}_{0.85})\text{K}[\text{Li}_3\text{Si}_{12.02}\text{O}_{30}]$, согласно их выводам, представлял собой твердый раствор состава преимущественно согдианита (So) и сугилита (Su) с примесью безазанскита (Be) и алюмосугилита (Sa), что можно также записать в виде $(\text{So}_{0.38}\text{Su}_{0.37}\text{Be}_{0.19}\text{Sa}_{0.06})$. Кристаллохимическая формула исследуемого в данной работе образца, рассчитанная на основе 12 атомов Si, имеет вид:



Используя принцип М. Купера с коллегами (Cooper et al., 1999), состав образца можно описать как: $\text{Su}_{0.37}\text{So}_{0.32}\text{Be}_{0.23}\text{Sa}_{0.08}$ – твердый раствор преимущественно сугилита и согдианита с небольшим количеством безазанскита и алюмосугилита. Однако в полученном составе

четырёхвалентных катионов в положении *A* находится больше, чем трёхвалентных, а Na в положении *B* не преобладает над вакансией. Тогда, согласно предложениям, сделанным Ф. Хоторном (Hawthorne, 2002; 2023) для отнесения минералов к определенным подгруппам по их химическому составу, основывающихся на преобладании элементов с определенным зарядом в позициях структуры сложных минералов при гетеровалентном изоморфизме, заселенность определяющих позиций конечного члена твердого раствора будет иметь вид: $A_2 = M^{4+}_2$, $B_2 = \square_2$; что представляет собой идеальный состав согдианита.

На Рисунке 18 видно, что все анализируемые точки имеют состав с преобладанием 4+-зарядных элементов (Zr и Ti). При этом только в одном случае содержание натрия превышает величину 1 атом на формульную единицу, хотя в тоже время преобладание Zr^{4+} и Ti^{4+} в положении *A* сохраняется.



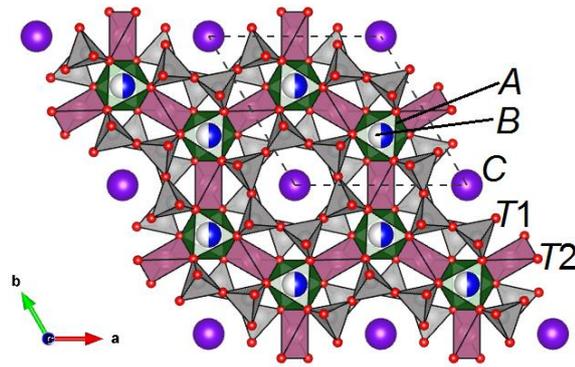


Рисунок 19. Кристаллическая структура исследуемого согдианита в проекции вдоль оси *c*. *A*-полиэдры закрашены в темно-зеленый цвет. Позиции *B* – синего цвета. Частично белая окраска сфер указывает на частично вакантные позиции. Атомы *C* обозначены фиолетовыми сферами.

Тетраэдры *T1* и *T2* окрашены в серый и розовый цвета соответственно.

Показана элементарная ячейка.

Распределение химических элементов по катионным позициям представлено в Таблице 20. Расчеты сумм валентных усилий структурных позиций, средние атомные номера и анализ искажения полиэдров приведены в Таблице 31 Приложения и подтверждают результаты выполненного распределения. Экспериментально полученные расстояния $\langle T-O \rangle$ находятся в диапазоне от 1.609 до 1.643 Å для Si-тетраэдра (*T1*) и равны 1.987 Å для Li-центрированного тетраэдра *T2*. Значение для *T1* несколько выше, а значение для *T2*, наоборот, несколько ниже значений, представленных в предыдущих работах по структурному исследованию сравниваемых здесь фаз (Таблица 30 Приложения). Полученные значения параметров искажения (квадратичное удлинение и отклонение углов полиэдров, Таблица 31 Приложения) указывают на некоторую деформацию литий-центрированного тетраэдра. Средние значения расстояния катион–анион для *B*- и *C*-полиэдров несколько превышают опубликованные ранее (Таблица 30 Приложения), при этом значение $\langle A-O \rangle$ составляет исключение. Средняя длина связи близка к значениям, полученным М. Купером с соавторами (Cooper et al., 1999). Однако в работе Е. Соколовой и др. (Sokolova et al., 2000) сообщается о большем значении межатомного расстояния из-за полного заполнения ионом циркония этой позиции в их кристалле. Позиция *A* в нашем образце минерала занята ионами Fe (37%), Zr (32%), Ti (23%) и Al (8%). Согласно Р. Шэннону (Shannon, 1976), ионный радиус Zr^{4+} в шестерной координации примерно на 0.07 Å больше, чем у Fe^{3+} . Наконец, сравнивая параметры элементарной ячейки исследуемого кристалла с литературными данными для согдианита, сугилита, алюмосугилита и березанскита (Таблица 20), можно отметить, что полученные нами значения также выше.

Таблица 20. Параметры элементарной ячейки и заселенности позиций (а.ф.е.) исследуемого согдианита. Для сравнения в таблицу включены литературные данные. Позиция T1 заселена ионом Si.

<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>T2</i>	ссылка
Согдианит							
10.1684(6)	14.3969(9)	1289.15(16)	Fe _{0.74} Zr _{0.64} Ti _{0.46} Al _{0.15} □ _{0.01}	□ _{1.02} Na _{0.98}	K	Li ₃	Данная работа
10.053(1)	14.211(2)	1243.8(4)	Zr _{0.76} Fe _{0.73} Ti _{0.38} Al _{0.13}	□ _{1.15} Na _{0.85}	K	Li ₃	Cooper et al., 1999
10.0367(1)	14.1992(1)	1243.8	Zr _{0.92} Fe ³⁺ _{0.58} Ti _{0.30} Fe ²⁺ _{0.26}	□ _{1.00} Na _{0.90} K _{0.10}	K	Li _{2.83} Al _{0.10} □ _{0.07}	Кабалов и др., 1993
10.0591(2)	14.2508(4)	1248.77(4)	Zr _{1.18} Fe _{0.55} Ti _{0.24} Al _{0.03}	□ _{1.64} Na _{0.36}	K _{0.85} □ _{0.15}	Li ₃	Park et al., 2007
10.1240(3)	14.3198(5)	1271.1(1)	Zr ₂	□ ₂	K	Li ₃	Sokolova et al., 2000
Сугилит							
10.007(2)	14.000(2)	1214.1	Fe ³⁺ _{1.32} Na _{0.59} Ti _{0.06} Fe ²⁺ _{0.03}	(H ₂ O) _{0.91} Na _{0.64} □ _{0.45}	K _{0.81} Na _{0.19}	Li _{2.12} Al _{0.59}	Kato et al., 1976
10.002(7)	13.959(5)	1209.4	Na _{1.05} Mn ³⁺ _{0.48} Fe ³⁺ _{0.44} Ti _{0.03}	□ _{1.27} Na _{0.73}	K	Li _{1.78} Al _{0.61} Fe ³⁺ _{0.61}	Clark et al., 1980
10.009(2)	14.006(3)	1215.1	Fe _{1.66} Al _{0.34}	□ _{1.02} Na _{0.96}	K	Li ₃	Armbruster and Oberhaensli, 1988
10.020(3)	14.085(11)	1224.7	–	–	–	–	Shigley et al., 1987
10.0248(7)	14.0310(7)	1221.15(2)	Fe _{1.45} Al _{0.53}	□ _{1.00} Na _{1.00}	K	Li ₃	Nagashima et al., 2020
Алюмосугилит							
9.9830(4)	13.9667(5)	1205.45	Al _{1.258} Fe _{0.742}	□ _{1.00} Na _{1.00}	K	Li ₃	Nagashima et al., 2020
Березанскит							
9.898(4)	14.276(6)	1211.2(9)	Ti _{1.94} Nb _{0.04} Fe _{0.02}	□ _{2.00}	K	Li _{2.95} Al _{0.02} □ _{0.03}	Hawthorne et al., 2016

Структурные каналы в согдианите вытянуты в направлении осей *c* и *a* и окружены 6- и 4-членными кольцами из Si-тетраэдров соответственно. Эффективная ширина канала I (*ecw*), рассчитываемая путем вычитания значения 2.7 Å из расстояния между атомами кислорода в наименьшем *n*-кольце или свободной апертуре и составляет 2.49 × 2.49 Å, а канал II имеет *ecw* = 1.17 × 0.87 Å. Таким образом, апертура внутренних каналов согдианита не соответствует критерию *ecw* ≥ 3.2 Å (Cadoni and Ferraris, 2011), и структурный тип минерала не может считаться микропористым. Однако ионы K занимают поры в канале I, соответственно он может вмещать гостевые атомы с размерами, подобными ионам K или молекулам H₂O, что обеспечивает подвижность ионов внутри этих каналов. Канал II при этом, скорее всего, вовлечен в механизмы миграции катионов Li и Na через возникновение в них междоузельных катионных позиций, как описано в работах С.-Х. Парка и Б. Рёски с коллегами (Park et al., 2007; Röska et al., 2018; Park et al., 2023).

3.2. Кристаллохимические особенности одинцовита из Мурунского массива

Минерал одинцовит отличается редким сочетанием элементов, являясь одним из немногих известных видов, включающих в состав одновременно бериллий и титан. Общая

формула единцовита – $K_2Na_4Ca_3Ti_2Be_4Si_{12}O_{38}$. Минерал был впервые обнаружен в отвалах штольни, расположенной в северной части Мало-Мурунского массива на границе Иркутской области и Республики Саха (Якутия) (Конев и др., 1995). В начале 1995 г. минерал был одобрен Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (IMA–CNMNC) и назван в честь геолога Михаила Михайловича Одинцова (1911–1982, Иркутск), участника открытия Сибирской алмазоносной провинции. Из-за редкости в литературе встречается ограниченное количество исследований по кристаллохимии минерала. Впервые кристаллическая структура единцовита была решена Расцветаевой и коллегами и опубликована в 1995 г. в двух статьях (Расцветаева и др., 1995a; 1995b). Других исследований структурных или вибрационных особенностей единцовита Мурунского месторождения до настоящего времени не публиковалось.

Минерал с аналогичной кристаллической структурой и схожим химическим составом был обнаружен на месторождении Маунт-Наккаалаак (комплекс Илимауссак, Куяллек, Гренландия) (Petersen et al., 2001). Однако большие различия в содержании Li несколько отличали его от российского минерала. Он считался обогащенным литием единцовитом до 2020 года, когда был зарегистрирован IMA–CNMNC как новый минерал под названием наккаалаакит. Однако на сегодняшний день не вышло ни одной научной статьи, содержащей какое-либо описание и кристаллохимическую информацию об этом минеральном виде.

В 2013 г. И.В. Пеков и А.П. Николаев (Pekov and Nikolaev, 2013) упомянули единцовит, встреченный в проявлении № 8 среди минералов пегматитов и гидротермальных ассоциаций Коашвинского месторождения (Хибины, Кольский полуостров, Россия). Л.М. Лялина и др. (Lyalina et al. 2018) опубликовали результаты его химического анализа и сообщили, что хибинский единцовит отличается от мурунского бело-голубой флюоресценцией в коротковолновом УФ-свете. Однако никаких других данных о кристаллохимических особенностях этого минерала опубликовано не было. Таким образом, на данный момент единцовит является редким минералом щелочных пород, встречающимся лишь в небольших количествах в нескольких месторождениях и предположительно имеющим изоструктурный аналог - наккаалаакит. Между тем, бериллиевые минералы представляют особый интерес для исследователей. В 2002 г. Э. Грю представил отчет о текущем состоянии исследований бериллия в науках о Земле, планетах и космосе, и областях его применении (Grew, 2002). В обзор был включен список бериллиевых минералов, позднее более полно охарактеризованный в статье Э. Грю и Р. Хазена (Grew and Hazen, 2014), где также обсуждались факторы, ограничивающие разнообразие бериллиевых минералов.

Изученный нами единцовит из сиенитов Маломурунского массива (Канева и др., 2023d; Kaneva et al., 2024b) встречен в ассоциации с эгирином, баритолампрофиллитом, стронцианитом

и титанитом, образует агрегаты зерен с отдельными кристаллами размером от 0.5 до 3 мм. Зерна коричневого цвета с розовым оттенком изометричны, часто с фрагментами граней, иногда отмечается штриховка на гранях. Данные, полученные в результате исследования химического состава одинцовита, представлены в Таблице 21. Содержание Li₂O и BeO определено по стехиометрии на основе уточнения кристаллической структуры, а содержание OH-групп рассчитано по балансу зарядов. Усредненная кристаллохимическая формула изученного одинцовита:

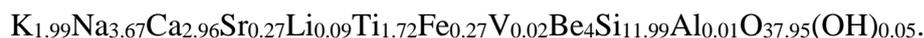


Таблица 21 демонстрирует наличие заметной вариации содержания Na, Ca, Sr, Ti и Fe в изученных кристаллах одинцовита. Наличие небольшого количества OH-групп подтверждается данными ИК- и КР-спектроскопии. Следует отметить, что Мурунский одинцовит демонстрирует значительно более низкие концентрации Li и более высокое содержание Na по сравнению с образцом, описанным О. Петерсеном с коллегами (Petersen et al., 2001) из комплекса Илимауссак. Сравнивая полученные составы с другими образцами одинцовита из литературы (Таблица 21), можно отметить, что исследованные образцы имеют более высокие концентрации Fe и Sr по сравнению со значениями, указанными Л.М. Лялиной и соавторами (Lyalina et al. 2018) и А.А. Коневым и соавт. (1995) соответственно. Кроме того, заметны низкие концентрации V, Ce и Nb в наших образцах одинцовита.

Таблица 21. Данные электронно-зондового микроанализа изученного одинцовита. Для сравнения приведены литературные данные.

Оксид	Данная работа					Конев и др., 1995		Lyalina et al., 2018	Petersen et al., 2001
	1	2	3	4	5	1 ¹⁾	2 ²⁾		
SiO ₂	51.8(4)	51.8(4)	51.9(4)	51.6(4)	51.5(4)	52.04	52.56	52.49	51.02
Al ₂ O ₃	0.05(1)	0.02(1)	0.03(1)	0.04(1)	0.04(1)	0.00	0.11	н.о.	0.15
Na ₂ O	8.5(2)	8.2(2)	8.3(2)	7.8(2)	8.2(2)	7.78	8.57	8.35	6.33
K ₂ O	6.67(8)	6.69(8)	6.81(8)	6.76(8)	6.74(9)	6.39	6.86	7.36	6.83
CaO	10.1(8)	12.2(9)	12.0(8)	13.4(8)	11.8(9)	12.00	11.51	11.91	12.93
TiO ₂	10.5(2)	9.7(2)	10.4(2)	9.0(2)	9.8(2)	11.38	11.42	11.51	7.06
V ₂ O ₃	0.06(2)	0.07(2)	0.06(2)	0.07(2)	0.07(2)	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Cr ₂ O ₃	0.01(1)	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
MnO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.00	0.05	н.о.	н.о.
FeO	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.24	0.42	н.о.	н.о.
Fe ₂ O ₃	0.8(2)	1.6(2)	1.1(2)	2.1(2)	1.4(2)	1.84	н.о.	0.48	2.27
SrO	3.9(9)	1.8(8)	1.6(7)	0.5(5)	2.3(8)	1.71	1.21	н.о.	н.о.
ZrO ₂	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.06(5)	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Nb ₂ O ₅	0.08(6)	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.06(6)	н.о.	н.о.	н.о.	3.73
Ce ₂ O ₃	0.03(3)	0.03(3)	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Li ₂ O	0.10 ³⁾	0.09 ³⁾	0.11 ³⁾	0.09 ³⁾	0.06 ³⁾	0.10 ⁴⁾	0.10 ⁴⁾	н.о.	0.98 ³⁾
BeO	7.20 ³⁾	7.19 ³⁾	7.20 ³⁾	7.16 ³⁾	7.15 ³⁾	6.75 ⁵⁾	6.75 ⁵⁾	7.28 ⁶⁾	7.15 ³⁾
Сумма	99.80	99.39	99.51	98.52	99.18	100.23	99.56	99.38	98.45

Спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния одинцовита получены впервые (Шендрик и др., 2024) и представлены на Рисунках 19 и 20. Интенсивные полосы в диапазоне $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ наблюдаются в ИК спектре (Рисунок 19) и в спектре комбинационного рассеяния (Рисунок 20). Их можно отнести к валентным модам колебания кольцевого каркаса структуры. Полосы, наблюдаемые при 740 , 768 и 801 см^{-1} , относятся к деформационным модам связей O-Si-O и O-Be-O в тетраэдрах внутри колец. Сильная полоса в спектре комбинационного рассеяния при 657 см^{-1} и слабая при 652 см^{-1} в инфракрасном спектре соответствуют валентной моде колебания Ti-O . Кроме того, в спектрах комбинационного рассеяния и ИК-поглощения одинцовита наблюдается очень слабая полоса около 3300 см^{-1} , связанная с валентными колебаниями O-H . Полоса исчезает после нагрева образца выше 500 °C .

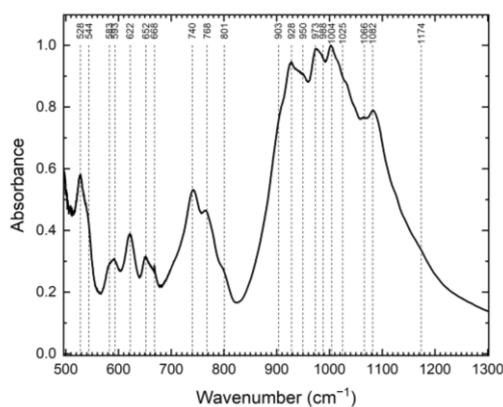


Рисунок 19. Инфракрасный спектр поглощения исследованного образца одинцовита.

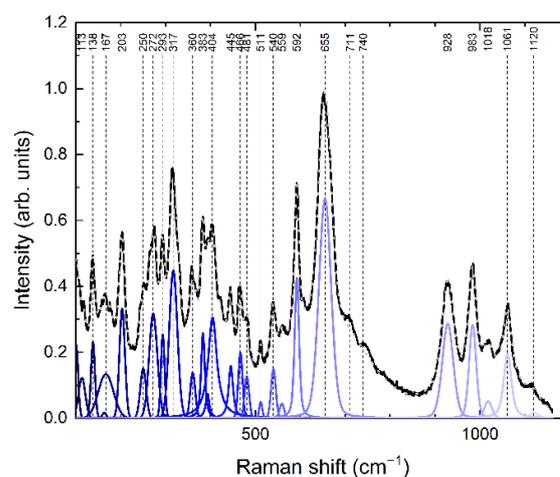


Рисунок 20. Спектр комбинационного рассеяния исследуемого образца одинцовита (черная линия; синей линией показано разложение спектра).

Полное распределение колебательных мод групп атомов в кристаллической структуре исследуемого одинцовита было выполнено на основе расчетов DFT и представлено в нашей работе (Kaneva et al., 2024b). Исходные координаты атомов для уточнения кристаллической структуры на монокристалле взяты из работ Р.К. Расцветаевой и др. (1995а, 1995b). Информация, обобщающая данные об используемом для структурного анализа монокристалле, параметры сбора данных и уточнения структуры, представлены в Таблице 22.

Структурные особенности изученного одинцовита (координаты атомов, заселенности позиций, эквивалентные изотропные параметры теплового смещения атомов, соответствующие длины связей катион–анион, значения углов связей, геометрические параметры и параметры искажения) приведены в Таблицах 32, 33 и 34 Приложения. Проекция кристаллической структуры вдоль оси b показана на Рисунке 21. Параметр $I_{G,total}$ (Krivovichev, 2013b) для одинцовита составляет около 543 бит/яч., относя одинцовит к категории минералов со сложными

структурами (500–1000 бит/яч., Krivovichev, 2013b). Полученная структурная модель в целом согласуется с моделью, предложенной Р.К. Расцветаевой и др., (1995а, 1995b) для одинцовита, однако наши результаты уточнения дают больше геометрических деталей по сравнению с доступными литературными данными. Чтобы описать структуру одинцовита, стоит начать с рассмотрения 6-членных колец $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ (Рисунок 21а), расположенных вдоль направления $[110]$ и параллельных друг другу. Расстояние между атомами Si (позиции T1–T3) в двух соседних кольцах составляет 4.6–5.2 Å. Отдельные тетраэдры (позиция T4), центрированные ионами Be, соединяют эти кольца, образуя искаженные ленты. Четыре Si- и два Be-тетраэдра образуют 6-членные кольца $[\text{Si}_4\text{Be}_2\text{O}_{18}]^{12-}$, а два Si- и два Be-тетраэдра образуют четырехчленные кольца (Рисунок 21а). Si-Be-ленты на разных уровнях сдвинуты относительно друг друга на $\frac{1}{4}$ элементарной ячейки в направлении $[110]$. Два Ti-октаэдра (положение M4), связанные общим ребром, прикрепляются к свободным вершинам Si-тетраэдров, фиксируя ленты и образуя смешанный тетраэдрически-октаэдрический каркас с трубчатой структурой (Рисунок 21а). Кроме того, в этом гетерогенном каркасе можно выделить еще одно структурное кольцо, состоящее из трех Si-тетраэдров, одного Be-тетраэдра и двух Ti-октаэдров.

Таблица 22. Избранные данные о монокристалле, сборе дифракционных данных и параметрах уточнения кристаллической структуры исследуемого образца одинцовита.

a (Å)	13.0897(6)	Симметрия Пр. гр. Z	Ромбическая $Fddd$ 8
b (Å)	14.3237(6)		
c (Å)	33.5940(15)		
V (Å ³)	6298.6(5)		
Размеры кристалла (мм)	0.014×0.010×0.008		
Число усредненных отражений	2419	Число независимых отражений ($I > 3\sigma(I)$)	2239
$R_{\text{уср}}$ (%)	3.10	Число уточняемых параметров	160
$h_{\text{min}}, h_{\text{max}}$	–20, 20	$R1$ (%)	2.18
$k_{\text{min}}, k_{\text{max}}$	–18, 18	$wR2$ (%)	2.35
$l_{\text{min}}, l_{\text{max}}$	–47, 48	S	1.0503
		$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}, \text{э}/\text{Å}^3$	–0.59/0.55

Полости структуры одинцовита заняты катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Отдельные полиэдры M3 примыкают к октаэдрам M4 с обеих сторон, имея с ними общие ребра (Рисунок 21b). Полиэдры Na (положения M1 и M2) соединены между собой общими ребрами, образуя полиэдрические слои, простирающиеся вдоль оси b (Рисунок 21b). Атомы K расположены внутри трубчатых анион-радикалов смешанного каркаса, а их полиэдры также соединены ребрами в слои.

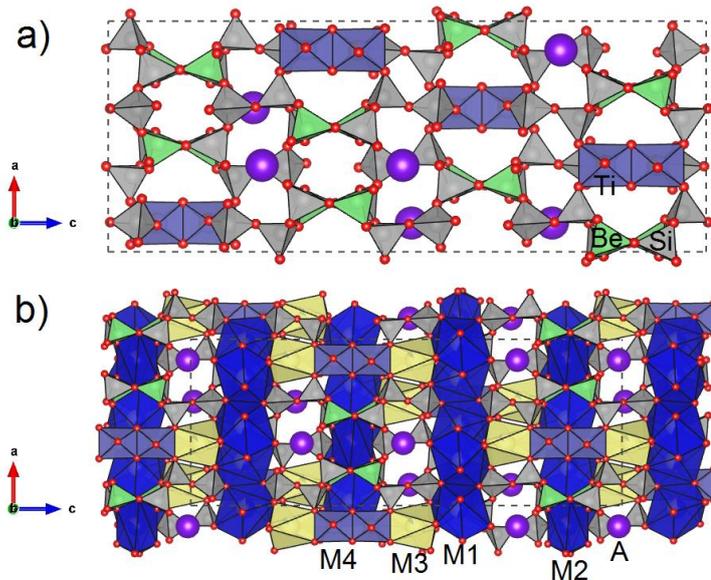


Рисунок 21. Кристаллическая структура исследуемого единцовита в проекции вдоль оси b : (а) вид в перспективе, демонстрирующий соединения Si- и Be-тетраэдров и Ti-октаэдров; (б) вид в перспективе с акцентом на геометрию M-полиэдров. Положение А – сферы фиолетового цвета. Полиэдры M1 и M2, заселенные преимущественно Na, окрашены в синий цвет; M3 (Ca, Na) — желтые; октаэдры M4 – лилового. Si-тетраэдры (положения T1–T3) окрашены в серый цвет, а Be-тетраэдры (T4) — зеленый. Показаны границы элементарной ячейки.

Определение кристаллохимической формулы единцовита затруднено из-за наличия нескольких атомов химических элементов с переменными валентностями, занимающих разные положения. Распределение катионов, представленное в Таблице 23, было установлено путем объединения результатов электронно-зондового микроанализа с результатами уточнения кристаллической структуры, для чего использовалась следующая процедура: 1) все атомы К были отнесены к позиции А; (2) присутствие Be в позиции T4 подтверждено уточнением атомного номера и исходя из полученных значений параметров теплового смещения (Таблица 32 Приложения); (3) Ti, Fe и V были отнесены к позиции M4 на основании уточненной заселенности позиции и расстояний <катион–кислород> (Таблицы 32 и 34 Приложения); (4) Li был назначен в позицию M2 с последующим определением к ней атомов Na до полного её заполнения; 5) оставшиеся атомы Ca, Na и Sr распределялись по позициям M1 и M3 до полного заполнения позиций, при этом сохраняя близкое к экспериментальным значение среднего атомного номера и величин средних межатомных расстояний в полиэдрах (Таблица 23).

Таблица 23. Распределение катионов по полиэдрическим позициям, координационное число (КЧ), средние атомные номера (e^-) позиций катионов катионных и средние межатомные расстояния в полиэдрах (Å), определенные с помощью уточнения структуры по данным рентгеноструктурного анализа (X-ray) и химического анализа электронно-микронным методом (EPMA).

Позиция	Заполнение	КЧ	e^- X-ray	e^- EPMA	<катион–анион> X-ray	< катион–анион > EPMA
A	$K^{+1.00}$	8	19.321	19.00	3.002	2.89
M1	$Na_{0.76}^{+}Ca_{0.17}^{2+}Sr_{0.06}^{2+}$	8	14.655	14.04	2.586	2.53
M2	$Na_{0.95}^{+}Li_{0.05}^{+}$	8	9.988	10.60	2.605	2.55
M3	$Ca_{0.86}^{2+}Na_{0.09}^{+}Sr_{0.05}^{2+}$	8	20.062	20.09	2.547	2.51
M4	$Ti_{0.86}^{4+}Fe_{0.13}^{3+}V_{0.01}^{2+}$	6	23.330	22.53	1.993	1.99

В Таблице 35 Приложения приведены результаты анализа сумм валентных усилий структурных позиций исследуемого образца. Наличие химически различающихся структурных единиц в элементарной ячейке одинцовита позволяет провести оценку структурной деформации. Оценка общей деформации в кристаллической структуре обеспечивается с применением глобального индекса нестабильности (GII, Salinas-Sanchez et al., 1992). Одинцовит демонстрирует значительно увеличенное значение глобального индекса нестабильности (GII) для позиции M2, которую занимают Na и Li (59.52%). Позиция A (K) также имеет существенное увеличение GII (24.29%), в то время как позиции M1, M3, M4, Si, Be и O остаются в диапазоне умеренных значений. Следовательно, положение M2 является наиболее нестабильным в кристаллической структуре. Вхождение Li (меньший по размерам ион по сравнению с Na) в это положение помогает смягчить локальную нестабильность за счет увеличения суммы валентных усилий. Принимая во внимание только значение GIIобщ, всю кристаллическую структуру можно считать значительно напряженной (GIIобщ равен 23.29%).

При значении плотности каркаса (FD) равном 20.6 одинцовит находится в диапазоне значений от 14 до 22, характерном для цеолитов и микропористых гетеросиликатов с тетраэдрическим и октаэдрическим каркасом (Grice, 2010). Этот параметр имеет большое значение, поскольку указывает на способность минерала к ионному обмену. Структурные каналы в одинцовите вытянуты в направлении [110], окружены вытянутыми 6-членными Si-тетраэдрическими кольцами (Рисунок 22) и имеют размеры апертур, определяемые расстояниями между атомами кислорода: 6.049(3) Å (O10–O10) и 3.671(4) Å (O3–O9). Эффективная ширина канала (esw) одинцовита, рассчитанная путем вычитания значения 2.7 Å из расстояния между атомами кислорода в наименьшем n-кольце или наименьшей свободной апертуре, составляет 3.35×0.97 Å. Согласно М. Кадони и Дж. Феррарису (Cadoni and Ferraris, 2011), для отнесения кристаллического вещества к классу микропористых требуется минимальное значение esw , соответствующее 3.2 Å. Поэтому апертура внутренних каналов

одинцовита в этом отношении непригодна, и минерал нельзя считать микропористым. Однако поры в этом канале заняты калием и могут вмещать гостевые атомы с размерами, подобными размерам ионов К или молекул H_2O , что обеспечивает подвижность ионов внутри канала. Дальнейшее изучение ионообменных свойств соединений типа одинцовита может дать ценную информацию об их потенциале в различных приложениях.

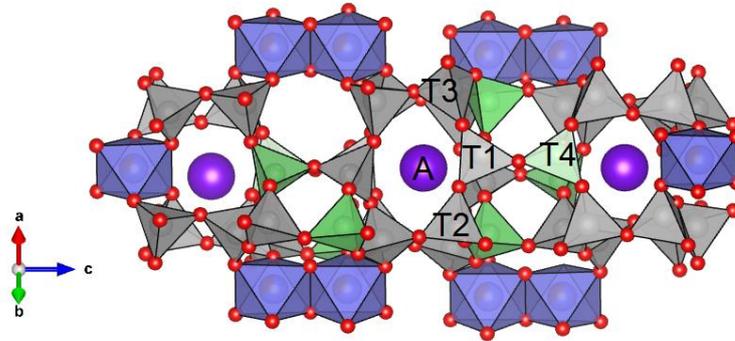


Рисунок 22. Фрагмент структуры одинцовита, демонстрирующий тетраэдрические связи и структурный канал, образованный тетраэдрами T1, T2 и T3, занятый ионом А.

Легкий элемент бериллий не характерен для Мурунского комплекса пород и преимущественно присутствует в незначительных (кларковых) количествах. Однако в метасоматитах и гидротермальных образованиях, связанных с сиенитами и щелочными гранитами, накопление бериллия настолько значительно, что он образует свои собственные минералы - лейкофан, эпидидимит и рассматриваемый в данной работе одинцовит (Конев и др., 1996). Предполагается, что особое внимание следует уделить этому элементу и содержащим его минералам в связи с их практической значимостью.

3.3. Основные выводы к Главе 3

1. Проведено комплексное исследование образца железообогатенного согдианита из месторождения Дара-й-Пиоз, включающее кристаллохимический анализ, КР и ИК-спектроскопию и высокотемпературную рентгеновскую дифракцию, показавшее, что исследованный согдианит представляет собой твердый раствор, в основном состоящий из сугилитового (Su) и согдианитового (So) с незначительным присутствием безазанскитового (Be) и алюмосугилитового (Sa) миналов и имеет кристаллохимическую формулу ${}^A(\text{Fe}^{3+}_{0.74}\text{Zr}_{0.64}\text{Ti}_{0.46}\text{Al}_{0.15}){}^B(\square_{1.02}\text{Na}_{0.98}){}^C\text{K}[\text{Li}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$. Однако, в данном кристалле позиция А содержит больше четырёхвалентных катионов (циркония и титана), чем трёхвалентных, в то время как позиция В является преобладающе вакантной. Согласно Ф. Хоторну (Hawthorne, 2002, 2023), такой состав соответствует минеральной фазе, в которой крайним членом химической

изоморфной серии является согдианит идеального состава $Zr_2\text{KLi}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$. Это также подтверждается спектрами инфракрасного поглощения и КР. Исследуемый образец соответствует минералу согдианиту с преобладанием Fe в позиции А в его кристаллической структуре и кристаллохимической формуле.

2. Получены важные сведения о химическом составе и кристаллической структуре одинцовита из Мурунского массива посредством анализов локальной и общей устойчивости структуры и распределения основных и примесных катионов между полиэдрическими позициями структуры путем комбинирования результатов электронно-зондового микроанализа и уточнения кристаллической структуры. Определение кристаллохимической формулы одинцовита представляет некоторую сложность из-за присутствия атомов с переменными состояниями валентности в различных структурных позициях. Впервые получены экспериментальные ИК- и КР- спектры минерала.

Глава 4. Сравнительная кристаллохимия слоистых силикатов

4.1. Кристаллохимические особенности туркестанита из массива Дара-й-Пиоз

Туркестанит, $\text{Th}(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{K},\square)\text{Si}_8\text{O}_{20}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где \square – вакансия), названный по месту находки (щелочные комплексы Туркестано-Алая) – редкий минерал со структурой средней сложности ($I_{G,\text{total}} = 156$ бит/яч., Krivovichev, 2013b), впервые описанный Л.А. Паутовым и соавторами (1997) в двух местонахождениях: массивы Дара-й-Пиоз (Тянь-Шань, Таджикистан) и Джелису (Баткенская область, Киргизия). Минерал был позже обнаружен на Плато Нарсарсук и Кангерлуарсуркук Фьорд, Гренландия (Petersen et al., 1999), Плутоне Папандува, Бразилия (Vilalva and Vlach, 2010), Карьере Пудретт, Канада (Horváth and Horváth, 2012), Анцирабе, Мадагаскар (Estrade et al., 2014; 2018) и Сан-Мигель, Азорские острова, Португалия (Lavarde et al., 2019), а также недавно на Мурунском массиве (Плечов и др., 2023). Ю.К. Кабалов и др. (1998), осуществляя структурное уточнение методом Ритвельда порошковых образцов туркестанита из Таджикистана и Киргизии, подтвердили пространственную группу ($P4/mcc$) и структурную модель, аналогичную модели минерала стисиита ($\text{K}_{0.3}(\text{Na},\text{Ca})_2\text{ThSi}_8\text{O}_{20}$, Таблица 36 Приложения).

Согласно иерархии силикатных минералов Ф. Хоторна с соавторами (Hawthorne et al., 2019), туркестанит представляет собой однослойный слоистый силикат на основе сетки типа $[4.8^2]_8$ со смешанным (u–d) расположением тетраэдров: $(u^4)_1(d^4)_1(u^2d^2u^2d^2)_2$ (см. Таблицу 7 в статье Hawthorne et al., 2019), где (u) – направленные вверх тетраэдры и (d) – направленные вниз тетраэдры. Туркестанит относится к группе эканита (Таблица 36 Приложения), в которую также входят стисиит, араповит и ираakit-(La). Эти минеральные виды имеют уложенные по двое слои с одинаковым расположением u- и d-тетраэдров. Тетраэдры соединяются через общие вершины и образуют двойные четырехчленные кольца $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ (Рисунок 23).

Интерстициальный комплекс в эканите состоит из [8]-координированного иона Ca^{2+} и [8]-координированного иона Th^{4+} (Hawthorne et al., 2019). Дж. Шимански и соавторы (Szymański et al., 1982) приводят следующую кристаллохимическую формулу эканита из Тумстона (Юкон, Канада): $(\text{Th}_{0.89}\text{U}_{0.05})(\text{Ca}_{1.91}\text{Fe}_{0.06}\text{Mn}_{0.03})\text{Si}_8\text{O}_{20}$; тогда как состав эканита, о котором ранее сообщали П. Ричард и Г. Перро (Richard and Perrault, 1972) –

$((\text{Th}_{0.88}\text{Ce}_{0.02}\text{Pb}_{0.01}\square_{0.09})(\text{K}_{0.61}\square_{0.39})(\text{Na}_{0.90}\text{Ca}_{0.73}\text{Mn}_{0.19}\text{Mg}_{0.03}\square_{0.14})\text{Si}_8\text{O}_{19.04}(\text{OH}_{0.96}))$ – соответствует стисииту. Позднее название минерала, соответствующего этому составу, было пересмотрено (Perrault and Szymański, 1982; см. Таблицу 36 Приложения). В кристаллической структуре стисиита отмечается преобладание ионов натрия в позиции Ca, а также появляется еще одна

позиция: [12]-координированный K^+ , замыкающий крупные полости каркаса. В кристаллической структуре араповита, U-аналога туркестанита, также наблюдается значительное количество K:



(Agakhanov et al., 2004) и

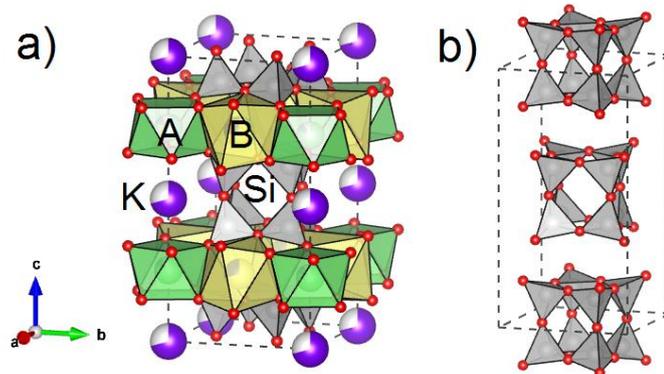
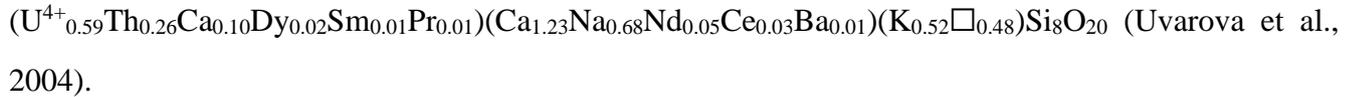
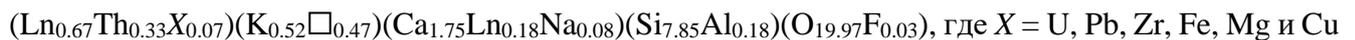


Рисунок 23. Кристаллическая структура туркестанита (a); (b) – силикатные четырехчленные и двойные четырехчленные кольца в элементарной ячейке. Si-тетраэдры показаны серым цветом; A и B полиэдры – зеленым и желтым соответственно. Атомы O – красные, атомы K (C-позиции) закрасены в фиолетовый цвет. Частично белая закраска сфер означает вакансии в соответствующих позициях.

Наконец, еще один известный на сегодняшний день минерал группы эканита, иракиит-(La), имеет кристаллохимическую формулу:



(Livingstone et al., 1976). Порошковые данные очень похожи на данные, полученные Г. Перро и П. Ричардом (Perrault and Richard, 1973) для стисиита (в оригинальной статье образец назывался эканитом), однако кристаллическая структура иракиита-(La) на монокристалле еще экспериментально не уточнена. Л.А. Паутов и др. (1997) приводят кристаллохимические формулы образцов туркестанита: $(Th_{0.92}U_{0.05}Ce_{0.03})(Ca_{1.21}Na_{0.84})(K_{0.80}\square_{0.20})Si_8O_{20.01} \cdot nH_2O$ (анализ № 2) для образца из массива Дара-й-Пиоз и

$Th_{1.06}(Ca_{1.40}Na_{0.49})(K_{0.53}\square_{0.47})(Si_{7.80}Al_{0.20})O_{19.93}(OH)_{0.07} \cdot nH_2O$ для туркестанита из массива Джелису.

В 2012 г. А.В. Князевым с соавторами (Knyazev et al., 2012) методом твердофазной реакции было получено соединение $KNaCaTh(Si_8O_{20})$ (синтетический аналог туркестанита) и методом высокотемпературной порошковой рентгенографии изучены температурные зависимости параметров элементарной ячейки. Немного позже А.В. Князев и соавторы (2013)

методом Ритвельда и высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции изучали структурные особенности синтетического $\text{RbNaCaTh}(\text{Si}_8\text{O}_{20})$. Авторы пришли к выводу, что, несмотря на изоструктурность этих фаз, их коэффициенты термического расширения существенно отличаются друг от друга. Наконец, в 2016 г. А.В. Князев и соавторы (Knyazev et al., 2016) использовали прецизионную адиабатическую вакуумную калориметрию для изучения температурной зависимости теплоемкости соединения $\text{KNaCaTh}(\text{Si}_8\text{O}_{20})$. Недавно Дж. Джин и Л. Содерхольм (Jin and Soderholm, 2015) представили структурные данные для синтезированных в гидротермальных условиях изоструктурных соединений $(\text{Ca}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_2\text{NaThSi}_8\text{O}_{20}$ и $(\text{Ca}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_2\text{NaUSi}_8\text{O}_{20}$. Их результаты показывают, что химический состав силикатов Th и U в расплавах может быть сопоставим с их природным химическим составом, что открывает возможности для изучения силикатов более тяжелых актинидов в геосфере.

Нами (Kaneva et al., 2022a; 2023b) была зарегистрирована в туркестаните люминесценция иона уранила UO^{2+} , а также в спектре возбуждения установлены полосы, соответствующие переходу с переносом заряда из 2p- в 5f-состояние в ионе уранила.

Полученные для исследуемого здесь туркестанита из щелочно-сиенитовых пегматитов массива Дара-й-Пиоз значения для оксидов (мас.%) являются средними по 4–6 точечным анализам (Таблица 24). Исследование показывает, что некоторые из образцов представляют собой сростки туркестанита с баратовитом, эгирином и плагиоклазом. Туркестанит содержит зерна апатита в качестве включений (Канева и др., 2022).

Химический состав нашего образца несколько отличается от состава кристаллов из массива Дара-й-Пиоз, описанных Л.А. Паутовым и др. (1997) (Таблица 24). В частности, содержание Na_2O несколько ниже, а количество CaO , наоборот, несколько выше, чем в анализах, опубликованных Л.А. Паутовым и др. (1997). Однако содержание Na_2O в образцах из массива Дара-й-Пиоз, проанализированных Е. Регир с соавторами (Reguir et al., 1999), почти в два раза ниже, чем в наших образцах при том же количестве CaO (Таблица 24). Содержание ThO_2 , UO_2 и $(\text{REE})_2\text{O}_3$ во всех анализах, представленных в Таблице 24, колеблется в достаточно широких пределах. Образцы туркестанита из Дара-й-Пиоза, о которых сообщают Е. Регир с соавторами (Reguir et al., 1999) характеризуются высоким содержанием PbO . Кроме того, в образцах из Джелису отмечается самое высокое значение содержания Al_2O_3 , тогда как в туркестаните из Папандувы отмечено довольно значительное содержание Fe_2O_3 (Таблица 24).

Для изученного туркестанита из массива Дара-й-Пиоз можно предложить следующую кристаллохимическую формулу (рассчитанную на основе 8 Si атомов на формульную единицу): $(\text{Th}_{0.84}\text{U}_{0.12})(\text{Ca}_{1.24}\text{Na}_{0.65})(\text{K}_{0.75}\square_{0.25})\text{Si}_8\text{O}_{19.72}(\text{OH})_{0.28}$. Формула сбалансирована по механизму замещения: $\text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{OH}^-$.

Таблица 24. Средний химический состав (мас.%) для исследованных кристаллов туркестанита по сравнению с ранее опубликованными данными.

Оксид	Данная работа			Паутов и др., 1997					Reguir et al., 1999		Vilalva and Vlach, 2010	
	1	2	3	D-P	D-P	D-P	Dzh	Dzh	D-P	D-P	Ppnd	Ppnd
Na ₂ O	2.3(1)	2.4(2)	2.23(5)	2.89	2.98	2.88	1.75	1.47	0.96	1.11	2.12	0.96
MgO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	–	–	–	–	–	0.14	0.04	–	–
Al ₂ O ₃	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.03	–	–	1.11	0.94	0.92	0.64	0.07	0.16
SiO ₂	55.7(1)	55.9(1)	56.0(2)	54.58	55.04	55.59	49.80	49.48	49.26	48.93	52.79	50.93
K ₂ O	4.10(5)	4.13(8)	4.16(1)	4.54	4.34	4.25	2.66	2.20	2.22	2.07	2.60	0.92
CaO	8.3(1)	8.0(1)	7.88(1)	7.56	7.82	7.62	8.29	8.82	7.91	8.16	7.76	6.35
MnO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.01	–	–	–	–	–	–	–	–
Fe ₂ O ₃	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.10	0.02	–	0.04	0.06	–	–	0.61	0.44
BaO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	–	–	–	0.40	–	–	–	–	–
(REE) ₂ O ₃	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.50	0.53	0.50	–	–	3.82	3.84	6.14	9.27
ThO ₂	24.9(2)	26.2(3)	26.2(6)	23.43	27.68	16.20	30.76	31.18	22.00	21.38	20.68	20.60
UO ₂	4.3(1)	3.1(6)	3.6(8)	1.93	1.42	10.89	–	–	5.91	7.42	0.71	0.42
PbO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.94	–	–	0.40	–	5.09	5.11	0.30	1.03
F	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.20	–	–	–	–	–	–	–	–
H ₂ O	н.о.	н.о.	н.о.	1.76	–	–	–	–	–	–	–	–
Сумма	99.6	99.73	100.07	99.47	99.82	97.93	95.21	94.63	98.23	98.70	93.76	91.09

D-P – Дара-й-Пиоз (Таджикистан), Dzh – Джелису (Киргизия), Ppnd – Папандува (Бразилия). н.п.о. – ниже предела обнаружения; н.о. – не определялось.

Условия выполнения анализа: JEOL JXA-8230, ускоряющее напряжение – 20 кВ, ток пучка – 15 нА, диаметр пучка – 10 мкм, время счета – 10 с для пика и 5 с для фона. Используемые стандарты: диопсид (Si, Mg и Ca), альбит (Na), ортоклаз (K), пироп (Al, Fe и Cr), Mn-гранат (Mn), рутил (Ti), циркон (Zr), ThO₂ (Th) и UO₂ (U).

Кристалл туркестанита, имеющий относительно хорошее дифракционное качество, подходящее для сбора интенсивностей, был использован для уточнения кристаллической структуры минерала. Позиции атомов, заселенности катионов и параметры анизотропных атомных смещений являлись уточняемыми параметрами, при этом начальные координаты положений атомов в структуре туркестанита были взяты из статьи Ю.А. Кабалова и др. (1998). Анализ разностной карты Фурье показал наличие пиков остаточной электронной плотности $\sim 4.8 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$, находящихся на расстоянии $\sim 0.65 \text{ \AA}$ от положения Th, и $\sim 2.1 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$, находящихся на расстоянии $\sim 0.78 \text{ \AA}$ от положения Si. Попытки смоделировать эти два остаточных пика приводила к физически неприемлемым результатам. Остаточный максимум, расположенный вблизи позиции U ($\sim 3.4 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$), был также отмечен в статье Ю.А. Уваровой и др. (Uvarova et al., 2004) при уточнении ими кристаллической структуры изоструктурного туркестаниту минерала араповита. Авторы указанной работы также не смогли интерпретировать эти остаточные максимумы. Появление этих максимумов может быть причиной срастания нескольких фаз в исследуемом образце (как отмечают данные электронно-зондового микроанализа), а монокристалльный метод, как известно, не подходит для исследования многофазного образца. Соответствующие кристаллографические данные и экспериментальные условия анализирования образца приведены в Таблице 25. Координаты атомов, заселенности позиций и тепловые параметры смещения атомов приведены в Таблице 37 Приложения, тогда как избранные значения длин связей катион–анион представлены в Таблице 38 Приложения.

Таблица 25. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры исследуемого туркестанита.

Данные о монокристалле			
a (Å)	7.5708(3)	Симметрия	Тетрагональная
c (Å)	14.730(1)	Пространственная группа	$P4/mcc$
V (Å ³)	844.27(6)	Z	2
Размеры кристалла (мм)	0.295 × 0.235 × 0.142		
Сбор данных		Уточнение кристаллической структуры	
Общее число отражений	51380	Число независимых Отражений ($I > 3\sigma(I)$)	756
Независимых отражений	1037	Число уточняемых параметров	53
$R_{\text{ср}}$ (%)	17.8	$R1$ (%)	5.50
$h_{\text{min}}, h_{\text{max}}$	-12, 12	$wR2$ (%)	5.72
$k_{\text{min}}, k_{\text{max}}$	-12, 10	S	1.0375
$l_{\text{min}}, l_{\text{max}}$	-24, 24	$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$ (e ⁻ /Å ³)	-1.06/4.81
$\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}$	2.690/36.021		

В кристаллической структуре туркестанита независимыми кристаллографическими атомными позициями являются: тетраэдрически координированный Si; [8]-координированные A и B позиции; и внекаркасное положение C . Полученная кристаллохимическая формула и Таблица 37 Приложения показывают, что позиция A заселена в основном ионами Th с небольшим количеством U. Позиция B занята Ca и небольшим количеством Na. Положение C содержит K, при этом не заполнено полностью. Высокие содержания K₂O (Таблица 24) характерны для наших кристаллов туркестанита, а также образцов из Дара-й-Пиоза, проанализированные Л.А. Паутовым и др. (1997). Диаграмма отношения K–Na для минералов группы эканита показана на Рисунке 24. Как видно, более высокими значениями Na и K характеризуются образцы туркестанита из Дара-й-Пиоза, изученные нами и описанные Л.А. Паутовым и др. (1997), а также араповит, проанализированный А.А. Агахановым и др. (Agakhanov et al., 2004), тогда как промежуточные значения были обнаружены для образца туркестанита из Джелису и одного образца туркестанита из Папандувы. В Таблице 39 Приложения приведены результаты расчёта сумм валентных усилий исследуемого образца.

Позиции катионов в этом образце несколько недонасыщены: суммы валентных усилий для позиций B и C составляют 1.64 и 0.64 в.е. за счет замещения $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Na}^+$ и $\text{K}^+ \leftrightarrow \square$, соответственно. Сумма валентных усилий для позиции A в изученном образце и образцах, описанных в литературных источниках, меньше 4 (3.54 в.е. против 3.02 в.е. в туркестаните по Ю.К. Кабалову и др. (1998) и 3.60 в.е. в араповите по данным Ю.А. Уваровой и др. (Uvarova et al., 2004)).

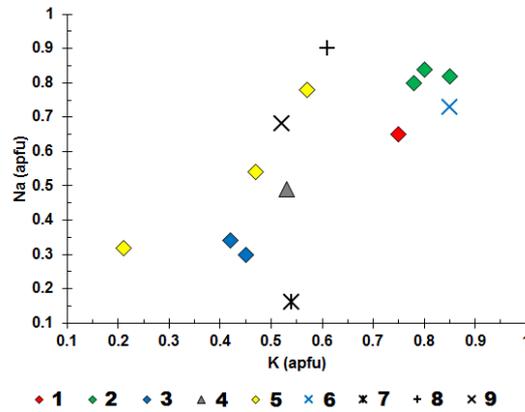


Рисунок 24. Диаграмма отношения Na vs K для минералов группы эканита. Обозначения: 1 – туркестанит из массива Дара-й-Пиоз, данная работа; 2 – туркестанит из массива Дара-й-Пиоз (Паутов и др., 1997); 3 – туркестанит из массива Дара-й-Пиоз (Reguir et al., 1999); 4 – туркестанит из массива Джелису (Паутов и др., 1997); 5 – туркестанит из плутона Папандува (Vilalva and Vlach, 2010); 6 – араповит из массива Дара-й-Пиоз (Agakhanov et al., 2004); 7 – ираakit-(La) из Шахи-Раш (Livingstone et al., 1976); 8 – стисиит из массива Мон-Сен-Илер (Richard and Perrault, 1972); 9 – араповит из массива Дара-й-Пиоз (Uvarova et al., 2004).

В кристаллической структуре туркестанита имеется три независимых позиции атома кислорода: O1 является общей позицией для двух Si-тетраэдров и координирует позицию A, а O2 и O3 являются общими для тетраэдров и полиэдров. Значение суммы валентных усилий для O3 (1.89 в.е.) оправдано предполагаемым замещением $O^{2-} \leftrightarrow OH^-$. Аналогичные результаты получены для образца араповита Ю.А. Уваровой и соавторами (Uvarova et al., 2004). Следует отметить, что о присутствии молекул воды в кристаллической структуре туркестанита лишь однажды сообщалось Л.А.Паутовым и др., 1997 (см. Таблицу 24). В настоящем исследовании явных доказательств наличия воды с помощью уточнения структуры обнаружено не было.

Внутри кристаллической структуры туркестанита можно выделить три типа каналов (Рисунок 25). Каналы I и II вытянуты вдоль осей *a* и *b* и ограничены тетраэдрами (канал I) и полиэдрами, соединяющимися с четырехчленными тетраэдрическими кольцами (канал II). Полости в канале I заняты ионами K^+ . Кратчайшие расстояния между противоположно расположенными атомами кислорода в кольцах составляют $4.817(9) \times 4.176(12) \text{ \AA}$ и $3.930(12) \times 3.490(12) \text{ \AA}$, соответственно. Канал III образован тетраэдрическими кольцами и протягивается параллельно оси *c*. Размеры наименьшей свободной апертуры канала составляют $3.761(11) \times 3.761(11) \text{ \AA}$. Эффективная ширина каналов (*escw*; расстояние между атомами кислорода в наименьшем *n*-кольце или наименьшей свободной апертуре за вычетом 2.7 \AA (McCusker et al., 2001)) I, II и III составляют $2.12 \times 1.48 \text{ \AA}$, $1.23 \times 0.79 \text{ \AA}$ и $1.06 \times 1.06 \text{ \AA}$ соответственно. Несмотря на наличие каналов, туркестанит не может считаться микропористым, поскольку требуемый для этого минимум значения *escw* составляет 3.2 \AA (Cadoni and Ferraris, 2011)). Однако канал I

туркестанита достаточно велик, чтобы теоретически мог пропускать через свою апертуру дополнительные атомы или атомные группы, например, молекулы воды.

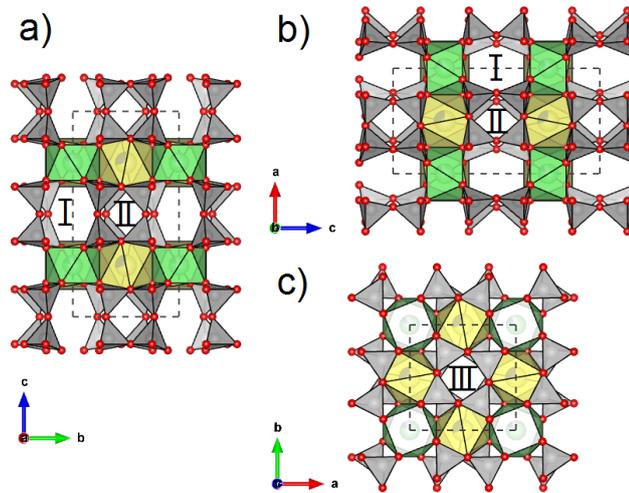


Рисунок 25. Кристаллическая структура туркестанита в проекции вдоль оси a с апертурой каналов I и II (а), вдоль оси b с апертурой каналов I и II (б) и вдоль оси c с апертурой канала III (с). Si-тетраэдры показаны серым цветом; A и B полиэдры – зеленым и желтым соответственно.

Атомы O – красные сферы. Для удобства, атомы K не показаны.

Каналы обозначены как I, II и III.

Сравнивая туркестанит с природными и синтетическими изоструктурными соединениями, можно отметить, что структурные модели в целом очень схожи. Таблица 40 Приложения демонстрирует, что уточненные константы параметров ячейки изученного туркестанита очень близки к значениям, приведенным в литературе для образцов стисиита и араповита (Richard and Perrault, 1972; Uvarova et al., 2004). Это также верно для параметров, обнаруженных Ю.К. Кабаловым и соавторами (1998) для туркестанита из того же месторождения, что и наш образец. Однако постоянные элементарной ячейки эканита (Szymański et al., 1982) и синтезированных Th- и U-фаз (Jin and Soderholm, 2015) несколько ниже (Таблица 40 Приложения). Это объясняется наличием вакансий или ионов с меньшими ионными радиусами в положении C (Таблицы 38 и 40 Приложения). Ю.К. Кабалов и др. (1998) зафиксировали заметное укорочение длин связей Si–O3 ($\sim 1.47 \text{ \AA}$) по отношению к остальным Si–O расстояниям ($1.61\text{--}1.64 \text{ \AA}$), однако эта особенность менее выражена в изученном нами туркестаните (Si–O3 $\sim 1.57 \text{ \AA}$, Si–O1,O2 $\sim 1.61\text{--}1.64 \text{ \AA}$, см. Таблицу 38 Приложения).

Хотя в земной коре элемента тория больше, чем урана, минералов на основе тория значительно меньше (Hazen et al., 2009). Во многом это связано с разнообразием стабильных степеней окисления урана и большей растворимостью U^{3+} , чем Th^{4+} (Burns, 1999). Хотя торий присутствует в качестве замещающего элемента во многих минералах, гораздо меньше природных соединений, в которых торий выступает в качестве основного строительного

элемента. Учитывая важность тория в геологических процессах, связанных с редкоземельными рудами, а также растущий интерес к торию как к источнику ядерного топлива и относительно низкий уровень развития химии тория (Mann, 2015), важно расширять знание кристаллохимии и других особенностей минералов тория.

4.2. Кристаллохимические особенности карлтонита из массива Мон-Сент-Илер и фторкарлтонита из Мурунского массива

Карлтонит, $\text{KNa}_4\text{Ca}_4[\text{Si}_8\text{O}_{18}](\text{CO}_3)_4(\text{OH},\text{F})\cdot\text{H}_2\text{O}$, и фторкарлтонит, $\text{KNa}_4\text{Ca}_4[\text{Si}_8\text{O}_{18}](\text{CO}_3)_4(\text{F},\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$, являются очень редкими сложными силикатами.

Карлтонит, открытый в 1971 году Дж. Чао (Chao, 1971), назван в честь Карлтонского университета. Заявленная в первом описании минерала (Chao, 1971) формула карлтонита приводилась не совсем корректно, так как не учитывала преобладание OH-группы над F в химическом составе минерала. В результате химического анализа минерала в 1971 году Дж. Чао (Chao, 1971) была опубликована следующая эмпирическая формула – $\text{K}_{0.74}\text{Na}_{3.56}(\text{Ca}_{3.74}\text{Mg}_{0.03})_{\Sigma 3.77}(\text{Si}_{7.89}\text{Al}_{0.11})_{\Sigma 8.00}\text{O}_{18}(\text{CO}_3)_{3.65}\text{F}_{0.41}\cdot 2.05\text{H}_2\text{O}$. Заселенность позиции F, уточненная методом монокристалльной рентгеновской дифракции в работе Дж. Чао 1972 года (Chao, 1972), была обозначена как $\text{F}_{0.41}(\text{OH})_{0.59}$, то есть $\text{OH} > \text{F}$. Там же сообщается, что идеальная химическая формула карлтонита должна быть записана как $\text{KNa}_4\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{CO}_3)_4(\text{OH},\text{F})\cdot\text{H}_2\text{O}$ или $\text{KNa}_4\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{CO}_3)_4(\text{OH},\text{F})\cdot\text{H}_2\text{O}_{1+x}$, где $x = 0-1.0$. Единственным известным месторождением карлтонита в мире ранее был карьер Пудретт щелочного комплекса Мон-Сент-Илер, Канада. Минерал там встречается в мраморных ксенолитах в нефелиновом сиените в виде призматических кристаллов от розового до бледно-голубого цвета, местами длиной до 6 см, или в виде массивных агрегатов. В настоящее время в карьере Пудретт практически невозможно найти коллекционные образцы карлтонита, а перспективы на будущее не обнадеживают, так как наиболее интересный участок, где был найден минерал, был затоплен (Pohwat and Cook, 2016).

Фторкарлтонит – F-аналог карлтонита, в 2018 г. был найден в чароитовых породах на Мурунском массиве, описан нами (Kaneva et al., 2018a; Kaneva и др., 2019b) и в 2019 году утвержден Комиссией по новым минералам и названиям минералов (CNMMN) Международной минералогической ассоциации (IMA) (Kaneva et al., 2019a, 2020b).

Согласно иерархии силикатных минералов Ф. Хоторна с коллегами (Hawthorne et al., 2019), карлтонит и фторкарлтонит представляют собой слоистые силикаты с двумерной бесконечной полимеризацией тетраэдров. Двойной тетраэдрический слой в структурах минералов можно рассматривать как трехсвязную сетку с обозначением «4.8²». Слои $[\text{Si}_8\text{O}_{18}]^{4-}$ вытянуты перпендикулярно оси *c* и состоят из двух типов тетраэдрических колец: (1)

четырёхчленные кольца, состоящие из двух обращенных вверх (u) и двух обращенных вниз (d) тетраэдров; и (2) восьмичленные кольца, состоящие из попеременно направленных вверх (u) и вниз (d) тетраэдров. Расположение u-d тетраэдров в карлтоните и фторкарлтоните имеет вид $(u_2d_2)_4(udududud)_4$ (см. табл. 7 в работе Hawthorne et al., 2019). Соседние одиночные слои соединены между собой тетраэдрами, направленными вниз. Двойные тетраэдрические слои соединены слоями $(Na(O,F,H_2O))$ -октаэдров, $(Ca(O,F))$ - и (KO) -полиэдров. CO_3 -группы и молекулы H_2O занимают межслоевое пространство.

Фторкарлтонит и карлтонит встречаются только в двух местах в мире: Северный район массива Малый Мурун (Восточная Сибирь, Россия) и Мон-Сент-Илер (Квебек, Канада). Карлтонит отмечен также в периферических частях зональных зерен фторкарлтонита из Маломурунского массива (Kaneva et al., 2020b, 2022b, 2023a), но отдельных кристаллов карлтонита там пока не обнаружено. Недавно, однако, сообщалось, что карлтонит встречается в латеритных почвах, покрывающих карбонатиты, ийолиты, нефелиновые сиениты и фениты карбонатного комплекса Бинго (Демократическая Республика Конго) (Kasay et al., 2021), но эти данные пока не подтверждены.

В наших опубликованных работах (Канева и др., 2021a; Kaneva et al., 2022b; Kaneva et al., 2023a; Шендрик и др., 2023b, 2023c) исследование природы синей окраски этих минералов было проведено с применением вычислительного и комплексного подхода. Результаты моделирования согласуются с экспериментальными данными, что приводит к выводу о том, что за окраску исследованных образцов фторкарлтонита и карлтонита ответственны дырочные дефекты $(CO_3)^{\cdot-}$. Анализ спектров оптического поглощения и значений g-тензора позволило предположить, что локализация дефектов $(CO_3)^{\cdot-}$ в кристаллической структуре происходит в позициях C1. Фотолюминесценция, связанная с 5d-4f-переходами в ионах Ce^{3+} , зарегистрирована при 400 нм (Kaneva et al., 2023a). Собственная люминесценция, обусловленная затуханием электронного возбуждения вблизи комплексов $(CO_3)^{2-}$, наблюдается при 440 нм. Радикалы $(CO_3)^{\cdot-}$ образуются в фторкарлтоните и карлтоните за счет спада электронного возбуждения (Kaneva et al., 2023a). Отжиг образцов фторкарлтонита приводит к их обесцвечиванию (Kaneva et al., 2022b; Kaneva et al., 2023a). Фторкарлтонит теряет синюю окраску при 350–400 °C. Зерна минерала становятся прозрачными, но при облучении образцов окраска восстанавливается.

Средние составы исследованных образцов (определенные по 8–10 точкам) приведены в Таблице 41 Приложения. Содержание H_2O и CO_2 было определено и/или подтверждено дифференциальной сканирующей калориметрией, ИК спектроскопией и данными результатов уточнения кристаллических структур.

Поликристаллический образец минерала исследовался методом дифференциальной сканирующей калориметрии: его нагревали при температуре от 45 до 1500 °C со скоростью 5

°C/мин. Масс-спектры показали присутствие H_2O (массовое число (м.ч.) 18), CO_2 (м.ч. 44) и F (м.ч. 19). Эндотермические эффекты при 45–127 °C и 127–315 °C сопровождаются потерями массы на 0.15 % и 1.02 %, что, скорее всего, связано с выделением поверхностной и структурной H_2O соответственно (Рисунок 26). Эндотермический эффект при 630–1134 °C, сопровождающийся потерей 14.9 % массы, является результатом выделения CO_2 (Рисунок 27). Следует отметить, что потеря CO_2 в этом интервале температур демонстрирует несколько эндотермических эффектов, которые подтверждают структурные данные: кристаллическая структура содержит карбонат-ионы в двух различных координационных окружениях. Экзотермический эффект при 1136–1500 °C сопровождается потерей массы на 1.22% и, скорее всего, связан с потерей фтора (Рисунок 28); выделение фтора продолжается и при охлаждении образца примерно до 1450 °C (Рисунок 28).

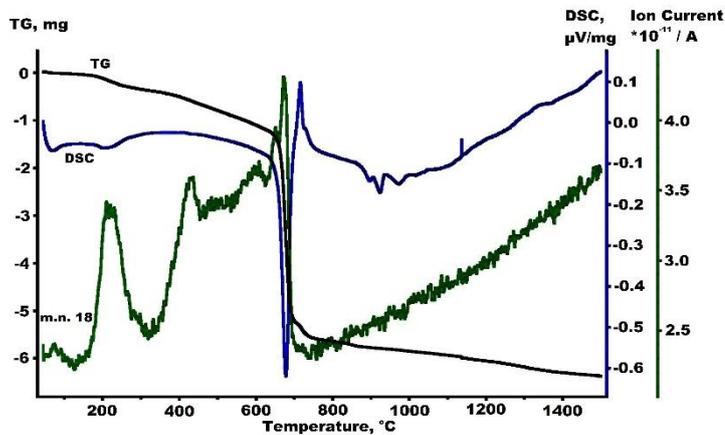


Рисунок 26. Кривые тепловых эффектов (ТГ, ДСК) и зависимости интенсивности (ионного тока I) от температуры T газообразных продуктов термолита: выделение H_2O (м.ч. 18) при нагревании образца фторкарлтонита

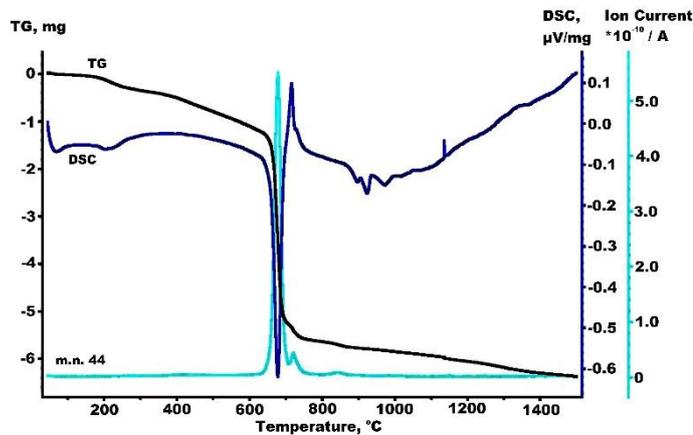


Рисунок 27. Кривые тепловых эффектов (ТГ, ДСК) и зависимости интенсивности (ионного тока I) от температуры T газообразных продуктов термолита: выделение CO_2 (м.ч. 44) при нагревании образца фторкарлтонита.

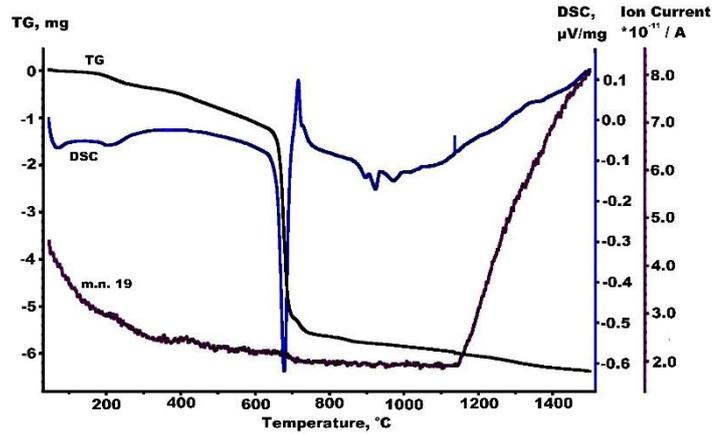


Рисунок 28. Кривые тепловых эффектов (ТГ, ДСК) и масс-спектры (зависимости ионного тока I от температуры T) газообразных продуктов термоллиза: выделение F (м.ч. 19) при нагревании образца фторкарлтонита.

Инфракрасный спектр был получен в диапазоне длин волн от 4000 до 400 cm^{-1} (Рисунок 29).

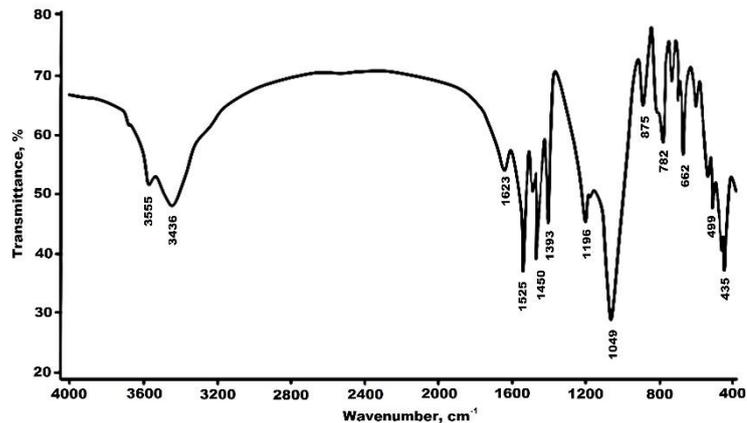


Рисунок 29. Инфракрасный спектр фторкарлтонита, полученный в диапазоне 4000 – 400 cm^{-1} .

Выявленные особенности инфракрасного спектра согласуются с ранее представленными данными для карлтонита и родственных минералов близкого химического состава (Таблица 42 Приложения). В диапазоне ИК спектра от 400 до 1200 cm^{-1} на Рисунке 29 наблюдается перекрытие полос, которые можно разделить на два набора. Первая группа линий, наблюдаемая при 435 , 455 , 499 , 524 , 592 cm^{-1} , может быть отнесена к деформационным колебаниям Si–O. Две полосы при 1049 и 1196 cm^{-1} можно отнести к валентным колебаниям связей Si–O. Полосы 662 , 690 , 728 , 782 , 875 cm^{-1} относятся к деформационным колебаниям групп CO_3 , а полосы 1393 , 1450 , 1477 и 1525 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям CO_3 . Полосы H-содержащих групп находятся в области от 4000 до 1500 cm^{-1} . Полоса валентных колебаний H_2O наблюдается при 3436 cm^{-1} , а полоса при 1623 cm^{-1} отнесена к деформационным колебаниям H_2O . Наконец, пик

при 3555 см^{-1} приписывается валентным колебаниям гидроксильных групп ((Канева и др., 2021а; Kaneva et al., 2023а).

Кристаллохимические формулы образцов были рассчитаны на основе $(\text{Si}+\text{Al}) = 8$ атомов на формульную единицу (а.ф.е.) и с учетом того, что содержание H_2O соответствует уточненным заселенностям позиций O11(w) и O12(w) в кристаллических структурах.

Усредненная химическая формула фторкарлтонита:



Усредненная химическая формула карлтонита:



Кристаллы карлтонита имеют более высокое содержание Na_2O , K_2O и CaO и немного более низкую концентрацию Al_2O_3 по сравнению с карлтонитом, описанным у Дж. Чао (Chao, 1971; см. Таблицу 41 Приложения). Канадский минерал был описан Дж. Чао (Chao, 1971, 1972) как нестехиометрический, с дефицитом K, Na, Ca, CO_3 и F. Образец фторкарлтонита по сравнению с исследуемым нами карлтонитом имеет значительно более высокое содержание F (~1.1 vs 0.7 мас.%), K_2O (~4.35 vs 3.61 мас.%) и SrO (~0.22 vs 0.06 мас.%) и низкое – Al_2O_3 (~0.04 vs 0.11 мас.%). Электронно-зондовый микроанализ фторкарлтонита показал, что отдельные кристаллы могут быть весьма неоднородны по содержанию фтора (от 0.9 до 1.7 мас. %), а среднее содержание F в образце составляет около 1.3 мас. % (против ~ 0.7 мас. % в карлтоните из Мон-Сен-Илера). Соответственно расчетная атомная доля F, замещающего группу OH в кристаллической структуре, для изученного фторкарлтонита из Мурунского массива колеблется от 0.53 до 0.98 а.ф.е. по сравнению с 0.41 а.ф.е в карлтоните. Некоторые участки проанализированных образцов фторкарлтонита содержат пониженное количество фтора. В основном это периферические зоны агрегатов зерен фторкарлтонита. Отмечены точки анализа с содержанием F 0.17–0.78 мас. %, в среднем около 0.54 мас. %. Это соответствует 0.31 атома фтора на формульную единицу, что свидетельствует о небольшом содержании карлтонита в образце чароитовой породы.

Параметры элементарной ячейки фторкарлтонита, уточненные с помощью данных порошковой дифракции, полученные в диапазоне углов дифракции 2θ от 5 до 80 градусов, составляют (пр. гр. $P4/mbm$): $a = 13.219(1)\text{ \AA}$, $c = 16.707(2)\text{ \AA}$, $V = 2919.4(6)\text{ \AA}^3$. Порошковая дифрактограмма очень близка полученной Дж. Чао (Chao, 1971) для карлтонита (Таблица 43 Приложения). Начальные координаты атомов для уточнения кристаллической структуры фторкарлтонита (Мурунский массив) и карлтонита (массив Мон-Сент-Илер) методом монокристалльной рентгеновской дифракции были взяты из работы Дж. Чао (Chao, 1972). Параметры элементарной ячейки и соответствующие данные о съемке и уточнении структуры приведены в Таблице 26, тогда как координаты, заселенности позиций, параметры изотропного

смещения атомов приведены в Таблицах 44–46 Приложения. Избранные межатомные расстояния и углы приведены в Таблице 47 Приложения. Расчеты сумм валентных усилий атомов в структурных моделях представлены в Таблицах 48–50 Приложения. Для характеристики координационных полиэдров были применены расчеты искажения и геометрических параметров (Robinson et al., 1971; Renner and Lehmann, 1986; Balić-Žunić and Vicković, 1996; Balić-Žunić and Makovicky, 1996) (Таблицы 51, 52 Приложения).

Таблица 26. Данные по монокристаллам, дифракционному эксперименту и параметры уточнения структуры изученных фторкарлтонита и карлтонита

	Фторкарлтонит (Мурунский массив)		Карлтонит (массив Мон-Сен-Илер)
a (Å)	13.1808(5)	13.2256(2)	13.2155(2)
c (Å)	16.6980(8)	16.7329(4)	16.7067(3)
V (Å ³)	2901.0(3)	2926.84(6)	2917.82(6)
Z	4	4	4
Пространственная группа	$P4/mbm$	$P4/mbm$	$P4/mbm$
Размеры кристалла (мм)	$0.56 \times 0.31 \times 0.28$	$0.32 \times 0.24 \times 0.16$	$0.31 \times 0.27 \times 0.15$
Температура	100 К	293 К	293 К
Общее число отражений	82035	190725	109758
Число уср. отр.	3802	3876	7694
$R_{\text{уср}}$	3.4	5.8	4.5
$h_{\text{min}}, h_{\text{max}}$	–21, 21	–21, 22	–22, 22
$k_{\text{min}}, k_{\text{max}}$	–21, 21	–22, 22	–31, 22
$l_{\text{min}}, l_{\text{max}}$	–27, 27	–28, 28	–30, 26
Число независ. отр. ($I > 3\sigma(I)$)	3792	3234	4123
Число уточн. парам.	144	144	148
$R1$ (%)	1.90	2.66	3.96
$wR2$ (%)	2.28	2.41	5.04
S	1.0658	1.0943	1.0539
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, э/Å ³	–0.65/0.53	–0.51/0.62	–1.94/1.37

На Рисунке 30 показана кристаллическая структура фторкарлтонита в проекции вдоль оси b и c , тогда как на Рисунке 31 показаны детали кристаллической структуры с акцентом на тетраэдрическую связь. Кристаллическая структура состоит из силикатных слоев, слоев натрий- и кальций-центрированных полиэдров, а также катионов K^+ , занимающих полости внутри восьмичленных силикатных колец. Молекулы H_2O располагаются в порах двойных силикатных слоев. Наконец, изолированные треугольники CO_3 связаны со слоями Na- и Ca-полиэдров. Двойной шестизвенный силикатный слой в карлтоните и фторкарлтоните (Рисунок 30а) возникает в результате конденсации двух разветвленных одиночных слоев (Рисунок 30b). Кристаллическая структура карлтонита и фторкарлтонита близка к структурам дельхайелита $K_4Na_2Ca_2[AlSi_7O_{19}]F_2Cl$ и гидродельхайелита $KCa_2AlSi_7O_{17}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ (Cannillo et al., 1969; Пеков и др., 2009b), родезита $KNa_2Ca_2Si_8O_{19}(OH) \cdot 6H_2O$ (Hesse and Liebau, 1992), макдональдита,

$\text{BaCa}_4\text{Si}_{16}\text{O}_{36}(\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Cannillo et al., 1968) и монтереджианита-(Y), $\text{Na}_4\text{K}_2\text{Y}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{38} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Ghose et al., 1987) (Таблица 53 Приложения). Однако все эти силикаты имеют разветвленные трехзвенные двойные слои $[(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{19}]$ одинаковой топологии (Liebau, 2012), тогда как карлтонит и фторкарлтонит содержат $[\text{Si}_8\text{O}_{18}]$ -слои. Два независимых силикатных тетраэдра одного слоя образуют восьмичленные кольца, соединенные четырехчленными кольцами с четырьмя соседними восьмичленными кольцами. Два подслоя связаны общим атомом кислорода Об, как показано на Рисунке 31а.

Параметр $I_{G,\text{total}} \sim 923$ бит/яч. фторкарлтонита и карлтонита соответствует категории сложных структур (500-1000 бит/яч., Krivovichev, 2013).

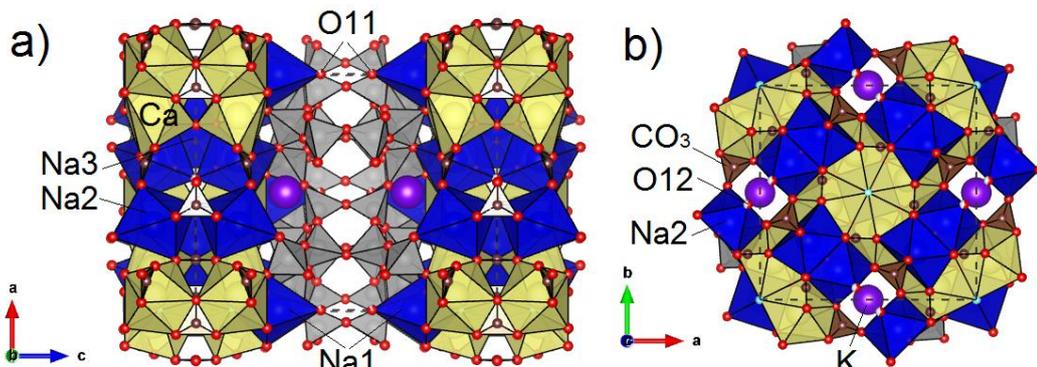


Рисунок 30. Кристаллическая структура фторкарлтонита в проекции вдоль оси b (a) и оси c (b).

Na-, Ca-полиэдры, Si-тетраэдры изображены синим, желтым и серым цветом соответственно.

Атомы калия показаны фиолетовым, треугольники CO_3 изображены коричневым цветом.

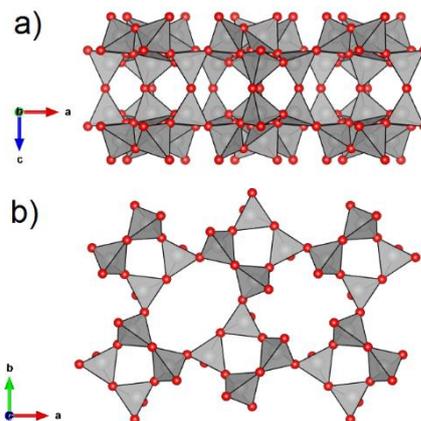


Рисунок 31. Фрагмент кристаллической структуры фторкарлтонита и карлтонита, демонстрирующий тетраэдрические связи: (a) разветвленный двойной силикатный слой, полученный конденсацией двух одиночных слоев; (b) разветвленный однослойный компонент силикатного анион-радикала.

Размер восьмичленных колец составляет $7.18 \times 4.66 \text{ \AA}$, а четырехчленных колец – $4.03 \times 3.20 \text{ \AA}$. Эти значения достаточно близки к найденным размерам полостей в других силикатах из

Мурунских чароитов. В структуре имеются также восьмичленные кольца размером 4.47×4.47 Å и 6.14×6.14 Å. Эти полости содержат молекулы H_2O . На Рисунке 32 видно, что в нашей структурной модели карлтонита атом К расщеплен по двум разным позициям, обозначенным K1 и K2 (согласно уточнению, заселены на ~89 и 6%), тогда как атом К во фторкарлтоните упорядочен. Низкая сумма валентных усилий, полученная для K1 (0.76 в.е., Таблица 50 Приложения), говорит о том, что атом в этом положении слабо связан со структурой, а положение K2 (1.46 в.е.) может быть частично занято катионом с бóльшим зарядом, например, Ca^{2+} или Sr^{2+} . Длины средних расстояний K1–O полиэдров калия в обоих минералах близки (2.993 против 2.979 Å; Таблица 47 Приложения). Расстояние $\langle K2-O \rangle$ в карлтоните короче (2.727 Å; Таблица 47 Приложения). Расстояние между K1 и K2 равно 0.52 Å. Геометрические параметры и параметры искажения К-многогранников в исследованных образцах имеют близкие значения (Таблицы 51 и 52 Приложения).

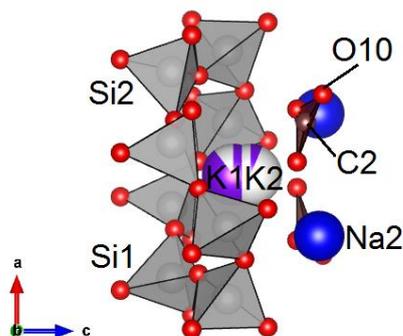


Рисунок 32. Фрагмент кристаллической структуры карлтонита, демонстрирующий разупорядочение позиции калия. Частично белая окраска сфер указывает на вакансию.

Кроме К-позиций, в структурах фторкарлтонита и карлтонита симметрично независимыми кристаллографическими позициями щелочных и щелочноземельных катионов являются: две октаэдрически координированные (Na1 и Na2) и две [8]-координированные (Na3 и Ca1) позиции. Позиции Na и Ca в двух образцах имеют почти одинаковые геометрические параметры и параметры искажения (Таблицы 51 и 52 Приложения). Октаэдры Na1 и Na2 существенно отличаются друг от друга: (1) во-первых, средние значения расстояния между натрием и анионом для Na2 больше, чем для Na1 (~2.47 Å против ~2.39–2.40 Å, Таблица 47 Приложения); (2) объем координационного октаэдра Na2 и объем сферы, описанной вокруг позиций его лигандов, превышают таковые у Na1 (~19 Å³ против ~17 Å³ и ~62 Å³ против ~57 Å³, Таблица 51 Приложения); (3) Na2 имеет более высокие средние расстояния от центра объема и центроида до лигандов (r_v : ~2.45 Å по сравнению с ~2.34 Å; r_s : ~2.45 Å по сравнению с ~2.37–2.38 Å, Таблица 51 Приложения); (4) расстояние от центрального атома до центра объема Na2 меньше (~0.32–0.34 Å против ~0.49–0.50 Å, Таблица 51 Приложения), а расстояние от

центрального атома до центра тяжести Na2 больше, чем у Na1 (~0.18–0.21 Å против ~0.12 Å, Таблица 51 Приложения); (5) значение объемного эксцентриситета Na2 больше (ECCv: ~0.209–0.238 против ~0.146–0.147, Таблица 51 Приложения), а значение объемной сферичности ниже, чем у октаэдра Na1 (SPHv: ~0.791–0.808 против ~0.875–0.893, Таблица 51 Приложения); (6) значения OAV, OQE и ELD для Na1 выше, чем у Na2, а параметр BLD ниже (Таблица 52 Приложения). Действительно, величина расстояния <Ca1–O> (~2.45–2.46 Å) меньше, чем у <Na3–O> (~2.51 Å) (Таблица 47 Приложения). Различия также отмечены в следующем: (1) объем сферы, описанной вокруг позиций лигандов Na3, намного выше, чем у кальция (~66 Å³ против ~62 Å³, Таблица 51 Приложения); (2) Na3 также имеет более длинные средние расстояния от центра объема и центроида до лигандов, чем Ca1 (rv: ~2.49 Å против ~2.45 Å; rs: ~2.50–2.51 Å против ~2.46 Å, Таблица 47 Приложения); (3) расстояние от центрального атома до центра объема Na3 больше (~0.28–0.29 Å против ~0.21 Å, Таблица 51 Приложения), а расстояние от центрального атома до центроида меньше (~0.06 Å против ~0.07 Å, Таблица 51 Приложения); (4) наконец, как параметры объемного эксцентриситета, так и параметры объемной сферичности имеют более высокие значения для Ca1 по сравнению с Na3 (ECCv: ~0.068 против ~0.085–0.088; SPHv: ~0.922–0.927 против ~0.944–0.947, Таблица 51 Приложения). Таблица 52 Приложения демонстрирует, что значения BLD и ELD независимых полиэдров Na3 и Ca1 очень схожи. Сумма валентных усилий для атомов в позициях Na немного выше 1, а сумма валентных усилий для Ca превышает 2. Что касается тетраэдров анион-радикала силикатного слоя, то расстояния <Si–O> (Таблица 47 Приложения) в обоих исследованных образцах близки (средние расстояния для Si1 и Si2 равны 1.608 и 1.617 Å для фторкарлтонита и 1.607 и 1.615 Å для карлтонита, соответственно. Тетраэдр Si2 имеет более высокие значения всех геометрических параметров (Vp, Vs, rv, rs, ΔV, Δ и ECCv, Таблица 51 Приложения), кроме параметра ECoN (~3.99 для Si1 против ~3.97 для Si2, Таблица 51 Приложения). Рассчитанные геометрические параметры свидетельствуют о том, что в позиции Si2 исследуемых структурных моделей может присутствовать незначительное количество алюминия, что подтверждается химическим анализом. Значения BLD, ELD, TAV и TQE, рассчитанные для тетраэдра Si2, выше, чем для Si1 (Таблица 52 Приложения).

Группы CO₃, лежащие в двух полностью занятых позициях, имеют средние расстояния C1–O 1.288 и 1.287 Å и <C2–O> 1.286 и 1.289 Å для фторкарлтонита и карлтонита соответственно (Таблица 47 Приложения). C1O₃ имеет связи C–O вдоль, но не строго параллельно [100] и [010], а треугольник C2O₃ имеет значительный наклон относительно плоскости [001]. Катионы C карбонатных групп демонстрируют незначительный сдвиг вне плоскости. Карбонатные треугольники не равносторонние, а равнобедренные (Δ(OC1–OC1) ≈ 0.032 и 0.032 Å, Δ(OC2–OC2) ≈ 0.019 и 0.023 Å; Δ(C1–O) ≈ 0.002 и 0.004 Å, Δ(C2–O) ≈ 0.024 и 0.015 Å, Δ(O–C1–O) ≈ 2.7 и 2.6 ° и Δ(O–C2–O) ≈ 3.6 и 3.3 ° для фторкарлтонита и карлтонита соответственно). C1O₃ имеет

два общих ребра с двумя полиэдрами Ca1 и одно ребро с полиэдром Na3. Он также имеет общие вершины с Na2 и Na3. C2O₃ связан ребром с двумя полиэдрами Ca1, а третье ребро примыкает к полиэдру K1 (или K2 в неупорядоченной структуре карлтонита). Вершины также являются общими с октаэдром Na2, Na3- и K-многогранниками. Анализируя Таблицы 49 и 50 Приложения, можно отметить, что сумма валентных усилий для карбонатных анионных групп в структурах фторкарлтонита и карлтонита равна 2.11 и 2.12 для C1O₃-группы и 2.01 и 2.03 для C2O₃-группы соответственно. Однако в ситуации с расщеплением позиции калия и смещением позиции этого катиона в сторону треугольника C2 последний приобретает более высокий отрицательный заряд (~2.42 в.е.), что может влиять на локальную устойчивость кристаллической структуры. Треугольник C1O₃ имеет более высокие значения искажения длины ребра (ELD), чем треугольник C2O₃: 0.637 % против 0.379 % для фторкарлтонита и 0.638 % против 0.458 % для карлтонита. Однако, что касается искажения длины связи (BLD), треугольник C2O₃ сильно искажен с BLD = 0.829% и 0.517%, в то время как BLD для C1O₃ составляет 0.069% и 0.138% для фторкарлтонита и карлтонита соответственно.

Анализ Таблицы 49 и 50 Приложения также показывает, что суммы валентных усилий исследованных образцов в целом удовлетворительны для атомов кислорода. Аномалии касаются (1) атома O10 в карлтоните с высокой суммой валентных усилий (2.23 в.е.) в случае, когда он координируется катионом в положении K2, смещенным от K1 и кремнекислородного слоя, и (2) Атом O13 в карлтоните с низкой суммой валентных усилий (0.90 в.е.), что указывает на то, что это положение принадлежит гидроксильной группе, частично замещенной фтором. Замещение F↔OH не предполагает существенных структурных различий между минералами, так как ионные радиусы фтора и кислорода очень близки (1.30 и 1.36 Å соответственно; Shannon, 1976). Ow11 и Ow12 — атомы кислорода молекул воды. Связь Ow11 молекулы H₂O с полиэдрическим слоем слабая (0.22 и 0.21 в.е. в структуре фторкарлтонита и карлтонита, соответственно, Таблицы 49 и 50 Приложения); атом кислорода имеет единственное близкое расстояние с Na1 (2.338(3) и 2.359(5) Å во фторкарлтоните и карлтоните соответственно; Таблица 47 Приложения). Атом Ow12 другой молекулы воды имеет один соседний катион (Na2) и получает только 0.13 и 0.12 в.е. в структуре фторкарлтонита и карлтонита соответственно (Таблицы 49 и 50 Приложения) из-за большой длины межатомных расстояний (Na2–Ow12 = 2.846(4) и 2.891(6) Å, Таблица 47 Приложения). Позиция Ow12 заселена не полностью (Таблицы 44–46 Приложения), имея расстояние Ow12–Ow12, равное 2.09(1) и 1.98(2) Å, что указывает на то, что две ближайшие позиции Ow12 являются взаимоисключающими. Оба симметрично независимых треугольника карбонатной группы также расположены в окружении водной позиции Ow12 (в радиусе 4 Å). Они не учитываются при расчете BVS (Таблицы 48–50 Приложения) из-за незначительного вклада в химическую связь (<0.05 в.е.).

Таким образом, фторкарлтонит и карлтонит не просто структурные аналоги: это минералы, имеющие как сходства, так и свои индивидуальные особенности. Изученный образец фторкарлтонита позднемагматического происхождения, по сравнению с более низкотемпературным карлтонитом гидротермального генезиса, имеет значительно более высокое содержание F и K и более низкое содержание Na и Ca. Детальное кристаллохимическое исследование выявило особенности, некоторые из которых ранее не отмечались для данных соединений. В кристаллической структуре карлтонита атом K расщеплен по двум различным позициям, заполненным ~89 и 6%, тогда как позиция K во фторкарлтоните упорядочена. Полученные данные свидетельствуют о комплексных влияниях температурных условий и процесса образования на кристаллическую структуру этих минералов. В остальном геометрические структурные параметры и параметры искажения в исследованных образцах имеют достаточно близкие значения.

4.3. Кристаллохимические особенности федорита из Мурунского массива

Федорит – редкий и сложный силикат, впервые обнаруженный в фенитизированных породах Турьинского щелочного комплекса Кольского полуострова (Кухаренко и др., 1965). Минерал назван в честь русского математика, кристаллографа и минералога Евграфа Степановича Федорова и был утвержден ММА в 1968 году. Минералогическое описание и химический анализ опубликованы в 1979 году А.П. Хомяковым с соавторами.

Кристаллическая структура федорита была впервые решена в пространственной группе $C\bar{1}$ фотографическим методом (Sokolova et al., 1983), но с относительно высоким значением фактора сходимости ($R = 9.5 \%$). Позже В. Джосвиг и соавторы (Joswig et al., 1988) провели уточнение структуры с использованием рентгеновского монокристалльного дифрактометра и нейтронного монокристалльного дифрактометра, которые сошлись к $R = 4.0 \%$ и 6.9% соответственно. В последствие были отмечены новые проявления минерала в чароитовых породах Мурунского комплекса (Konev et al., 1993; Конеv и др., 1996; Канева и др., 2020a; Kaneva et al., 2023d, Радомская и др., 2023b). Наконец, в 2001 году была уточнена кристаллическая структура федорита в пространственной группе $P\bar{1}$ (Mitchell and Burns, 2001) и прояснены остававшиеся неопределенности в положениях некоторых атомов и упорядочении катионов. Для исследования использовались образцы из Турьего мыса и Мурунского комплекса. Была получена идеальная формула группы федорита: $A_{2-3}M_7T_{16}O_{38}X_2 \cdot nH_2O$ ($A = Na, K, Ba, Ca$; $M = Ca, Na, Mn^{2+}, Fe^{2+}$; $T = Si, Al, Ti$; $X = F, Cl, OH$).

Согласно иерархии силикатных минералов по Ф. Хоторну с соавторами (Hawthorne et al., 2019), федорит представляет собой слоистый силикат с двумерной бесконечной тетраэдрической

полимеризацией. Двойной тетраэдрический слой в федорите можно рассматривать как трёхсвязную сетку с обозначением b^3 . Слои $[\text{Si}_{16}\text{O}_{38}]^{12-}$ вытянуты перпендикулярно $[001]$ и состоят из шестичленных колец двух типов: (1) кольцо из шести направленных вверх (u) тетраэдров и (2) кольцо из четырех обращенных вверх (u) и двух направленных вниз (d) тетраэдров. Расположение u-d в слое тетраэдров федорита обозначается как: $(d^6)_1(d^2ud^2u)_3$ (см. табл. 7 в Hawthorne et al., 2019). Соседние одиночные слои соединены между собой двумя обращенными вниз тетраэдрами. Двойные тетраэдрические слои соединены со слоями ((Ca,Na)(O,F))-октаэдров. Атомы К, Na и молекулы H_2O занимают межслоевое пространство. Согласно подходу оценки сложности структур С.В. Кривовичева (Krivovichev, 2013b) сложность структуры федорита оценивается как средняя: $I_{G,total} \sim 361$ бит/яч.

Федорит относится к минералам группы рейерита-гиролита (Bonaccorsi and Merlino, 2005) и имеет модульную структуру (Ferraris, 1997; Ferraris and Gula, 2005), так как состоит из упакованных модулей тетраэдрических (T) и октаэдрических (O) слоев, соединяющихся согласно схематической последовательности $OT_2\bar{T}_2O$. Комбинированные модули $[T_{\infty}O_{\infty}T_{\infty}]$ в кристаллической структуре федорита обсуждались в работе Р.К. Расцветаевой и С.М. Аксенова (2011).

В настоящей работе проведено кристаллохимическое и спектроскопическое исследование образцов федорита из трёх районов Мурунского щелочного комплекса (Канева и др., 2020a; Kaneva et al., 2023d). Образцы федорита Gav-33 и Gav-43 обнаружены в обнажении брукит-анатаз-кварц-полевошпатовых пород Гавриловской зоны Мурунского сиенитового массива (Сычев и др., 2016). Зона расположена на водоразделе рек Даван и Атбастах. Образцы Irk-53 и Yak-5 обнаружены в чароитовых карьерах Иркутского и Якутского районов соответственно. Иркутский район расположен на водоразделе рек Даван и Ингаригда, а Якутский район – в верховьях реки Даван. Химические данные для образцов полированных шлифов федоритсодержащей породы (образцы Gav-43, Gav-43, Yak-5, Irk-53) представлены в Таблице 27 в сравнении с составами федорита, опубликованными в литературе.

Электронно-зондовый микроанализ федорита показал, что содержание калия в отдельных кристаллах различно и в основном выше (за исключением Gav-33), чем в опубликованных ранее (от 5.2 до 7.4 мас. % против 1.58 и 3.01 мас. % в федорите из Мурунского массива и Турьего мыса (Mitchell and Burns, 2001)), в то время как содержание натрия в образцах, проанализированных в работе Р. Митчелла и П. Бёрнса (Mitchell and Burns, 2001), выше, чем в наших образцах (Таблица 27). Следует отметить, что концентрации алюминия и хлора в исследованных образцах ниже по сравнению с федоритом Турьинского комплекса, тогда как содержание фтора – немного пониженное в сравнении с образцом из массива Мурун, проанализированным Р. Митчеллом и П. Бёрнсом (Mitchell and Burns, 2001). Кроме того, наши образцы, взятые из разных районов

массива, незначительно различаются между собой по содержанию марганца, хлора и стронция (Таблица 27). В опубликованной нами работе (Kaneva et al., 2020e) для федорита были впервые представлены спектры ЭПР, оптического поглощения и испускания ионов Mn^{2+} . Образцы, содержащие Mn и Ce, имеют бледно-малиновый цвет из-за присутствия ионов Mn^{4+} .

Таблица 27. Средний химический состав (мас.%) и атомные соотношения (а.ф.е.), рассчитанные на основе $16(Si+Al)$ для исследованных образцов федорита (усредненные по 8–12 анализам) в сравнении с федоритом из Малого Муруна и комплекса Турий, полученные Р. Митчеллом и П. Бёрнсом (Mitchell and Burns, 2001).

	Gav-33	Gav-43	Yak-5	Irk-53	Федорит, Мурун (Mitchell and Burns, 2001)	Федорит, Турий мыс (Mitchell and Burns, 2001)
SiO ₂	65.74(4)	66.9(6)	67.1(4)	67.4(9)	66.60(28)	67.02(63)
Al ₂ O ₃	0.07(3)	0.07(4)	0.08(4)	0.07(5)	0.10(2)	0.32(6)
Na ₂ O	8.58(6)	6.2(7)	5.9(3)	5.9(3)	9.08(17)	8.91(22)
MgO	0.02(1)	0.02(2)	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.01(1)
K ₂ O	2.28(9)	5.8(5)	7.4(4)	6.9(5)	1.58(8)	3.01(5)
CaO	16.74(9)	16.8(5)	16.8(3)	17.0(2)	17.19(7)	15.85(21)
TiO ₂	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.01(2)	0.02(4)
MnO	0.11(2)	0.11(2)	0.34(2)	0.35(4)	0.19(2)	0.32(3)
FeO	0.03(2)	0.07(4)	0.05(5)	0.05(4)	0.02(2)	0.11(4)
SrO	0.83(9)	0.7(2)	н.п.о.	н.п.о.	н.о.	н.о.
Nb ₂ O ₅	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.о.	н.о.
BaO	0.01(1)	0.1(1)	н.п.о.	0.2(2)	н.о.	0.27(9)
F	2.46(7)	2.4(3)	2.1(5)	2.0(2)	3.19(16)	2.69(15)
Cl	0.21(5)	0.24(4)	0.06(1)	0.05(2)	0.14(1)	0.61(1)
	97.08	99.41	99.75	99.92	98.10	99.28
O=F	1.02	1.01	0.88	0.84	1.34	1.13
O=Cl	0.05	0.06	0.01	0.01	0.03	0.13
Сумма	96.01	98.34	98.86	99.07	96.73	98.02
Атомов в формульной единице (а.ф.е.)						
	Gav-33	Gav-43	Yak-5	Irk-53	Федорит, Мурун (Mitchell and Burns, 2001)*	Федорит, Турий мыс (Mitchell and Burns, 2001)*
Si	15.98	15.98	15.98	15.98	15.96	16.01
Al	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.09
Na	4.10	2.88	2.73	2.72	4.22	4.12
Mg	0.01	0.01	–	–	–	–
K	0.72	1.78	2.25	2.08	0.48	0.92
Ca	4.42	4.31	4.29	4.33	4.41	4.06
Ti	–	–	–	–	–	–
Mn	0.02	0.02	0.07	0.07	0.04	0.07
Fe	0.01	0.01	0.01	0.01	–	0.02
Sr	0.12	0.09	–	–	–	–
Nb	–	–	–	–	–	–
Ba	–	0.01	–	0.03	–	0.03
F	1.92	1.79	1.60	1.53	} 2.47	} 2.27
Cl	0.09	0.10	0.03	0.02		

н.о. – не определялось, н.п.о. – ниже предела обнаружения, *рассчитано на основании $40(O+F+Cl)$

Условия проведения анализа: Jeol JXA-8200, ускоряющее напряжение – 20 кВ, ток зонда – 5 нА, диаметр пучка – 5 мкм, время счета на пике – 10 с, время счета на фоне – 5 с, используемые стандарты: альбит (Na), диопсид (Mg, Ca, Si), ортоклаз (K), ильменит (Ti), Mn-гранат (Mn), пироп (Al, Fe), целестин (Sr), барит. (Ba), чистый Nb (Nb), Cl-апатит (Cl) и флогопит (F).

Инфракрасные спектры образцов федорита Gav-43 и Irk-53 представлены на Рисунке 33. Группа пиков, наблюдаемых при 1119, 1030, 792, 615 см^{-1} , может быть отнесена к асимметричным и симметричным валентным модам Si–O тетраэдров SiO_4 (Kaneva et al., 2020b). Соотношение пиков при 1119 и 1030 см^{-1} в образцах Gav-43 и Irk-53 различно. Это различие можно объяснить различием в разупорядочении межслоевых ионов и распределении катионов между октаэдрическими позициями в образцах Gav-43 и Irk-53 (см ниже). Полоса поглощения при 1627 см^{-1} относится к деформационным колебаниям O–H. Спектры образцов Gav-43 и Irk-53 различаются в спектральной области 2800–4000 см^{-1} (см. вставку к Рисунку 33). В обоих образцах пики при 3177 и 3428 см^{-1} относятся к валентным модам колебания H_2O в различных структурных позициях. Однако интенсивность этих пиков в образцах Gav-43 и Irk-53 различна. Это означает, что распределение молекул H_2O по межслоевым позициям различно. Четкие линии при 3551, 3635, 3656 см^{-1} можно отнести к OH-модам (Kaneva et al., 2020b). Их интенсивности в образцах Gav-43 и Irk-53 различны. Образец Irk-53 содержит более высокую концентрацию ионов OH^- , чем Gav-43.

Особенности инфракрасных спектров, обнаруженные в этом исследовании, согласуются с предыдущими, о которых сообщалось для структурно родственных минералов аналогичного химического состава: положения полос (см^{-1}) в ИК-спектрах исследованных образцов федорита, лалондеита, мартинита и эллингсенита приведены в Таблице 54 Приложения.

Информация, касающаяся сбора и уточнения данных, полученных в результате структурного анализа монокристаллов федорита (образцы Gav-43, Yak-5 и Irk-53), приведена в Таблице 28. Уточненные параметры включали координаты атомов, параметры теплового смещения атомов и заселенности для щелочных и щелочноземельных позиций и позиций Ow, заселенности позиций атомов Si, O и F были зафиксированы равными 1. Для уточнения заселенностей Ca и Na в M-октаэдрах было наложено ограничение $\text{Ca}+\text{Na} = 1 \pm 0.01$. При этом мы столкнулись со значительными трудностями при локализации межслоевых анионов. В отличие от уточнения, проведенного в работе Р. Митчелла и П. Бёрнса (Mitchell and Burns, 2001), на заселенность позиции Ow20 нами не накладывались ограничения. Распределение атомов K и кислорода молекул воды между выявленными разупорядоченными позициями определялось по результатам микронзондового анализа (подсчет атомов K на формульную единицу). Финальные уточнения имеют большие параметры теплового смещения для некоторых ионов K и Ow, указывающие, возможно, на смешанное катионно-анионное заселение одних и тех же структурных позиций.

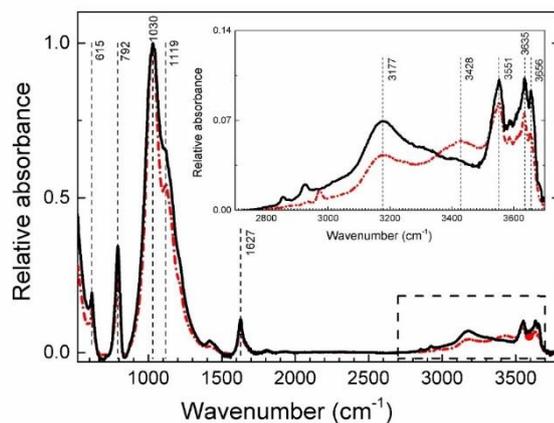


Рисунок 33. Инфракрасные спектры поглощения федорита; красная штриховая кривая – образец Gav-43, черная сплошная кривая – образец Irk-53.

Таблица 28. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры изученных образцов федорита.

	Gav-43	Yak-5	Irk-53
Данные о монокристаллах			
a (Å)	9.6463(5)	9.6355(3)	9.6446(1)
b (Å)	9.6485(5)	9.6364(3)	9.6519(1)
c (Å)	12.6189(5)	12.6153(3)	12.6177(2)
α (°)	102.448(4)	102.482(2)	102.459(1)
β (°)	96.235(4)	96.237(2)	96.207(1)
γ (°)	119.927(5)	119.926(3)	119.900(2)
V (Å ³)	960.96(4)	958.20(2)	961.44(1)
Z	2	2	2
Размеры кристалла (мм)	0.005 × 0.021 × 0.038	0.006 × 0.023 × 0.034	0.006 × 0.022 × 0.026
Сбор дифракционных данных			
Общее число отражений	46757	46140	59565
$R_{\text{усп}}$ (%)	6.6	2.9	3.3
$h_{\text{min}}, h_{\text{max}}$	-14, 13	-14, 14	-16, 16
$k_{\text{min}}, k_{\text{max}}$	-14, 14	-14, 14	-16, 16
$l_{\text{min}}, l_{\text{max}}$	-19, 19	-18, 19	-21, 21
Структурное уточнение			
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Число независимых отражений ($I > 3\sigma(I)$)	4687	5693	8075
Число уточняемых параметров	437	427	427
$R1$ (%)	3.10	2.40	2.34
$wR2$ (%)	3.52	2.92	2.92
S	1.0437	1.0549	1.0109
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$ (э ⁻ /Å ³)	-0.70/0.53	-0.66/0.45	-1.05/0.71

Трудности при уточнении межслоевых катионов и молекул H₂O возникали и при структурных исследованиях федорита у других авторов научных работ: Г. Соколовой и др. (Sokolova et al., 1983), В. Джосвига и др. (Joswig et al., 1988), Р. Митчелла и П. Бёрнса (Mitchell and Burns, 2001). Первоначально сообщалось об удлинённых эллипсоидах смещения для одного из двух межслоевых катионов (Joswig et al., 1988). Эти же структурные позиции, затронутые

проявлением сильной анизотропии, были расщеплены на подпозиции A1 и A1a, A2 и A2a при уточнении структур образцов федорита из месторождений Турий мыс и Мурунский массив (Mitchell and Burns, 2001). Уточнение также показало существование корреляции между коэффициентом заселенности позиции и параметрами смещения для одного из трех положений молекулы H₂O, обозначенного W3, укороченные расстояния между положениями W3 и A1 и между A1a и A2. При этом в литературе сообщалось о различных гипотезах: позиция W3 локально вакантна в случае, когда A1a занята; позиция A2 локально вакантна в случае, когда A1a заселена; позиция A2 может быть частично заселена молекулой H₂O (Mitchell and Burns, 2001).

Результаты рентгеноструктурных исследований образцов федорита не могут быть использованы для локализации атомов H молекул H₂O в структуре из-за низкой заселенности и разупорядоченности позиций кислорода молекул воды. Окончательные координаты атомов, заселенности позиций, параметры эквивалентного/изотропного смещения для исследованных образцов федорита приведены в Таблицах 55–57 Приложения. Соответствующие длины катион–анионных связей приведены в Таблицах 58 и 59 Приложения. Геометрические характеристики для полиэдров и параметры деформации были рассчитаны для изученных образцов федорита из Мурунского массива и сопоставлены с рассчитанными параметрами для федорита и структурно родственных минералов из литературных источников (Таблицы 60–64 Приложения).

Кристаллохимические формулы были рассчитаны на основе 16(Si+Al) атомов на формульную единицу (а.ф.е.) с учетом того, что содержание H₂O согласуется с уточненными заселенностями позиций Ow в межслоевом пространстве (Таблицы 55–57 Приложения). Как отмечалось ранее в работе Р. Митчелла и П. Бёрнса (Mitchell and Burns, 2001), в федорите часть ионов F может быть замещена Cl. Некоторые из проанализированных образцов содержат несколько пониженное содержание фтора и хлора (образцы Yak-5 и Irk-53), соответственно расчетная атомная доля групп OH, замещающих F и Cl в кристаллической структуре, для исследованных образцов федорита колеблется от 0.01 до 0.45 а.ф.е. Наличие групп OH и молекул H₂O подтверждено данными ИК-спектроскопии. Кристаллохимические формулы исследованных образцов федорита и данные из литературы представлены в Таблице 29. Весь кальций был отнесен к позиции M, после чего к ней были отнесены Mn, Fe, Mg и Na до полного её заполнения. Оставшийся Na, а также K, Sr, Ba, имеющие большие ионные радиусы, отнесены к межслоевой позиции A. Учитывая, что суммарный отрицательный заряд в идеальной формуле составляет 78 валентных единиц (в.е.), можно отметить, что в наших образцах наблюдается дефицит положительного заряда, который компенсируется замещением части мостиковых атомов кислорода Si-тетраэдрических слоев OH-группами.

Таблица 29. Кристаллохимические формулы федорита согласно авторским и литературным данным.

<p>Данная работа (Мурунский комплекс) Gav-33: $(\text{Na}_{1.56}\text{K}_{0.72}\text{Sr}_{0.12})_{\Sigma=2.40}(\text{Ca}_{4.42}\text{Na}_{2.54}\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_{0.01}\text{Mg}_{0.01})_{\Sigma=7.00}(\text{Si}_{15.98}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma=16.00}$ $(\text{F}_{1.92}\text{Cl}_{0.09})_{\Sigma=2.01}(\text{O}_{37.93}\text{OH}_{0.07})_{\Sigma=38.00} \cdot 3.2\text{H}_2\text{O}$ Gav-43: $(\text{K}_{1.78}\text{Na}_{0.23}\text{Sr}_{0.09}\text{Ba}_{0.01})_{\Sigma=2.11}(\text{Ca}_{4.31}\text{Na}_{2.65}\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_{0.01}\text{Mg}_{0.01})_{\Sigma=7.0}(\text{Si}_{15.98}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma=16.0}(\text{O}_{37.54}\text{OH}_{0.46})_{\Sigma=38.0}$ $(\text{F}_{1.79}\text{Cl}_{0.10}\text{OH}_{0.11})_{\Sigma=2.0} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ Yak-5: $(\text{K}_{2.25}\text{Na}_{0.10})_{\Sigma=2.35}(\text{Ca}_{4.29}\text{Na}_{2.63}\text{Mn}_{0.07}\text{Fe}_{0.01})_{\Sigma=7.0}(\text{Si}_{15.98}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma=16.0}(\text{O}_{37.70}\text{OH}_{0.30})_{\Sigma=38.0}$ $(\text{F}_{1.60}\text{Cl}_{0.03}\text{OH}_{0.37})_{\Sigma=2.0} \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ Irk-53: $(\text{K}_{2.08}\text{Na}_{0.22}\text{Ba}_{0.03})_{\Sigma=2.33}(\text{Ca}_{4.33}\text{Na}_{2.50}\text{Mn}_{0.07}\text{Fe}_{0.01})_{\Sigma=7.0}(\text{Si}_{15.98}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma=16.0}(\text{O}_{37.66}\text{OH}_{0.34})_{\Sigma=38.0}$ $(\text{F}_{1.53}\text{Cl}_{0.02}\text{OH}_{0.45})_{\Sigma=2.0} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$</p>
<p>Федорит из Мурунского комплекса (Mitchell and Burns, 2001): $(\text{Na}_{1.68}\text{K}_{0.48})_{\Sigma=2.16}(\text{Ca}_{4.41}\text{Na}_{2.54}\text{Mn}_{0.04})_{\Sigma=6.99}(\text{Si}_{15.96}\text{Al}_{0.03})_{\Sigma=15.98}\text{O}_{38}(\text{F},\text{Cl})_{2.47} \cdot 3.47\text{H}_2\text{O}$</p>
<p>Федорит из Турьего комплекса (Mitchell and Burns, 2001): $(\text{Na}_{1.27}\text{K}_{0.92}\text{Ba}_{0.03})_{\Sigma=2.22}(\text{Ca}_{4.06}\text{Na}_{2.85}\text{Mn}_{0.07}\text{Fe}_{0.02})_{\Sigma=7.0}(\text{Si}_{16.01}\text{Al}_{0.09})_{\Sigma=16.10}\text{O}_{38}(\text{F},\text{Cl})_{2.27} \cdot 3.69\text{H}_2\text{O}$</p>
<p>Федорит из Турьего комплекса (Mitchell and Burns, 2001): $(\text{K}_{1.65}\text{Na}_{0.83})_{\Sigma=2.48}(\text{Ca}_{4.52}\text{Na}_{2.48})_{\Sigma=7.0}\text{Si}_{16}\text{O}_{38}(\text{OH},\text{F})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$</p>

Исследованные кристаллы федорита имеют близкие значения уточненных констант ячейки ($\Delta a \sim 0.01 \text{ \AA}$, $\Delta b \sim 0.016 \text{ \AA}$, $\Delta c \sim 0.004 \text{ \AA}$, $\Delta \alpha$, $\Delta \beta$, $\Delta \gamma \sim 0,03^\circ$; см. Таблица 28, Таблица 60 Приложения). Кроме того, параметры элементарной ячейки исследованных образцов федорита близки к параметрам Мурунского и Турьинского федорита (Mitchell and Burns, 2001) (Таблица 60 Приложения). Уточнения кристаллической структуры кристаллов федорита имели хорошие значения фактора сходимости ($2.34 \leq R \leq 3.10 \%$ и $2.92 \leq wR \leq 3.52 \%$, Таблица 28). Наши структурные модели в целом согласуются с моделями, предложенными в работе Р. Митчелла и П. Бёрнса (Mitchell and Burns, 2001). Небольшие различия можно наблюдать в длинах связей и углах при сравнении тетраэдров и октаэдров в трех структурах (Таблицы 58, 59 Приложения).

Для описания кристаллической структуры федорита (Рисунок 34) удобнее рассматривать отдельно тетраэдрические и октаэдрические слои и межслоевое содержимое.

Si-тетраэдры (Т-слой). Слои тетраэдров (T_2) состоят из шести тетраэдров, вершины которых развернуты в одном направлении к слою октаэдров (O), и двух тетраэдров (Si1 и Si6), вершины которых повернуты в другом направлении. T_2 связан со слоем \bar{T}_2 посредством центра симметрии через мостиковый кислород. Проекция одинарного и двойного слоев структуры вдоль осей b и c показаны на Рисунках 35 а и б. Размер шестичленных колец, образующих единый слой, составляет около 6.34×3.24 и $5.16 \times 5.08 \text{ \AA}$ (если смотреть в направлении вдоль оси c , Рисунок 35b). В результате конденсации двух Т-слоев образуются 8-членные кольца размером $5.66 \times 5.57 \text{ \AA}$ (если смотреть вдоль оси b , Рисунок 35a). В структуре имеются также шести- и восьмичленные кольца размером $\sim 5.49 \times 5.34$ и $\sim 5.80 \times 5.66 \text{ \AA}$ соответственно. Эти значения достаточно близки к найденным в других слоистых и трубчатых силикатах из Мурунских чароитсодержащих пород:

например, агреллита, фторкарлтонита и др. (Kaneva et al., 2014, 2020a, 2020b, 2020c; Lacalamita et al., 2017 и др.).

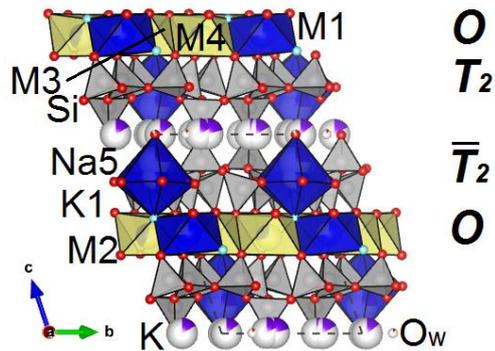


Рисунок 34. Кристаллическая структура федорита (обр. Yak-5) в проекции вдоль оси a . Атомы кислорода и фтора показаны красным и зеленым цветом соответственно. Si-тетраэдры – серые, M1 (Na1Ca1) октаэдры – синие, M2 (Ca2Na2), M3 (Ca3Na3), M4 (Ca4Na4) – желтые, полиэдры Na5 показаны синим цветом. Межслоевые атомы калия обозначены фиолетовыми сферами. Атомы Ow – кислород молекулы H_2O . Частично белая окраска сфер указывает на вакансию. На рисунке показаны связи между слоями O и T_2 , и слоями T_2 и \bar{T}_2 .

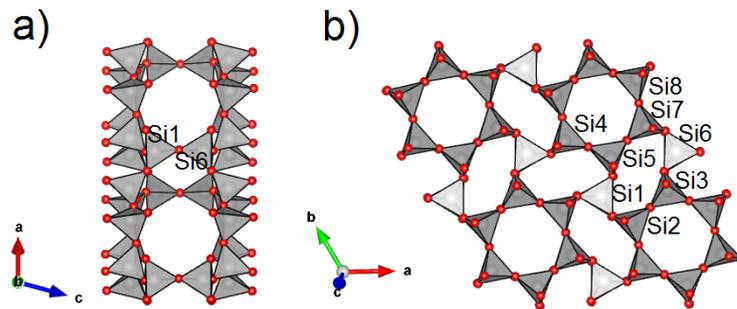


Рисунок 35. Тетраэдрический слой федорита (Т-слой) в двух проекциях.

В кристаллической структуре федорита имеется восемь тетраэдрически координированных симметрично независимых позиций Si. Межатомные расстояния в тетраэдрах в исследованных образцах довольно близки: измеренные индивидуальные расстояния Si–O находятся в диапазоне от 1.578(1) до 1.636(1) Å. Во всех тетраэдрах отмечено заметное укорочение длин немостиковых связей Si–O ($\langle Si-O \rangle \sim 1.587$ Å) по сравнению с мостиковыми ($\langle Si-O_{\text{мост}} \rangle \sim 1.621$ Å). Эта особенность ярко выражена в кристаллических структурах родственных по структуре и химическому составу силикатных минералов Мурунского массива (например, мизерита (Lacalamita et al., 2017), франкаменита (Kaneva et al., 2023c), тинаксита и токкоита (Lacalamita et al., 2017), фторкарлтонита (Kaneva et al., 2020b), агреллита (Kaneva et al., 2020a; 2020c)).

М-октаэдры (O-слой). O-слои зажаты между двумя симметрично эквивалентными слоями T_2 ($T_2\bar{T}_2$) и соединены с ними через апикальные атомы кислорода тетраэдров SiO_4 6-членных

колец. В октаэдрическом слое кристаллической структуры федорита симметрично независимыми катионными позициями являются четыре М-позиции, содержащие разное количество Са и Na (Рисунок 36). Средний атомный номер варьируется примерно от 13.63 до 18.84 e^- .

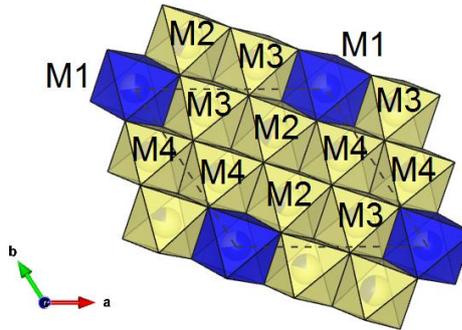


Рисунок 36. Октаэдрический слой федорита (О-слой). Четыре типа октаэдров с общими ребрами обозначены как: M1 (Na1Ca1) — синий, M2 (Ca2Na2), M3 (Ca3Na3), M4 (Ca4Na4) — желтые. Обозначены границы элементарной ячейки.

Во всех трех проанализированных кристаллах длины связей $\langle M-O \rangle$ и значения объема октаэдров очень близки. Это сходство, скорее всего, связано с очень близким составом октаэдрических позиций и близкими значениями ионных радиусов Na и Ca (1.02 Å и 1.00 Å для Na и Ca с КЧ = 6 (Shannon, 1976)).

Межслоевые катионы (А) и молекулы H₂O. Во многих структурных исследованиях федорита возникали сложности с уточнением межслоевых катионов и молекул H₂O (Sokolova et al., 1983; Joswig et al., 1988; Mitchell and Burns, 2001). Изначально сообщалось об удлинении эллипсоидов смещения для одной из двух межслоевых позиций катионов (Joswig et al., 1988). Те же позиции, подверженные присутствием сильной анизотропии, были расщеплены на A1 и A1a, A2 и A2a при уточнении структуры федорита из Турьего мыса и Мурунского массива (Mitchell and Burns, 2001). Структурное уточнение также показало, наличие связи между фактором заселенности позиции и параметрами смещения для одной из трех позиций H₂O, обозначенной как W3, а расстояния между позициями W3 и A1a и A1a и A2 являются укороченными. Были предложены разные гипотезы: 1) позиция W3 является локально незаполненной, когда позиция A1a занята; 2) позиция A2 является локально незаполненной, когда позиция A1a занята; 3) позиция A2 содержит H₂O, если она локально занята (Mitchell and Burns, 2001). Удлиненные эллипсоиды теплового смещения для межслоевых катионов и кислорода молекул H₂O были отмечены и в исследованных здесь образцах. Межслоевые полости заняты щелочными (K и Na) и в меньшей степени щелочноземельными (Sr и Ba) катионами и молекулами воды. Внутри шестичленных Si-колец содержатся щелочные ионы, которые расщеплены на два разных

положения; здесь они обозначены как Na5 и K1 (Na5–K1 ~ 0.57–0.89 Å, Таблица 59 Приложения и Рисунок 37). Согласно структурному уточнению, заселенности этих позиций составляют ~47–52% (Na5) и 24–27% (K1) в разных образцах.

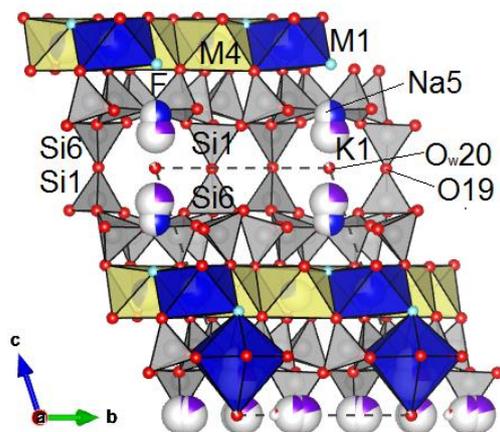


Рисунок 37. Изображение фрагмента структуры федорита, демонстрирующее соединение слоев O и T_2 , слоев T_2 и \bar{T}_2 и межслоевые позиции Na5, K1 и Ow20. Обозначены K1 (фиолетового цвета) и Ow20 (красного цвета), другие межслоевые ионы K и Ow не показаны для ясности. Атомы кислорода и фтора показаны красным и зеленым цветом соответственно. Si-тетраэдры – серые, Na5 атомы – синие сферы. M1 (Na1Ca1) октаэдры – синие, M2 (Ca2Na2), M3 (Ca3Na3), M4 (Ca4Na4) – желтые. Частично белая окраска сфер K1, Na5 и Ow20 указывает на вакансию.

Еще одним общим признаком для структур исследованных образцов является наличие молекулы воды в положении Ow20. В отличие от структурных моделей Р. Митчелла и П. Бёрнса (Mitchell and Burns, 2001), где заселенность этой позиции изначально предполагалась равной 1, в наших моделях ее заселенности уточнялись. Они равны 53%, 85% и 52% в модели структуры образцов Gav-43, Yak-5 и Irk-53 соответственно. Атом Ow20 прочно связан с катионом Na5. С противоположной стороны Na5 связан с атомом F и с шестью атомами кислорода тетраэдрического кольца, образуя восьмивершинный координационный полиэдр с $\langle \text{Na5-O,F} \rangle \sim 2.544\text{--}2.552$ Å (Таблица 59 Приложения). В структурной модели образца Gav-43 атомы K размещены в позициях K2, K3, K4, а позиция K2 расщеплена на K21 и K22, имеющие заселенности до 17% и расстояния до атомов кислорода в диапазоне 2.79–3.14 Å (Таблицы 55 и 59 Приложения). Четыре молекулы воды (Ow21–Ow24) имеют заселенности, равные 0.20–0.32. Короткие расстояния между некоторыми из этих позиций (1–2.5 Å, Таблица 59 Приложения) объясняются статистическим распределением соответствующих атомов кислорода по позициям. В структуре образца Yak-5 отмечается большая степень разупорядочения структурных позиций, отнесенных к позициям K. Шесть положений ионов K (расщепленные K2, K3 и K4) заняты на 14–21%. Кислород молекулы воды имеет положение Ow21 с заполнением на 11%. Наконец, в образце Irk-53 все межслоевые позиции, кроме упомянутой выше Ow20, согласно результатам микрондового анализа, заполнены катионами. Семь позиций катионов (помимо упомянутых уже Na5 и K1) заселены калием на 8–17% (Таблица 57 Приложения).

Наконец, для более детального описания структурной связи был проведен сравнительный анализ характеристик полиэдров и параметров деформации структурных моделей федорита, лалондеита, марнита и эллингсенита. Лалондеит, $(\text{Na}, \text{Ca})_6(\text{Ca}, \text{Na})_3\text{Si}_{16}\text{O}_{38}(\text{F}, \text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, имеющий модуль $\text{OT}_2\bar{\text{T}}_2\text{O}$, аналогичный федоритовому, был обнаружен в массиве Мон-Сент-Илер (Квебек, Канада) (McDonald and Chao, 2009). В слое М-полиэдров структуры лалондеита одна позиция занята Na^+ , две позиции заполнены Ca^{2+} , четвертая позиция – смешанная. В полостях структуры размещаются две неупорядоченные молекулы Na и три молекулы H_2O . Мартинит, $(\text{Na}, \square, \text{Ca})_{12}\text{Ca}_4(\text{Si}, \text{S}, \text{B})_{14}\text{B}_2\text{O}_{38}(\text{OH}, \text{Cl})_2\text{F}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, из массива Мон-Сент-Илер (Квебек, Канада) был описан А. МакДональдом и Дж. Чао (McDonald and Chao, 2007) как первый минерал, в котором был обнаружен модуль $\text{OT}_2\bar{\text{X}}\bar{\text{T}}_2\text{O}$. Второй – эллингсенит $\text{Na}_5\text{Ca}_6[\text{Si}_{18}\text{O}_{38}(\text{OH})_{13}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из комплекса Арис (Намибия), описанный В.Н. Яковенчуком с соавторами (Yakovenchuk et al., 2011). В кристаллических структурах мартинита и эллингсенита слои T_2 не сконденсированы, что позволяет сформироваться слою X. Рисунок 38 для наглядности демонстрирует кристаллическую структуру мартинита. Т-слои мартинита состоят из шестичленных колец тетраэдров SiO_4 , которые связаны тетраэдрами VO_4 , $(\text{Si}, \text{B})\text{O}_4$ и $\text{VO}_3(\text{OH})$. Наличие дополнительного слоя (X) увеличивает значение параметра c мартинита на 1.4 \AA по отношению к федориту и на 1.9 \AA по отношению к лалондеиту (Таблица 60 Приложения). В кристаллической структуре мартинита присутствуют два [6]-координированных иона Ca^{2+} и два [6]-координированных иона Na^+ . В эллингсените слой O состоит из Na-, двух Ca-октаэдрически координированных позиций и одной катионной позиции, которая занята на 50% Ca^{2+} и 50% Na^+ . В межслоевом компоненте (X) в мартините находятся плохо упорядоченные полиэдры Na и молекулы H_2O . Связь между полиэдрами в компоненте X и соседними слоями T_2 слабая. Это подтверждает более низкая, чем идеальная, сумма валентных усилий X-атомов (Kaneva, 2020). Расстояние между Т-слоями в эллингсените примерно на 2.3 \AA больше, чем в мартините. Согласно В.Н. Яковенчуку с соавторами (Yakovenchuk et al., 2011), часть кремнезема находится в прослойках Na– H_2O . Однако это предположение требует проверки.

Несмотря на то, что в крупных полостях между слоями T_2 федорита и лалондеита находятся крупные и низкозарядные катионы (K и Na) и молекулы H_2O , их тетраэдрические слои остаются сконденсированными. Предположительно, это можно объяснить наличием низкокоординационного полиэдра Na в X-слоях мартинита и эллингсенита. В Таблицах 61 и 63 Приложения перечислены некоторые рассчитанные геометрические параметры для координационных полиэдров в структурах трех исследуемых образцов и родственных минералов.

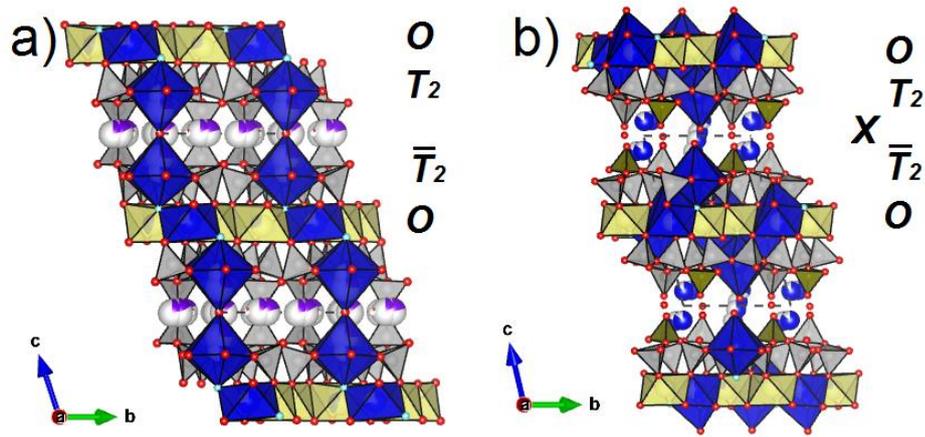


Рисунок 38. Кристаллические структуры федорита (обр. Yak-5) (а) и мартинита (McDonald and Chao, 2007) (б) в проекции вдоль оси a . Атомы кислорода и фтора показаны красным и зеленым цветом соответственно. Si- и В-тетраэдры – серого и болотно-зеленого цвета соответственно.

M1 октаэдры – синие, M2, M3, M4 – желтые. Межслоевые калий и натрий обозначены фиолетовыми и синими сферами. Атомы Ow – кислород молекулы H_2O . Частично белая окраска сфер указывает на вакансию.

Значения объемов полиэдров и сфер (V_p и V_s) для Si очень близки во всех структурах ($2.10\text{--}2.17 \text{ \AA}^3$ и $17.00\text{--}17.81 \text{ \AA}^3$ соответственно). В зависимости от количества В в тетраэдрических позициях мартинита наблюдается уменьшение значений V_p и V_s (до 1.66 и 13.57 \AA^3 соответственно) с уменьшением суммы валентных усилий (BVS) и среднего расстояния от центрального атома до лигандов (до 2.96 в.е., 1.480 \AA , соответственно, для положения Si1) (см. Таблицу 61 Приложения). Среднее расстояние от центрального атома до лигандов двух положений Si, вершины которых направлены в сторону, противоположную O-слоям, –Si1 и Si6 – несколько короче, а суммы валентных усилий (BVS) несколько выше (Таблица 61 Приложения). V_p и объемный эксцентриситет (ECCv) также увеличены по сравнению с ECCv, рассчитанными для остальных Si-тетраэдров. Искажение объема (v) двух позиций Si, вершины которых направлены в сторону, противоположную O-слоям (Si1 и Si6), ниже, чем для Si, вершины которых направлены в одном направлении к слою октаэдров (O). То же самое относится к параметрам TAV, BLD и ELD (Таблица 62 Приложения). На Рисунках 39а и 39б и Рисунке 40 показана взаимосвязь между параметрами искажения для тетраэдрических позиции T1-T8 минералов, перечисленных в Таблице 60 Приложения.

V_p и V_s для позиций M несколько различаются: V_p и V_s для M1 больше, чем V_p и V_s для M2, M3 и M4. ECCv сильно варьирует, составляя 0 для M1 и достигая 0.18. M1 имеет самое низкое значение объемной сферичности (SPHv), а SPHv для M2, M3 и M4 существенно не различаются. В частности, на Рисунках 41а и б показана хорошая корреляция между объемной сферичностью (SPHv) и объемом сферы (V_s) и полиэдров (V_p). Значения V_p и V_s для позиций

Na5 изучаемого федорита и полиэдров в моделях федорита (Mitchell and Burns, 2001), мартинита и эллингсенита намного выше (Таблица 63 Приложения, Рисунок 41 б). Исключение составляет лалондеит, в котором отмечается иная геометрия расположения М-октаэдров и отсутствие в полости 8-координированного Na-полиэдра.

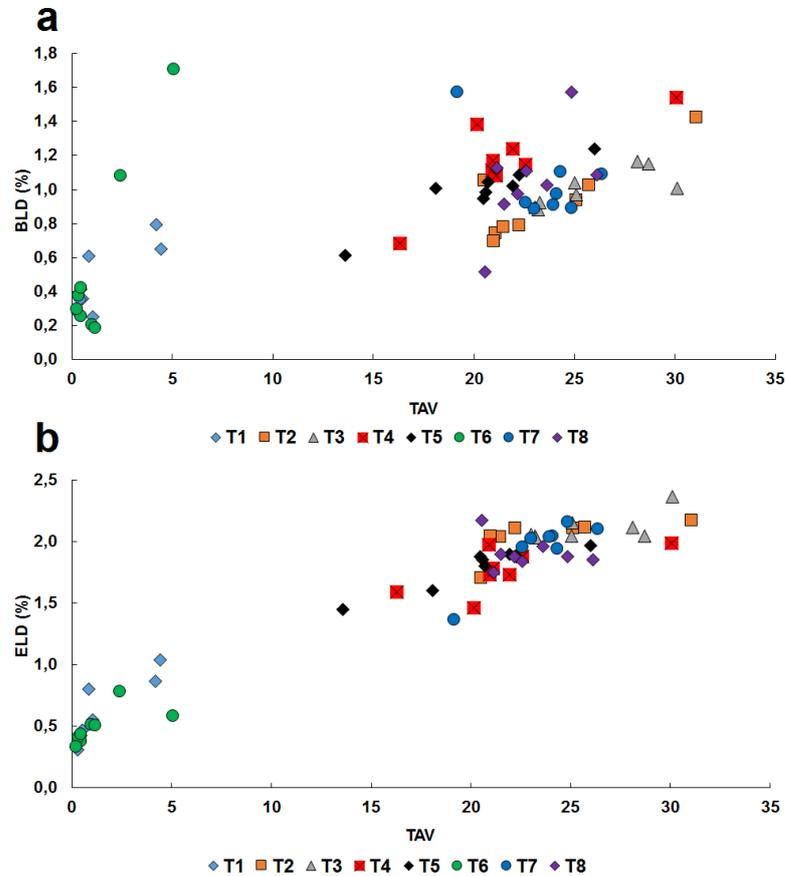


Рисунок 39. Зависимости между TAV (отклонение тетраэдрических углов) и BLD (отклонение длин связей) (а) и ELD (отклонение длин ребер) (б) для тетраэдров в исследуемых образцах федорита (обр. Gav-43-1, Yak-5, Irk-53) из Мурунского комплекса, федорит из Мурунского и Турьинского комплексов (Mitchell and Burns, 2001), лалондеит (McDonald and Chao, 2009), мартинит (McDonald and Chao, 2007) и эллингсенит (Yakovenchuk et al., 2011). Данные взяты из Таблицы 62 Приложения.

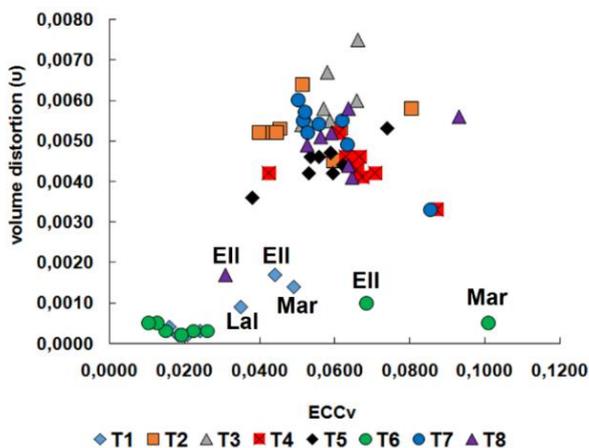


Рисунок 40. Объемное искажение (v) в зависимости от объемного эксцентриситета ($ECCv$) для тетраэдров в исследуемом федорите (обр. Gav-43-1, Yak-5, Irk-53, Мурунский комплекс), федорите из Мурунского и Турьинского комплексов (Mitchell and Burns, 2001), лалондеите (Lal) (McDonald and Chao, 2009), мартините (Mar) (McDonald and Chao, 2007) и эллингсените (EII) (Yakovenchuk et al., 2011). Данные взяты из Таблиц 61 и 62 Приложения.

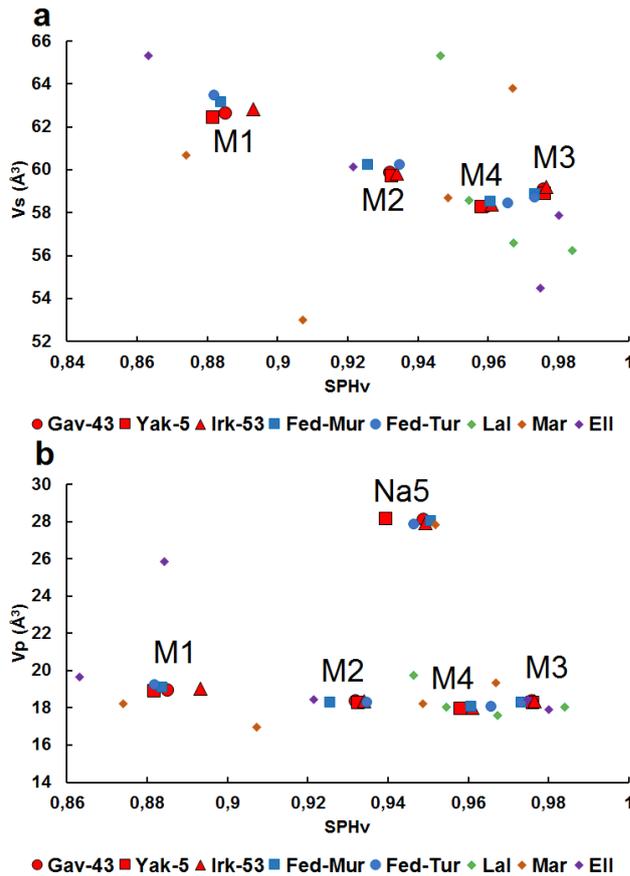


Рисунок 41. Зависимости между SPHv (объемная сферичность) и V_s (объем сферы) (a) и V_p (объем координационного полиэдра) (b) для октаэдров M1-M4 (a, b) и полиэдра Na5 (b) в исследуемом федорите (обр. Gav-43-1, Yak-5, Irk-53, Мурунский комплекс), федорите из Мурунского (Fed-Mur) и Турьинского комплексов (Fed-Tur) (Mitchell and Burns, 2001), лалондеите (Lal) (McDonald and Chao, 2009), мартините (Mar) (McDonald and Chao, 2007) и эллингсените (Eil) (Yakovenchuk et al., 2011). Данные взяты из Таблицы 63 Приложения.

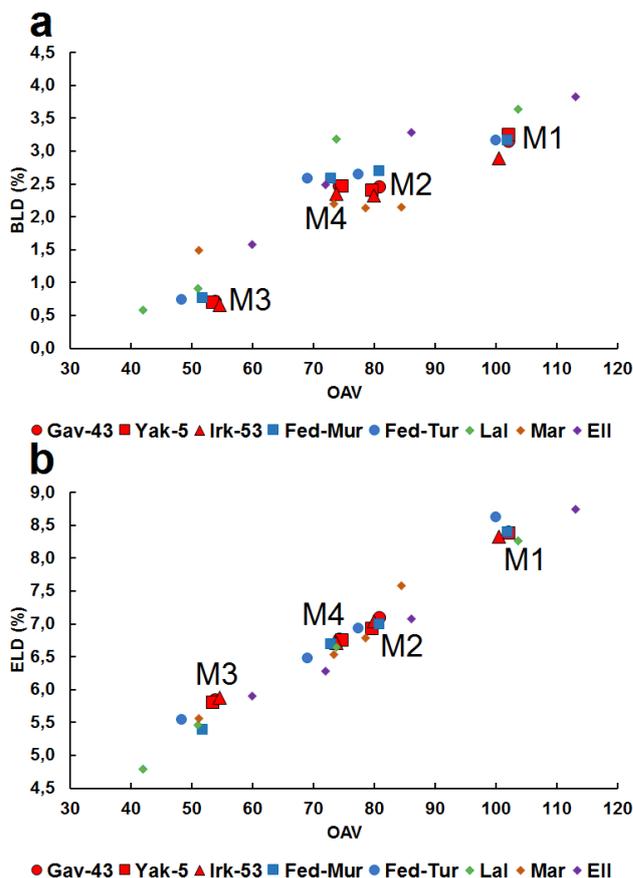


Рисунок 42. Зависимости между OAV (отклонение углов октаэдра) и BLD (отклонение длин связей) (a) и ELD (отклонения длин ребер) (b) для октаэдров M1-M4 в исследуемом федорите (обр. Gav-43-1, Yak-5, Irk-53, Мурунский комплекс), федорите из Мурунского (Fed-Mur) и Турьинского комплексов (Fed-Tur) (Mitchell and Burns, 2001), лалондеите (Lal) (McDonald and Chao, 2009), мартините (Mar) (McDonald and Chao, 2007) и эллингсените (Eil) (Yakovenchuk et al., 2011). Данные взяты из Таблицы 64 Приложения.

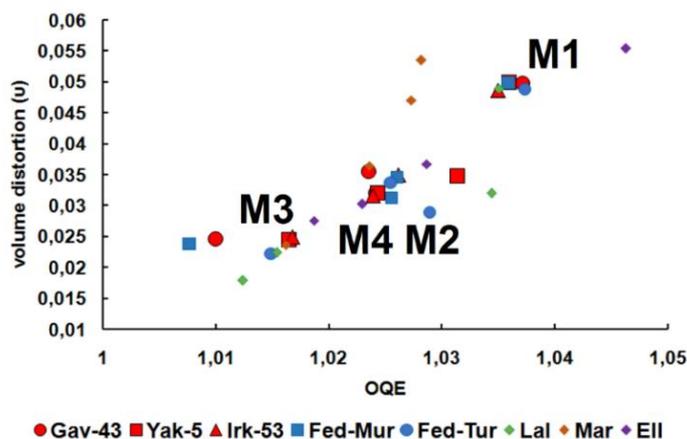


Рисунок 43. Объемное искажение (v) в зависимости от октаэдрического квадратичного удлинения (OQE) для октаэдров M1–M4 в исследуемом федорите (обр. Gav-43-1, Yak-5, Irk-53, Мурунский комплекс), федорите из Мурунского (Fed-Mur) и Турьинского комплексов (Fed-Tur) (Mitchell and Burns, 2001), лалондеите (Lal) (McDonald and Chao, 2009), мартините (Mar) (McDonald and Chao, 2007) и эллингсените (Ell) (Yakovenchuk et al., 2011). Данные взяты из Таблиц 63 и 64 Приложения.

Искажение объема октаэдров в федорите следует тенденции $v(M1) > v(M2) > v(M4) > v(M3)$. Мы наблюдаем, что исследованные образцы федорита имеют одинаковую тенденцию с точки зрения параметров BLD, ELD, OAV и OQE (Рисунки 42 и 43). Сравнение параметров деформации для M1–M4 в федорите с параметрами, рассчитанными для лалондеита, мартинита и эллингсенита, показывает значительно большие различия, чем для Т-слоя. Рассчитанные значения указывают на бóльшую нерегулярность координационных полиэдров лалондеита, мартинита и эллингсенита по отношению к структуре федорита.

4.4. Основные выводы к Главе 4

1. Впервые получены результаты монокристалльного рентгеноструктурного исследования кристаллов туркестанита из щелочно-сиенитовых пегматитов месторождения Дара-й-Пиоз. С присутствием в структуре иона уранила $(UO_2)^{2+}$ связана люминесценция, наблюдаемая в туркестаните (Kaneva et al., 2023b). В минерале также выявлено действие нескольких механизмов замещения. Внутри кристаллической структуры туркестанита можно выделить три типа каналов, пространство в которых достаточно велико для содержания в них небольших дополнительных атомов или молекул, такие как вода.

2. Настоящая работа представляет результаты применения многометодного подхода к исследованию нового минерала из уникальных чароититовых пород Мурунского массива – фторкарлтонита. Рентгеноструктурный анализ подтверждает, что минерал, как и изученный ранее изоструктурный ему карлтонит (Chao, 1972) имеет тетрагональную симметрию (пространственная группа $P4/mbm$), усредненная химическая формула, рассчитанная на основе результатов электронно-зондового микроанализа и уточнения кристаллической структуры:

$K_{0.99}Na_{3.86}Ca_{3.87}Sr_{0.02}Si_{7.99}Al_{0.01}O_{18}(CO_3)_{3.81}(F_{0.60}OH_{0.40}) \cdot 1.42H_2O$. Содержание H_2O , F и CO_3 было подтверждено методами термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, инфракрасной спектроскопии и уточнения заселенности структурных позиций. Исследованный для сравнения образец карлтонита гидротермального происхождения из массива Мон-Сент-Илер имеет усредненную кристаллохимическую формулу: $K_{0.82}Na_{4.03}Ca_{3.92}Sr_{0.01}Si_{7.98}Al_{0.02}O_{18}(CO_3)_{3.85}(OH_{0.61}F_{0.39}) \cdot 1.23H_2O$. На Мурунском массиве, также, как и на месторождении Мон-Сент-Илер, присутствие образцов с содержанием только фтора или только гидроксильного иона отмечено пока не было. На массиве Малый Мурун встречаются зональные зерна с различным содержанием F и OH: в малых зернах с бледно-синим оттенком, преобладают области с содержанием фтора в диапазоне от 0.17 до 0.78%, что соответствует химическому составу карлтонита. Предположительно, уменьшение содержания фтора от центральных частей к периферии отражает эволюцию окружающей среды во время формирования минерала, а именно, снижение концентрации фтора в процессе кристаллизации. Как следствие, не исключается возможность присутствия фторкарлтонита в породах массива Мон Сен-Илера (Канада).

3. Фторкарлтонит и карлтонит – не просто структурные аналоги, они являются минералами, имеющими как структурные и химические сходства, так и свои собственные характерные особенности. Детальное кристаллохимическое исследование выявило отличительные особенности внутреннего строения: в кристаллической структуре карлтонита атом K расщеплен на два различных положения, занятых на 89% и 6% соответственно, тогда как позиция K в фторкарлтоните упорядочена, хотя геометрические параметры и параметры структурных искажений в исследуемых образцах имеют довольно схожие значения. Образец фторкарлтонита по сравнению с карлтонитом имеет существенно более высокое содержание F и K и более низкое содержание Na и Ca.

4. Проведенное детальное кристаллохимическое исследование образцов федорита из трёх различных минеральных ассоциаций, обнаруженных на Мурунском массиве: Гавриловской зоны, Якутского района, и Иркутского района – показало, что образцы федорита различаются содержанием атомов K и молекул H_2O в межслоевом пространстве.

5. Федорит из пород Гавриловской зоны кристаллизовался при более низких температурах по сравнению с федоритом из чароитовых, что подтверждается низкотемпературным парагенезисом минералов с рутилом и сульфидами пород (Kaneva et al., 2020e, 2023d), а также наличием большего количества воды в кристаллической структуре федорита из Гавриловской зоны. Ранее вывод о низкотемпературном образовании был сделан и для других минералов группы рейерита-гиролита (например, Shaw et al., 2002), а именно для структурно близких к федориту фаз, рассматриваемых для сравнения в данной работе:

лалондеита (McDonald and Chao, 2009), мартинита (McDonald and Chao, 2007) и эллингенита (Yakovenchuk et al., 2011). При этом кристаллическая структура федорита характеризуется большей регулярностью геометрии координационных полиэдров, но и большим разупорядочением межслоевых ионов.

Глава 5. Сравнительная кристаллохимия силикатов с трубчатым и гибридным анион-радикалом в структуре

5.1. Кристаллохимические особенности франкаменита из Мурунского массива

Франкаменит, $K_3Na_3Ca_5[Si_{12}O_{30}]F_3(OH)(H_2O)$, представляет собой сложный щелочной силикат, уникальный минерал, на сегодняшний день встречающийся только в одном месторождении в мире – на Мурунском массиве. Согласно иерархии силикатных минералов, опубликованной в 2020 г М. Дзем и Ф. Хоторном (Day and Hawthorne, 2020), франкаменит представляет собой трубчатый силикат с одномерной тетраэдрической полимеризацией. Трубки $[Si_{12}O_{30}]^{12-}$ во франкамените вытянуты вдоль оси *c* и состоят из двух связанных лент шестичленных кремнекислородных колец. Эта трубка топологически идентична трубке ${}^3V_{12}$ в структуре чарoitа (см. Rozhdestvenskaya et al., 2011 и ссылки в ней). Кремнекислородный радикал имеет обозначение ${}^3T_{12}$, где Т означает «тетраэдр», 3 — связность тетраэдра, а 12 — количество таких тетраэдров в геометрически повторяющейся единице (Day and Hawthorne, 2020). Трубки соединены с гофрированными слоями Ca^{2+} и Na^+ -октаэдров, вытянутых параллельно оси *c*. Внутренние каналы заняты ионами K^+ и молекулами H_2O . Силикатные трубки и слои $(CaO_4(OH)F)^{8-}$ и $(NaO_4F_2)^{9-}$ -октаэдров располагаются слоями, чередующимися вдоль оси *c*. Такого же типа трубки (${}^3T_{12}$) можно обнаружить в кристаллических структурах канасита (Рождественская и др., 1988) и фторканасита (Хомяков и др., 2009), поскольку франкаменит является триклинной полиморфной модификацией указанных минералов. Канасит содержит четыре позиции $(OH)^-$, тогда как во фторканасите имеются две позиции F, одна (OH) -позиция и смешанная (F,OH) -позиция, которые соединяются с Na^+ - и Ca^{2+} -октаэдрами. Минералы группы канасита перечислены для сравнения в Таблице 30. Кристаллическая структура канасита, открытого в Хибинском массиве в 1950-х гг., изучалась в течение нескольких десятилетий (Дорфман и др., 1959; Чирагов и др., 1969) и была успешно уточнена в 1988 году И.В. Рождественской с соавторами (1988). Упомянутые авторы также отметили различия в химическом составе канасита из Хибинского и Мурунского массивов, последний из которых также охарактеризован М.Д. Евдокимовым и Е.П. Регир (1994). В 1992 году Л.В. Никишова и коллеги представили результаты уточнения кристаллической структуры минерала из якутских чарoitитов (Мурунский массив), назвав его триклинным канаситом (Никишова и др., 1992). Структура этой разновидности была уточнена в установке пространственной группы *P1*, что объясняло трудности, с которыми столкнулись И.В. Рождественская и др. (1988) при работе с этими образцами в пространственной группе канасита (*C2/m*), и наличие дополнительных рефлексов на дифрактограммах образца. Кристаллическая структура и межатомные расстояния

в публикации мало отличаются от моноклинного канасита из Хибинского массива. В 1994 году триклинный канасит был утвержден Комиссией по новым минералам и названиям минералов ММА (CNMNC IMA) в качестве нового минерала франкаменита (Никишова и др., 1996), названного в честь русского минералога и кристаллографа, профессора СПбГУ В.А. Франк-Каменецкого. Интересен тот факт, что сначала чароит также принимали за сиреневый канасит, но после детального изучения он стал новым минеральным видом (Конев и др., 1996). Последняя на сегодняшний день работа по уточнению его структурных особенностей была опубликована в 1996 году (Rozhdestvenskaya et al., 1996). В 2003 году Р.К. Расцветаева и соавторы сообщили о канасите с повышенным содержанием фтора из Хибинского массива. Этот минерал отличается от канасита симметрией (пространственная группа Cm , тогда как у канасита – $C2/m$) и заполнением октаэдрических позиций. Эти характеристики позволили ему быть одобренным в 2007 г. ММА в качестве нового минерала, названного фторканаситом (Хомяков и др., 2009). По данным Р.К. Расцветаевой и соавторов (2003), фторканасит можно рассматривать либо как фтористый аналог канасита, либо как моноклинный аналог франкаменита. Интенсивность исследований минералов группы канасита за последние 15 лет заметно ослабла несмотря на то, что, например, оптические и колебательные свойства франкаменита до сих пор не были изучены. Однако именно в последние пару десятилетий материалы на основе канасита вызвали беспрецедентный интерес. Эти соединения являются потенциальными стеклокерамическими материалами (Kaneva and Smelyu, 2020). Кроме того, франкаменит содержит катионные позиции (М-позиции), которые могут быть легко легированы ионами переходных металлов и лантанидов. Следовательно, франкаменит может быть перспективным материалом для производства ионообменников или люминофоров (Шендрик и др., 2023а).

Значение параметра $I_{G,total}$ относит франкаменит к структурам средней сложности (около 340 бит/яч., Krivovichev, 2013b).

Таблица 30. Минералы группы канасита.

Минерал	Идеализированная формула	Место находки	Пр. гр.
Канасит	$K_3Na_3Ca_5[Si_{12}O_{30}](OH)_4$	Хибинский массив	$C2/m$
Франкаменит	$K_3Na_3Ca_5[Si_{12}O_{30}]F_3(OH)(H_2O)$	Мурунский массив	$P1$
Фторканасит	$K_3Na_3Ca_5[Si_{12}O_{30}]F_3(OH)(H_2O)$	Хибинский массив	Cm

Исследуемые образцы франкаменита были найдены в чароитовых породах на Маломурунском массиве. Минерал ассоциирует с чароитом, пектолитом, микроклином, эгирином, тинакситом, кварцем (Евдокимов и Регир, 1994) и образует уплощенные, розетковидные или радиально-лучистые агрегаты. Более того, франкаменит является необычным коллекционным камнем (Hanus et al., 2020). В Мурунском массиве в чароитовых породах встречается несколько разновидностей франкаменита по окраске и облику. Цвет его варьирует

от серых, голубовато- и сиреневато-серых оттенков до зеленоватых и бурых цветов (Конев и др., 1996). Зелёный франкаменит отмечается на участке Магистральный в виде идиоморфных кристаллов, а сиренево-серый образует дендритовые агрегаты и встречается на участках Старый и Восточный. В данной работе образец сиреневато-серого франкаменита обозначен как Франк-1, а зелёного оттенка образец – Франк-2. В работе М.Д. Евдокимова и Е.П. Регир (1994) утверждается, что зелёный цвет франкаменита связан с присутствием в его структуре в качестве изоморфных примесей ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} , тогда как серые тона окраски вызваны наличием ещё и ионов Mn^{3+} . В спектре поглощения сиренево-серого франкаменита по нашим опубликованным данным (Kaneva et al., 2023c; Шендрик и др., 2023a) наблюдаются полосы с максимумами в области 377, 416 и 439 нм, которые связаны с d-d переходами в Mn^{2+} . В образце зелёного франкаменита явно выраженных полос поглощения не наблюдается, однако край поглощения начинается в области 400 нм, в отличие от сиреневато-серого франкаменита, где край поглощения смещен в область 300 нм. Наличие края поглощения в области 400 нм в зелёном франкамените может быть обусловлено d-d переходами в Fe^{3+} (Радомская и др., 2023аб). По-видимому, на цвет сиренево-серого франкаменита влияют не только структурные примеси, но и включения игольчатых кристаллов чароита, придающих сиреневый оттенок минералу. Согласно выводам, сформулированным нами в работе Радомской с соавторами (Радомская и др., 2023а, 2023d), образование мелкозернистых агрегатов кварца, наличие трещин катаклаза во франкамените и появление плейчатой структуры в агрегатах чароита на некотором удалении от крупных кристаллов франкаменита указывают на то, что чароитовые породы испытывали частичную перекристаллизацию в условиях неравномерного давления, пластическую и хрупкую деформацию в соответствии с реологическими свойствами минералов.

Средний состав (определенный по восьми точкам) и атомные соотношения (а.ф.е.), полученные на основе 12 (Si+Al) катионов для исследуемых образцов франкаменита приведены в Таблице 31. Химические анализы франкаменита, полученные и опубликованные ранее в литературе, были сведены воедино в 2022 г. Э. Докучиц с соавторами (Dokuchits et al, 2022). Состав нашего франкаменита в отношении содержаний Na_2O и CaO почти идентичен составу других мурунских образцов, приведенных в статье Э. Докучиц с соавторами (Dokuchits et al, 2022), однако содержание K_2O выше по сравнению с ранее опубликованными анализами. Содержание F в литературе колеблется от 3.72 до 5.75 мас.%, тогда как содержание F в наших образцах имеет диапазон 4.30–4.76 мас.%. Отмечается положительная корреляция между K_2O и Na_2O и отрицательная между SrO и MnO , CaO и K_2O+Na_2O . С учетом результатов электронно-зондового микроанализа и уточнения кристаллической структуры для исследуемых образцов сиреневато-серого и зелёного франкаменита можно предложить следующие кристаллохимические формулы:

$K_{2.97}Ba_{0.01}Na_{2.74}Ca_{5.03}Mn_{0.08}Sr_{0.03}Fe_{0.01}[Si_{11.99}Al_{0.01}O_{30}](F_3(OH)) \cdot 0.64H_2O$ для образца Франк-1 и $K_{2.85}Na_{2.66}Ca_{4.94}Sr_{0.08}Mn_{0.05}Fe_{0.05}[Si_{12}O_{30}](F_{3.06}(OH)_{0.94}) \cdot 0.83H_2O$ – для Франк-2.

Таблица 31. Средний химический состав (мас. %) исследованных кристаллов франкаменита.

Оксиды	мас. %	Диапазон	Ст. откл.	мас. %	Диапазон	Ст. откл.	Атом	а.ф.е.	
								Франк-1	Франк-2
SiO ₂	55.78	54.81–57.19	0.35	55.99	54.95–56.21	0.53	Si	11.99	12
Al ₂ O ₃	0.04	0–0.29	0.05	н.п.о.	–	–	Al	0.01	–
Na ₂ O	6.57	6.09–6.91	0.26	6.40	5.97–7.00	0.42	Na	2.74	2.66
MgO	0.01	0–0.03	0.01	0.08	0.04–0.12	0.03	Mg	–	0.03
K ₂ O	10.82	10.62–11.08	0.14	10.44	9.89–10.92	0.26	K	2.97	2.85
CaO	21.83	21.45–22.15	0.21	21.50	21.34–22.08	0.35	Ca	5.03	4.94
TiO ₂	н.п.о.	–	–	0.01	0–0.04	0.01	Ti	–	–
MnO	0.42	0.34–0.48	0.04	0.25	0.20–0.37	0.05	Mn	0.08	0.05
FeO	0.07	0.03–0.12	0.04	0.27	0.25–0.33	0.04	Fe	0.01	0.05
SrO	0.28	0.17–0.39	0.06	0.63	0.49–0.79	0.09	Sr	0.03	0.08
BaO	0.10	0–0.26	0.09	0.04	0–0.06	0.03	Ba	0.01	–
F	4.41	4.30–4.61	0.16	4.51	4.15–4.76	0.24	F	3.00	3.06
Сумма	100.33			100.12					
O=F2	1.86			1.90					
H ₂ O	1.56			1.76					
Всего	100.03			99.98					

Условия проведения анализа: JEOL JXA-8230, ускоряющее напряжение – 15 кВ, ток пучка – 5 нА, размер пятна – 20 мкм, время счета пиков – 10–20 с; использованы следующие стандарты: диопсид (Ca, Mg), санидин (K), флюорит (F), оливин (Si), жадеит (Na), родонит (Mn), SrF (Sr), пироп-гранат (Al, Fe), барит (Ba). Содержание H₂O рассчитывали по разности и затем включали в процедуру коррекции ZAF.

В ИК-спектрах франкаменита (образец Франк-1) обнаружены три полосы, относящиеся к валентным модам O–H-колебаний: при 3500, 3555, 3608 см⁻¹ (Рисунок 44).

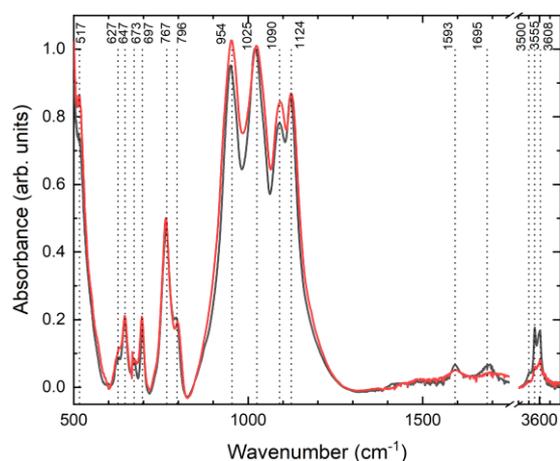


Рисунок 44. Инфракрасные спектры поглощения франкаменита Франк-1 до (черная кривая) и после прогрева при 700 °С (красная линия).

При уточнении кристаллической структуры, производимой в пространственной группе $P1$, с помощью программы ROTAX (Corper, 2002) было идентифицировано двойникование со следующей матрицей $[101, \overline{11} \overline{0,5}, 00\overline{1}]$, характерной для обоих образцов Франк-1 и Франк-2. Заселенности атомов Si и O были ограничены до 1. Для уточнения заселенностей Ca и Na в М-октаэдрах было наложено ограничение $Ca+Na = 1 \pm 0.01$. Результаты рентгеноструктурного исследования образцов франкаменита по причине несовершенства кристалличности образцов не могут быть использованы для локализации атомов H групп OH и молекул воды. Качество кристаллов было плохим; после нескольких попыток сбора дифракционных данных, представленные здесь результаты оказались наилучшими. Начальные координаты для уточнения и нумерация атомов были взяты в работе И.В. Рождественской с соавторами (Rozhdestvenskaya et al., 1996). Сводные данные о монокристаллах, параметрах сбора данных и структурных уточнений приведены в Таблице 32, тогда как координаты атомов, заселенности позиций, эквивалентные и анизотропные параметры смещения приведены в Таблицах 65 и 66 Приложения.

Таблица 32. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры исследуемых образцов франкаменита.

	Франк-1	Франк-2
a (Å)	10.093(1)	10.154(2)
b (Å)	12.695(1)	12.797(2)
c (Å)	7.2347(8)	7.278(2)
α (°)	89.954(4)	89.99(1)
β (°)	111.043(4)	110.95(2)
γ (°)	110.244(4)	110.26(1)
V (Å ³)	803.6(2)	820.2(3)
Пространственная группа, Z	$P1, 1$	$P1, 1$
Размеры кристалла (мм)	0.194×0.089×0.046	0.301×0.183×0.034
Сбор дифракционных данных		
Зарегистрированных отражений	40780	84312
Независимых отражений	11451	12147
$R_{\text{ср}}$ (%)	4.3	9.8
$h_{\text{min}}, h_{\text{max}}$	-15, 15	-15, 16
$k_{\text{min}}, k_{\text{max}}$	-19, 19	-20, 19
$l_{\text{min}}, l_{\text{max}}$	-10, 11	-11, 11
$\Theta_{\text{min}}/\Theta_{\text{max}}$	2.328/32.883	1.713/33.434
Уточнение кристаллической структуры		
Отражений, используемых в уточнении ($I > 3\sigma(I)$)	7437	2408
Число уточняемых параметров	515	544
R (%)	3.67	8.18
R_w (%)	4.75	10.00
S	1.0653	0.9382
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$ (e ⁻ /Å ³)	-0.48/0.61	-0.66/1.24
Twin element ratio	0.496:0.504	0.616:0.384

Избранные межатомные расстояния и углы приведены в Таблицах 67 и 68 Приложения. Проекция кристаллической структуры франкаменита вдоль оси *a* показана на Рисунке 45.

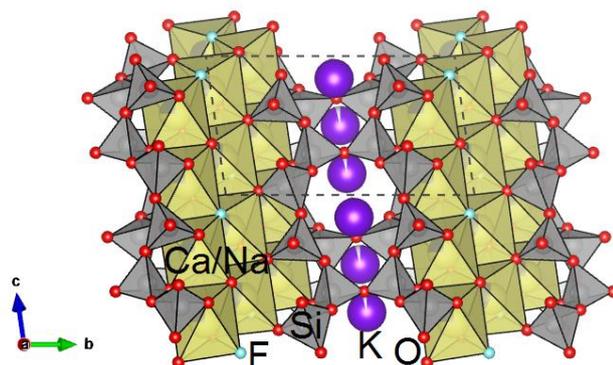


Рисунок 45. Кристаллическая структура франкаменита в проекции вдоль оси *a*. Si-тетраэдры окрашены в серый цвет, Ca/Na-полиэдры – в желтый. Атомы кислорода, фтора и калия – красные, зеленые и фиолетовые сферы соответственно. Частично закрашенные белым цветом сферы указывают на вакантные положения.

Средние расстояния в тетраэдрах Si1–Si12 находятся в пределах 1.60(2) – 1.64(1) Å для образца Франк-1 и 1.55(2) – 1.71(1) Å для Франк-2 (Таблица 67 Приложения); измеренные индивидуальные расстояния Si–O колеблются от 1.513(9) до 1.692(7) Å в образце Франк-1 и от 1.442(13) до 1.796(12) Å в образце Франк-2 (Таблица 67 Приложения). Информация о заселенности катионных позиций и их среднем атомном номере приведена в Таблице 69 Приложения. Обнаружено удовлетворительное соответствие между средним количеством электронов и средними межатомными расстояниями, полученными по данным электронно-зондового микроанализа и структурного уточнения (Таблицы 65–67, 69 Приложения). Расстояние <катион-анион> (Таблица 68 Приложения) и объем (*V_p*) октаэдров M1 и M8 являются наибольшими и наименьшими для обоих образцов соответственно.

В кристаллической структуре франкаменита различаются два типа каналов. Канал I вытянут вдоль оси *c* и ограничен восьмичленными кольцами тетраэдров (Рисунок 46а). Кратчайшие расстояния между противоположно расположенными атомами кислорода в кольце составляют 7.435(8) × 6.066(10) Å. Канал II ограничен восьмичленными тетраэдрическими кольцами и простирается по оси *a* (Рисунок 46b). Поперечное сечение кольца имеет размеры 4.793(9) × 4.134(7) Å. Эффективная ширина канала (*esw*), определяемая как расстояние между атомами кислорода в наименьшем *n*-кольце или наименьшей свободной апертуре за вычетом 2.7 Å (McCusker et al., 2001), для канала I: *esw* = 4.74 × 3.37 Å, а для канала II: 2.09 × 1.43 Å. Согласно М. Кадони и Дж. Феррарису (Cadoni and Ferraris, 2011), для отнесения кристаллического вещества к микропористым материалам минимальное значение *esw* должно быть не менее 3.2 Å. В этом смысле несмотря на то, что по этому параметру подходит только канал I, франкаменит

можно считать условно микропористым. Поры внутри этого канала структуры франкаменита имеют большие размеры по отношению к отверстию канала и поэтому теоретически могут содержать «гостевые» атомы крупнее К и молекулы воды, занимающие эти полости.

Согласно уравнениям Э. Либовицкого (Libowitzky, 1999), расстояния O...O, соответствующие полосам на ИК-спектре, относящиеся к валентным модам O–H-колебаний: при 3500, 3555, 3608 см^{-1} (Рисунок 44), составляют 2.90 и 3.00 Å. Расстояния O...H составляют примерно 2.05, 2.15 и 2.55 Å. К. Бекенкамп и Г. Лутц (Beckenkamp and Lutz, 1992) предложили уравнение для определения кратчайшего расстояния от OH-аниона до позиции катиона. Следуя этому уравнению, расстояния, соответствующие полосам поглощения при 3608 см^{-1} , равны 2.40 Å, что близко к расстоянию между катионом и OH, указанному в Таблице 67 Приложения. Следовательно, полосу при 3608 см^{-1} (Рисунок 44) можно отнести к колебаниям двух типов OH-анионов во франкамените. Интенсивности полос 3500 и 3555 см^{-1} уменьшаются при нагревании. Этот факт свидетельствует о том, что данные спектральные полосы соответствуют молекулам H_2O в разных каналах. Апертура канала I больше, чем у канала II. Таким образом, предполагается, что молекулы воды могут легко перемещаться внутри канала I (Рисунок 46а), и дегидратация через его апертуру происходит при более низкой температуре, чем через канал II (Рисунок 46б) (Kaneva et al., 2020a, Bogdanov et al., 2021).

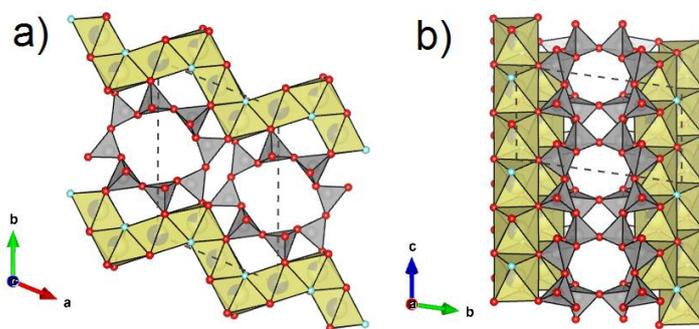


Рисунок 46. Фрагменты кристаллической структуры франкаменита в проекции вдоль оси c с апертурами канала I (а) и вдоль оси a с апертурами канала II (б). Обозначение атомов идентично Рисунку 45. Для удобства на рисунке не показаны атомы К и H_2O .

Различие химического состава двух основных разновидностей франкаменита, встречающегося в чароитовых породах Мурунского массива, которые также отличаются морфологическими особенностями, окраской и набором ассоциирующих минералов, может свидетельствовать об эволюции минералообразующей среды. Близкая по времени кристаллизация чароита совместно с сиренево-серым франкаменитом (Радомская и др., 2023d), а также повышенные содержания в нём K_2O , Na_2O , MnO указывают на более низкотемпературное образование этой разновидности минерала по сравнению с зелёным франкаменитом, в котором отмечаются также повышенные содержания CaO , FeO , MgO .

5.2. Кристаллохимические особенности мизерита из Мурунского массива и массива Дара-й-Пиоз

Мизерит – редкий, кристаллохимически сложный силикат, встречающийся в щелочных, магматических и метасоматических породах (Рыжов и Молева, 1960; Куприянова и Василева, 1961; Козлова, 1962; Ульянова и Ильинский, 1964; Кравченко и Быкова, 1967; Reguir et al., 1999; Рождественская и Никишова, 2002). Поначалу мизерит по составу ошибочно идентифицировали как натроксонотлит (розовый волластонит, Williams, 1891), а затем как К,Са-силикат с формулой $\text{KCa}_4\text{Si}_5\text{O}_{13}(\text{OH})_3$ (Schaller, 1950). Впоследствии предлагались различные структурные формулы, пока в работе Дж. Скотта (Scott, 1976) с использованием результатов монокристалльной рентгеновской дифракции не были выяснены основные структурные особенности мизерита и не была получена идеализированная формула $\text{KCa}_5\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH},\text{F})$, а также выявлено наличие двух типов силикатных анион-радикалов в его структуре. Химический состав образцов мизерита характеризуется значительными различиями в содержании РЗЭ, Y и H_2O (Scott, 1976; Reguir et al., 1999; Рождественская и Евдокимов, 2006). Внутреннее строение мизерита из карбонатитов месторождения Кипава Лэйк (Канада) впервые было определено Дж. Скоттом (Scott, 1976) с использованием фотографического метода, тогда как мизерит из месторождения Дара-й-Пиоз (Таджикистан) был исследован И.В. Рождественской и М.Д. Евдокимовым (2006) с помощью монокристалльного рентгеновского дифрактометра.

Мизерит принадлежит к семейству Са-(К)-(Na)-щелочных силикатов с трубчатым радикалом $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]^{12-}$ (Рождественская и Никишова, 2002; Kaneva et al., 2014; Dokuchits et al., 2022). Ранее результаты определения структуры чароита (Rozhdestvenskaya et al., 2010, 2011) показали, что эта сложная минеральная фаза содержит три различных одномерных бесконечных силикатных анион-радикала, один из которых имеет идентичную стехиометрию $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]^{12-}$, но отличается по структуре и симметрии от мизеритового аналога (Rozhdestvenskaya et al., 2010). Структура сейдита-(Ce) была описана как производная мизеритовой структуры (Ferraris et al., 2003). Величина параметра $I_{G,\text{total}}$ для мизерита составляет ~ 434 бит/яч. (Krivovichev, 2013b), что позволяет идентифицировать структуру этого соединения как среднесложную (100–500 бит/яч.)

В данной работе детальные химические и структурные исследования выполнены на образцах мизерита из чароитовых пород Мурунского массива и щелочно-сиенитовых пегматитов массива Дара-й-Пиоз.

Электронно-зондовый микроанализ был выполнен на трех монокристаллах мизерита из Мурунского массива (далее обозначаемые ММ) и двух монокристаллах мизерита из месторождения Дара-й-Пиоз (далее МДП). Из этих образцов для рентгеноструктурного анализа

были отобраны два кристалла (ММ-8 и МДП-11). Средние составы (определенные по 5–10 точкам анализа) приведены в Таблице 70 Приложения.

ИК-спектры для кристаллов мизерита из массивов Мурун и Дара-й-Пиоз представлены на Рисунке 47. Насколько нам известно, ранее был доступен только один инфракрасный спектр мизерита, полученный для образца из Арканзаса (США) и зарегистрированный под номером R060095 в базе данных RRUFF. Для образцов из этого месторождения структурная формула $\text{KCa}_4\text{Si}_5\text{O}_{13}(\text{OH})_3$, указанная в работе В. Шеллера (Schaller, 1950), была пересчитана согласно более поздним структурным исследованиям:

$\text{K}_{1.27}\text{Na}_{0.14}\text{Ca}_{5.83}\text{Mn}_{0.04}\text{M}_{0.16}(\text{Si}_{7.70}\text{Al}_{0.30})(\text{O},\text{OH}_{22}(\text{OH})_2$, где $M = \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}$.

На Рисунке 48 основные пики в областях $3700\text{--}3300$ и $1700\text{--}1500$ cm^{-1} в ИК-спектрах исследованных образцов сопоставлены с пиками арканзасского мизерита. В частности, показана характерная полоса, связанная с деформационными колебаниями молекул H_2O около 1600 cm^{-1} . Эта полоса узкая и четко выражена в спектрах кристаллов МДП и уширенная у кристаллов ММ. В спектре арканзасского мизерита не наблюдается поглощения, характерного для H_2O , что также подтверждается приведенной выше формулой. Область валентных колебаний $\text{O}\text{--}\text{H}$ арканзасского мизерита имеет уникальный пик с центром при ~ 3590 cm^{-1} , обусловленный валентными колебаниями OH -групп, тогда как в исследованных в данной работе образцах полоса валентных колебаний OH^- перекрывается полосой при ~ 3500 cm^{-1} , которую можно отнести к валентным колебаниям молекул H_2O (Kaneva et al., 2014).

Кристаллохимические формулы (Таблица 70 Приложения) были рассчитаны на основе $(\text{Si}+\text{Al})=8$ атомов на формульную единицу (а.ф.е.) с учётом содержания H_2O , соответствующего уточненному среднему атомному номеру положения атома кислорода воды W1. Усредненная кристаллохимическая формула мизерита из Мурунского массива такова: $(\text{K}_{1.25}\text{Ca}_{0.19}\text{Na}_{0.09}\text{Sr}_{0.05})(\text{Ca}_{5.69}\text{M}_{0.31})[\text{Si}_{7.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{21.87}(\text{OH})_{0.13}](\text{F}_{1.78}\text{OH}_{0.17}\text{O}_{0.05})\cdot 0.10\text{H}_2\text{O}$, где $M = \text{REE}^{3+}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Zn}, \text{Zr}, \text{Hf}$. Усреднённая формула мизерита из месторождения Дара-й-Пиоз: $(\text{K}_{1.30}\text{Ca}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Sr}_{0.01}\text{Ba}_{0.01})(\text{Ca}_{5.51}\text{M}_{0.50})[\text{Si}_8\text{O}_{21.85}(\text{OH})_{0.16}](\text{F}_{1.44}\text{OH}_{0.56})\cdot 0.30\text{H}_2\text{O}$, где $M = \text{REE}^{3+}, \text{Mn}, \text{Ti}, \text{Fe}^{2+}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Zr}, \text{Y}, \text{Nb}$. Отмечается, что мизерит из Мурунского массива демонстрирует значительную химическую неоднородность от образца к образцу по содержанию $\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}$ и F . Это приводит к несколько отличающимся эмпирическим формулам трех образцов, приведенных в Таблице 70 Приложения. В частности, учитывая, что суммарный отрицательный заряд в идеальной формуле составляет 46 валентных единиц, можно отметить, что образец ММ-8 имеет избыток положительного заряда, который уравнивается увеличением отрицательного заряда посредством замещения $\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$; для образца ММ-17 вместо этого имеется недостаток положительного заряда, который компенсируется замещением части атомов кислорода кремнекислородного анион-радикала на OH^- группы; в случае образца ММ-18 баланс заряда

практически выполнен. Следует отметить, что в мизерите из Мурунского массива содержание редкоземельных элементов значительно ниже, а содержание Mn выше по сравнению с образцами из месторождения Дара-й-Пиоз. Кроме того, Y отсутствует в мурунском мизерите, о чем также ранее сообщалось в других литературных источниках (Лазебник и Лазебник, 1981; Reguir et al., 1999). В продолжение сравнения с другими составами образцов мизерита из литературы, отмечается, что исследуемые в данной работе образцы богаче фтором по сравнению с образцами, описанными Дж. Скоттом (Scott, 1976) и И.В. Рождественской и М.Д. Евдокимовым (2006). Содержание РЗЭ и Y в исследуемом мизерите из месторождения Дара-й-Пиоз в среднем того же порядка, что и в других источниках (Scott, 1976; Reguir et al., 1999; Рождественская и Евдокимов, 2006). Наконец, в нашем случае были отмечены более низкие концентрации Hf и Nb в образцах из месторождений Мурун и Дара-й-Пиоз, соответственно.

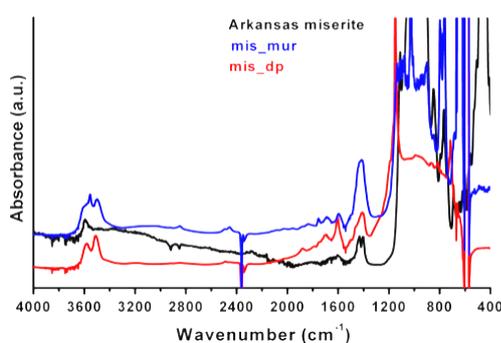


Рисунок 47. ИК-спектры исследуемых образцов мизерита в диапазоне 4000–400 см⁻¹.

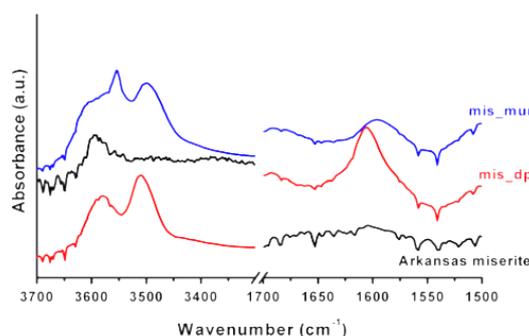


Рисунок 48. Области ИК поглощения OH⁻ и H₂O исследуемых образцов мизерита и образца из литературного источника.

Начальные координаты атомов для рентгеноструктурного уточнения взяты из работы И.В. Рождественской и М.Д. Евдокимова (2006). Первичные изотропные структурные уточнения привели к значениям $R \sim 10\text{--}15\%$; в последующих анизотропных уточнениях значения R снизились до $R \sim 4\text{--}6\%$. Дальнейшие уточнения методом наименьших квадратов привели к отрицательным значениям некоторых параметров атомных смещений и заселенности в позиции

W, в результате чего был сделан вывод об отсутствии H_2O в данной позиции, наличествующей в модели И.В. Рождественской и М.Д. Евдокимова (2006). Для обоих образцов рассчитанные разностные карты Фурье показали значительную остаточную электронную плотность: самые высокие пики ($\sim 5.5 \text{ e}^- / \text{\AA}^3$) были обнаружены на расстоянии примерно в 0.6 \AA от атомов Si, принадлежащих диортогруппам, что указывает на расщепление позиций атомов. Соответственно, в модель были введены новые позиции: Si100/Si101 и Si200/Si201. Пик более низкой интенсивности ($\sim 2.4 \text{ e}^- / \text{\AA}^3$), примерно в 1.5 \AA от позиций Si, был проинтерпретирован как новое положение мостикового атома кислорода O400 диортогруппы – O401, которое сдвинуто примерно на расстояние $c/2$ по отношению к исходному атому кислорода O400. Наконец, менее интенсивные пики ($0.5\text{--}2 \text{ e}^- / \text{\AA}^3$) были обнаружены рядом с другими атомами кислорода диортогруппы, что указывает на расщепление соответствующих позиций. Когда эти атомы были введены в уточняемую модель, для каждой пары упорядоченных / неупорядоченных атомов (например, Si100/Si101, Si200/Si201, O100/O101 до O700/O701), соответствующие значения заселенности были ограничены суммой 1. Уточнение структурного разупорядочения позволило дополнительно снизить значения факторов сходимости до $R \sim 3\%$. Кроме того, для мизерита из Мурунского массива (образец ММ-8) анализ дифракционных данных с помощью программного обеспечения CELL_NOW показал наличие двойникования и присутствие по крайней мере двух доменов, связанных между собой поворотом на 180° вокруг направления [001]. Введение условия двойникования в процесс уточнения улучшило фактор R , значение которого упало от ~ 6 до 4.1% . Уточнение разупорядочения привело к $R = 3.3\%$. Общие данные о монокристаллах, параметрах сбора данных монокристалльного эксперимента и структурных уточнениях приведены в Таблице 33, в то время как координаты атомов, заселенности позиций, эквивалентные изотропные параметры и средние атомные номера представлены в Таблице 71 Приложения. Соответствующие длины катион–анионных связей приведены в Таблице 72 Приложения.

В кристаллической структуре мизерита анион-радикал $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]^{12-}$ состоит из четырех простых пектолитовых цепочек с симметрией, близкой к идеальной mmm . Анион-радикал образует бесконечные силикатные трубки, вытянутые параллельно оси c , формирующие восьми-, шести- и четырехчленные тетраэдрические кольца. Полости внутри восьмичленных колец силикатных трубок заняты атомами калия. Изолированные силикатные трубки соединены слоями из M-полиэдров, состоящих из октаэдров и семивершинных многогранников, соединенных между собой общими ребрами (Scott, 1976; Рождественская и Никишова, 2002; Рождественская и Евдокимов, 2006). Существует шесть независимых M-позиций, из которых пять заняты в основном катионами Ca^{2+} , при этом в разной степени замещенными катионами Y^{3+} и/или REE^{3+} . Наконец, в мизерите встречаются пары изолированных $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ диортогрупп,

состоящих из centrosymmetrically связанных тетраэдров, связанных со слоями М-полиэдров и чередующихся с пустотами вдоль оси *c*. Другие структурные детали мизерита, например, расположение молекул H₂O и химический состав М-позиций, различаются в зависимости от происхождения образца (Kaneva et al., 2014).

Таблица 33. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллических структур образцов мизерита из Мурунского массива и месторождения Дара-й-Пиоз.

	ММ-8	МДП-11		ММ-8	МДП-11
Размеры кристалла, мм	0.09×0.20 ×0.22	0.03×0.11 ×0.19	Общее число отражений	10351	13340
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	Число уср. отражений	6781	8652
<i>a</i> (Å)	10.0879(1)	10.0960(4)	R _{уср} (%)	3.58	4.22
<i>b</i> (Å)	15.9904(2)	16.0419(6)	Пределы <i>h</i>	–16, 15	–17, 18
<i>c</i> (Å)	7.3551(1)	7.3575(3)	Пределы <i>k</i>	–26, 26	–29, 29
α (°)	96.622(1)	96.575(2)	Пределы <i>l</i>	0, 12	–13, 13
β (°)	111.355(1)	111.174(2)	Число независ. отраж. (<i>I</i> > 3σ(<i>I</i>))	2992	8352
γ (°)	76.268(1)	76.401(2)	Число уточняемых параметров	428	427
<i>V</i> (Å ³)	1072.86(2)	1079.44(8)	<i>S</i>	1.065	1.081
<i>Z</i>	2	2	<i>R1</i> (%)	3.30	3.40
Соотношение элементов	0.538(2)	–	<i>wR2</i> (%)	3.70	3.80
двойникования	:0.462(2)	–	Δ <i>r</i> _{min} /Δ <i>r</i> _{max} , e [–] /Å ³	–0.56/1.14	–1.33/0.90

Упорядоченная структура. Структурные особенности мизеритов из месторождений Мурун и Дара-й-Пиоз представлены в Таблице 33 и Таблицах 71 и 72 Приложения и на Рисунках 49, 50 и 52. На Рисунке 49 проиллюстрирована структура мизерита в проекции вдоль осей *c* и *a*, тогда как на Рисунках 50а и 51а показаны детали упорядоченной части структуры с акцентом на тетраэдрические (Рисунок 50а) и октаэдрические (Рисунок 51а) фрагменты.

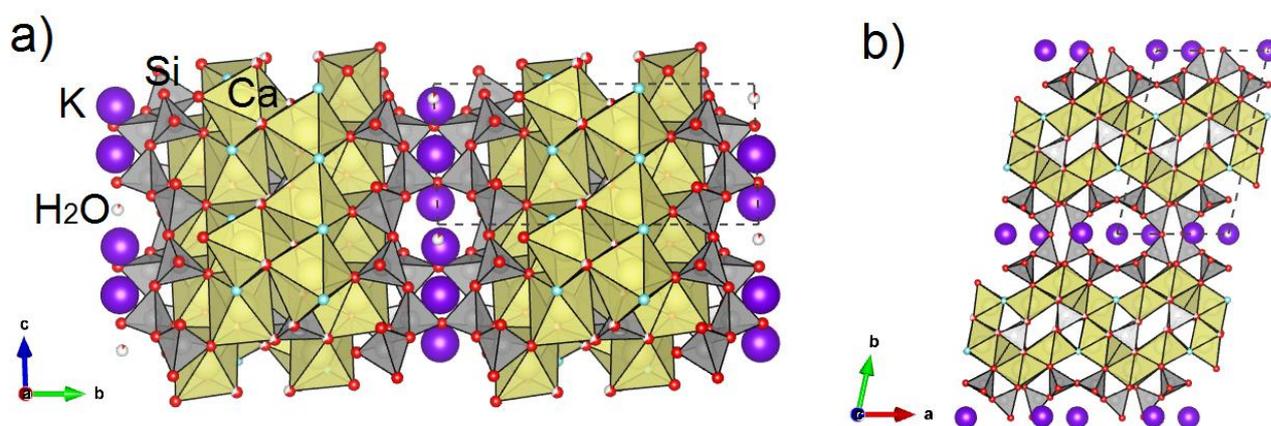


Рисунок 49. Кристаллическая структура мизерита, в проекции вдоль оси *a* (а) и вдоль оси *c* (б).

Si-тетраэдры показаны серым цветом, Ca-полиэдры – желтым, атомы К и О – фиолетовые и красные сферы соответственно.

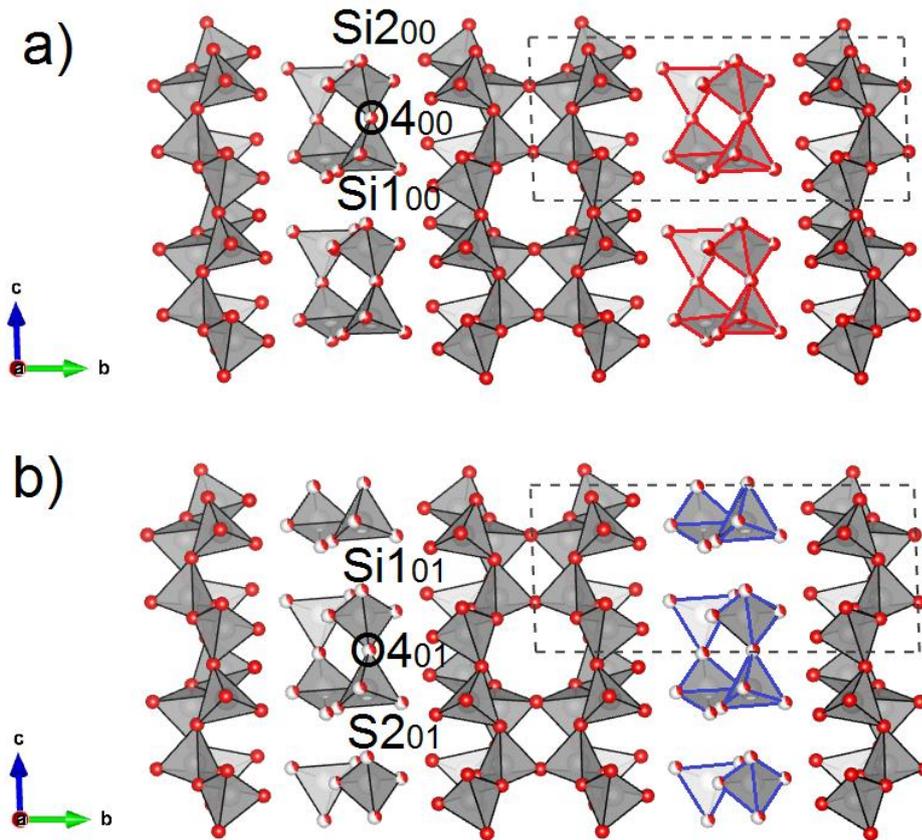


Рисунок 50. Фрагмент кристаллической структуры мизерита: а) упорядоченная часть без инверсии тетраэдров $\text{Si}1_{00}$ и $\text{Si}2_{00}$ (красные); б) неупорядоченная часть с инверсией тетраэдров $\text{Si}1_{01}$ и $\text{Si}2_{01}$ (синие) и присутствием в структуре позиции $\text{O}4_{01}$.

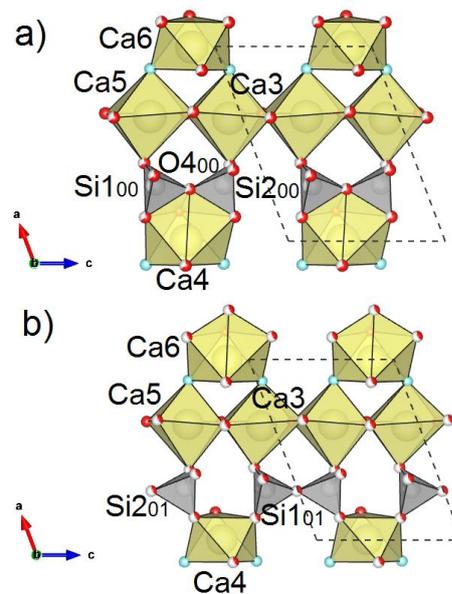


Рисунок 51. Фрагмент структуры мизерита из месторождения Дара-й-Пиоз, иллюстрирующий изменение геометрии полиэдров Ca: а) соединение полиэдров Ca в упорядоченной структуре; б) соединения полиэдров Ca в неупорядоченной структуре.

Расстояния в тетраэдрах, принадлежащих трубчатому силикатному анион-радикалу (Таблица 72 Приложения), близки в обоих исследованных образцах (средние расстояния в тетраэдрах: $\langle \text{Si3-O} \rangle$ до $\langle \text{Si8-O} \rangle \sim 1.62 \text{ \AA}$). Средние расстояния Si–O в тетраэдрах диортогрупп (Si100, Si200) также близки, при этом подтверждается сдвиг атомов Si в сторону атомов кислорода, составляющих основу тетраэдров (Рождественская и Евдокимов, 2006). Эта особенность более выражена в мизерите из Мурунского месторождения (см. Таблицу 72 Приложения, расстояния Si–O400), чем в образцах из Дара-й-Пиоза, из-за различия химического состава позиции Са6. В образце из массива Дара-й-Пиоз большое количество трехвалентных катионов, замещающих Ca^{2+} в позиции Са6 приводит к удлинению Si100–O100 и Si200–O600 по отношению к мурунскому образцу (Таблица 72 Приложения). В обоих образцах калий заселяет позиции K1 внутри восьмичленного кольца силикатного анион-радикала со средней длиной связи K–O = 2.88 и 2.85 Å и K2 со средним расстоянием K–O = 3.11 и 3.08 Å (Таблица 72 Приложения). Кроме того, в образцах из Мурунского массива позиции K1 и K2 имеют почти одинаковую заселенность, тогда как в образцах из Дара-й-Пиоза K1 полностью заполнен, а K2 – менее, чем на 70% (Таблица 71 Приложения). Кристаллохимия полиэдров Са1–Са6 в исследованных образцах мизерита различна. В частности, в мизерите из массива Дара-й-Пиоз средний атомный номер варьирует примерно от 20 до 32 e^- со средними расстояниями Са–О в диапазоне 2.29–2.47 Å (Таблица 72 Приложения). Такая особенность согласуется с данными для мизерита в работе И.В. Рождественской и М.Д. Евдокимова (2006). В мурунском мизерите средний атомный номер Са-полиэдров колеблется в узком диапазоне (21–24 e^-), а средние расстояния Са–О находятся в диапазоне 2.32–2.47 Å. Эти различия объясняются заметно различающимся химическим составом в двух образцах. В частности, полиэдры Са в мизерите из Мурунского месторождения в основном заняты Са и Mn, тогда как аналогичные позиции в мизерите из месторождения Дара-й-Пиоз также имеют замещение на Y и P3Э. Наиболее существенные химические различия отмечаются в позиции Са6. Действительно, в обоих образцах наименьшие средние расстояния полиэдров Са соответствуют Са6, координированному шестью атомами кислорода. В то же время центр октаэдра Са6 имеет наибольший средний атомный номер в мизерите. Поэтому естественно, что тяжелые катионы, замещающие Са в мизерите со средним ионным радиусом меньшим, чем у Ca^{2+} , преимущественно занимают позицию Са6. В частности, в мизерите из массива Дара-й-Пиоз Y и P3Э, по-видимому, преимущественно заселяют Са6. Полиэдр Са6 кристаллической структуры мизерита из Мурунского месторождения из-за отсутствия Y занят Са и P3Э, хотя и в гораздо меньших количествах, чем в случае образца из Дара-й-Пиоза. В более общем плане, кажется вероятным, что химический состав полиэдров Са одинаков в этом образце и в образце И.В. Рождественской М.Д. и Евдокимова (2006). И.В. Рождественская и М.Д. Евдокимов (2006) обнаружили, что в изученном ими образце мизерита молекула H_2O

разупорядочена по двум позициям, W и W1, разделенными расстоянием в 0.66 Å. В данной работе явных указаний на наличие воды в позиции W обнаружено не было. Поэтому, по нашим данным, H₂O присутствует только в позиции W1 (Таблица 71 Приложения).

Структурное разупорядочение. Наиболее заметным отличием полученных нами данных от работы И.В. Рождественской и М.Д. Евдокимова (2006) является то, что в изученных образцах было выявлено структурное разупорядочение. Si-позиции в мизерите можно разделить на две группы: атомы Si, составляющие цепочки Si₆O₁₅ (обозначены Si3, Si4, Si5, Si6, Si7 и Si8) и атомы Si независимых изолированных групп Si₂O₇ (связанных через атомы кислорода O400, Таблица 71 Приложения). Было обнаружено, что катионы Si в диортогруппах образуют пары позиций Si100/Si101 и Si200/Si201, причем первый компонент пары представляет основную (или упорядоченную) часть структуры, а второй – является разупорядоченной частью. Аналогично разупорядочение касается тетраэдрических атомов кислорода O100, O200, O300, O500, O600 и O700 (Таблицы 71 и 72 Приложения). Кроме того, новое положение мостикового кислорода диортогруппы O401, сдвинутое примерно на расстояние $c/2$ относительно исходного атома O400, влияет на сцепление тетраэдров Si100–Si200, приводя к инверсии тетраэдров Si100 и Si200 (Рисунок 50). В частности, упорядоченные Si-пары (т.е. тетраэдры Si100 и Si200) связаны через атомы O400 (Рисунок 50a), тогда как разупорядоченные тетраэдры Si101 и Si201 инвертированы и соединены анионами O401 (Рисунок 50b). Геометрические особенности диортогруппы, в случае разупорядочения, такие же, как и у упорядоченного аналога.

Другим важным последствием разупорядочения является то, что оно затрагивает связи внутри слоев Ca-полиэдров (Таблица 72 Приложения). Действительно, в упорядоченной части кристаллической структуры мизерита позиции Ca₂, Ca₃, Ca₅ и Ca₆ являются координированными шестью лигандами, а полиэдры Ca₁ и Ca₄ представляют собой семивершинники, причем последние имеют общие вершины с Ca₃ и Ca₅ и два общих ребра с группами Si₂O₇. (Рисунок 51a). В разупорядоченной структуре мизерита появление атомов O401 приводит к изменению координационных чисел всех атомов Ca, за исключением Ca₃ и Ca₅. В частности, координационное число катионов Ca₁ и Ca₄ уменьшается с 7 до 6, Ca₂ координируются 7 атомами кислорода вместо 6, а Ca₆ меняет свое координационное число с 6 на 7 (Таблица 72 Приложения). В результате, инвертированные диортогруппы [Si₂O₇]⁶⁻ имеют общие вершины с октаэдрами Ca₅ и Ca₃ и пару общих ребер с полиэдром Ca₆ (Рисунок 51b).

Величина разупорядочения колеблется от примерно 10% в мизерите из щелочно-сиенитовых пегматитов месторождения Дара-й-Пиоз до примерно 40% в образце из чароитовых пород Маломурунского комплекса. В последнем также наблюдается двойникование кристаллов с поворотом на 180° вокруг оси *c*. Таким образом, особенность кристаллической структуры

мизерита, выражающаяся в возникновении разупорядоченной части, можно считать причиной склонности кристаллов минерала к двойникованию.

5.3. Кристаллохимические особенности агреллита из Мурунского массива и массива Дара-й-Пиоз

Агреллит, $\text{NaCa}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}$, впервые был обнаружен как породообразующий минерал в метаморфизованных щелочных породах комплекса Кипава, провинция Квебек (Канада) (Gittins et al., 1976). Кристаллическая структура была решена в 1979 году (Ghose and Wan, 1979). В 1998 г. в работах И.В. Рождественской с соавторами и И.В. Рождественской и Л.В. Никишовой были приведены данные порошкового рентгенодифракционного анализа и монокристалльного рентгеноструктурного исследования стронциевого агреллита из якутских чароититов Мурунского массива (Россия), а также было обращено внимание на различие в расположении силикатно-натриевых слоев в кристаллических структурах российского и канадского образцов. Российский (Рождественская и Никишова, 1998; Конев и др., 1987) и канадский (Gittins et al., 1976; Ghose and Wan, 1979) агреллиты также различаются по химическому составу, но имеют близкие по значению параметры элементарной ячейки. Атомы кальция в агреллите из Мурунского массива частично замещены стронцием, при этом в агреллите из Квебека ионы кальция замещаются на редкоземельные элементы. Упрощенные формулы исследованных в указанных литературных источниках минералов следующие: $\text{Na}(\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.16})[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{F},(\text{OH}))$ (Рождественская и Никишова, 1998) и $\text{Na}(\text{Ca}_{1.91}\text{REE}_{0.10})[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}$ (Ghose and Wan, 1979) соответственно.

Согласно иерархии силикатных минералов (Day and Hawthorne, 2020), агреллит представляет собой трубчатый силикат с одномерной тетраэдрической полимеризацией. Трубка состава $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ в агреллите вытянута вдоль оси *c* и состоит из двух связанных цепочек четырехчленных колец, каждая из которых топологически идентична цепочке в структуре власовита (Sokolova et al., 2006; Kaneva et al., 2018b). Кремнекислородный анион-радикал имеет обозначение ${}^3\text{T}_8$, где Т означает «тетраэдр», 3 – связность тетраэдра и 8 – число таких тетраэдров в геометрически повторяющемся звене (Day and Hawthorne, 2020). Соседние четырехчленные кольца цепочек расположенных друг напротив друга и соединены между собой поперек трубки двумя тетраэдрами, образуя восьмичленные кольца, соединяющиеся по оси *a*, и шестичленные кольца, вытянутые вдоль оси *c*. Трубки ${}^3\text{T}_8$ соединены со стенками $(\text{CaO}_5\text{F}_2)^{12-}$ -полиэдров и $(\text{CaO}_5\text{F})^{12-}$ -октаэдров. Na-катионы занимают пустоты внутри трубок (Рисунок 52).

Согласно классификации по Ф. Либау (Либау, 1988; Liebau, 2012) кристаллическая структура агреллита характеризуется наличием силикатных трубок, представленных

петлеобразно разветвленной двухзвенной цепочкой, имеющей следующее обозначение: $\{1B, 2^1_\infty\}[^3Si_8O_{20}]$ (Либау, 1988; Liebau, 2012). Силикатная трубка состоит из двух centrosymmetrically связанных одиночных силикатных цепочек. В пределах элементарной ячейки имеются две кристаллографически различные силикатные трубки (А и В) (Рисунок 52), простирающиеся параллельно оси c , а их конфигурации лишь немного отличаются друг от друга. Минерал имеет параметр сложности $I_{G,total} \sim 372$ бит/яч (средняя сложность, Krivovichev, 2013b).

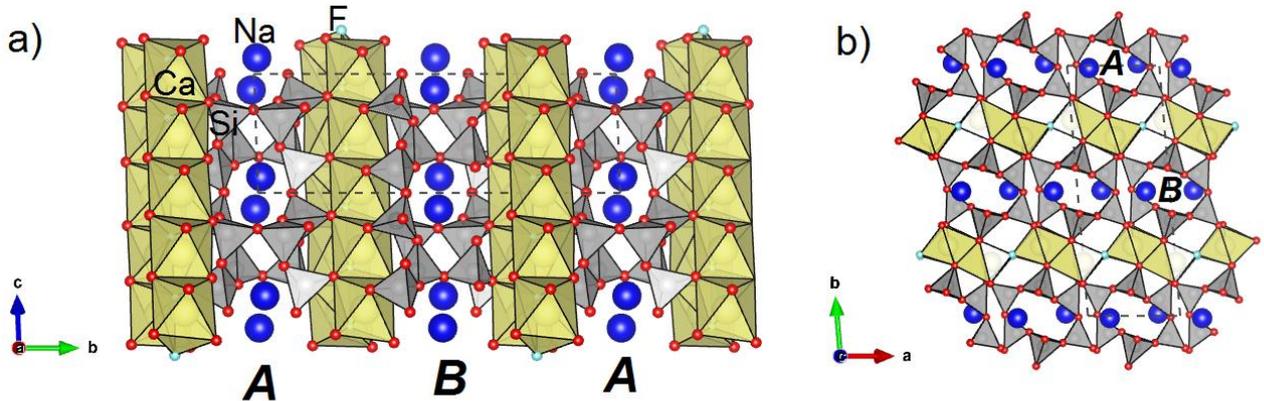


Рисунок 52. Кристаллическая структура исследуемого аргеллита в проекции вдоль оси a (а) и оси c (б). SiO_4 -тетраэдры и Ca-полиэдры закрашены серым и желтым цветом соответственно; атомы натрия – сферы синего цвета. Обозначены пределы элементарной ячейки и трубки А и В.

Такого же типа трубки ($3T^8$) можно обнаружить в кристаллических структурах минералов группы литидионита, к которой относятся литидионит (Martin Pozas et al., 1975), фенаксит (Рождественская и др., 2004), манаксит (Karimova and Burns, 2007) и кальцинаксит (Aksenov et al., 2014), а также родственные им синтетические соединения $(Na_2Cu[Si_4O_{10}]$) (Kawamura and Kawahara, 1977), $Na_2Co[Si_4O_{10}]$ (Durand et al., 1997), $Na_2Ni[Si_4O_{10}]$ (Durand et al., 1997), $KNaCu[Si_4O_{10}]$ (Brandão et al., 2009), $KNaFe[Si_4O_{10}]$ (Brandão et al., 2009), $KNaMn[Si_4O_{10}]$ (Brandão et al., 2009), $Na_2Mn[Si_4O_{10}]$ (Cadoni and Ferraris, 2011), $K_2Ca[Si_4O_{10}]$ (Schmidmair et al., 2017) и $K(K,Na)Mn[Si_4O_{10}]$ (Кирюхина и др., 2020)). Однако аргеллит не изоструктурен этим фазам. В литидионите, $KNaCu[Si_4O_{10}]$, тетраэдрические трубки, вытянутые параллельно оси a , связаны вдоль оси c стенками Cu- и Na-полиэдров, а поры внутри трубки заняты ионами К. Фенаксит и манаксит – Fe^{2+} - и Mn^{2+} -аналоги литидионита. Кальцинаксит – Ca^{2+} -аналог литидионита, также содержащий H_2O . Наличие молекул воды в кальцинаксите подтверждено монокристалльным рентгеноструктурным анализом (Aksenov et al., 2014), а также с помощью ИК-спектроскопии (Chukanov et al., 2015). В настоящее время кальцинаксит является единственным водосодержащим представителем этой структурной группы. Известно, что небольшое количество молекул воды может содержаться в номинально безводных минералах: манаксит и

фенаксит имеют очень слабые полосы в области O–H колебаний молекул воды в ИК-спектрах, что указывает на следовые количества H₂O (Chukanov et al., 2015).

Исследуемый в данной работе агреллит был отобран из двух месторождений щелочных пород: массивы Дара-й-Пиоз (Таджикистан) и Мурунский (Россия). Образцы флуоресцируют ярко-розовым цветом при фото- и рентгеновском возбуждении в УФ (Kaneva et al., 2019b, 2020a). В обоих образцах обнаружен сигнал ЭПР, относящийся к ионам Mn²⁺, входящих в кристаллическую структуру агреллита путем замещения ионов Ca в октаэдрических позициях, окруженных двумя ионами фтора и четырьмя ионами кислорода. В исследованных образцах наблюдалась люминесценция, обусловленная переходом 5d–4f в ионах Ce³⁺ (Kaneva et al., 2020a).

Электронно-зондовый микроанализ был выполнен на двух монокристаллах агреллита из месторождения Дара-й-Пиоз (далее АгрДП) и трех монокристаллах агреллита из Мурунского массива (далее АгрМ). Средние составы (определенные по 5–8 точкам анализа) приведены в Таблице 34. Формулы исследованных образцов, рассчитанные на основе 4 атомов кремния на формульную единицу, также приведены в Таблице 34.

Следует отметить, что в агреллите из массива Дара-й-Пиоз количество Sr ниже, а содержание Fe и Mn выше, чем в агреллите из Мурунского массива. Согласно полученным данным, упрощенная формула исследованных образцов агреллита: NaCa₂[Si₄O₁₀]F. P3Э и Sr присутствуют в структуре в незначительных количествах (≤ 0.04 а.ф.е.), поэтому, исходя из химического состава, нельзя причислить изученные минералы к одной из ранее описанных разновидностей – P3Э-агреллиту (Gittins et al., 1976; Ghose and Wan, 1979) или Sr-агреллиту (Рождественская и др., 1998; Рождественская и Никишова, 1998; Конев и др., 1987).

ИК спектры образцов агреллита в диапазонах от 1800 до 450 и от 4000 до 2800 см⁻¹ представлены на Рисунках 53 а и b. Группа пиков, наблюдаемая при 1136, 1093, 1061, 1041, 1003, 959 см⁻¹ (Рисунок 53а), может быть отнесена к асимметричным валентным колебательным модам Si–O тетраэдров SiO₄, тогда как острые пики в среднечастотной области около 709, 687, 652, 610 см⁻¹ можно отнести к деформационной моде Si–O–Si, а также к симметричным валентным колебаниям O–Si–O (Socrates, 2001). Пики около 585 и 777 см⁻¹ могут быть отнесены к симметричным колебаниям Si–O и O–SiO соответственно (Gittins et al., 1976). Подобная структура линий была приведена для агреллита у Н.В. Чуканова (Chukanov, 2014). Пик при 535 см⁻¹ может соответствовать валентным колебаниям Ca–O. Широкий пик около 1417 см⁻¹, наблюдаемый в образце из Мурунского массива, может быть отнесен к примеси карбонатов. Более высокочастотная часть пика может быть связана с деформационными колебаниями воды (Kaneva et al., 2020a).

Таблица 34. Средний химический состав (мас. %) исследуемых образцов агреллита из месторождений Дара-й-Пиоз и Мурун и их кристаллохимические формулы.

	Массив Дара-й-Пиоз (Таджикистан)		Мурунский массив (Россия)		
	АгрДП-1	АгрДП-2	АгрМ-1	АгрМ-2	АгрМ-3
SiO ₂	60.9(7)	60.4(6)	60.2(7)	60.5(8)	59.9(9)
Na ₂ O	7.9(2)	7.6(2)	7.9 (2)	7.6(9)	7.57(9)
MgO	0.03(1)	0.04(2)	0.02(1)	0.04(2)	0.05(1)
K ₂ O	0.13(2)	0.12(3)	0.17(3)	0.4(2)	0.29(9)
CaO	27.4(2)	27.5(3)	27.1(5)	27.1(8)	26.6(3)
MnO	0.13(4)	0.16(3)	0.08(4)	0.09(5)	0.09(2)
FeO	0.15(4)	0.17(6)	0.06(4)	0.08(2)	0.10(1)
CuO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.02(1)
SrO	0.1(2)	0.1(2)	0.9(1)	0.9(2)	1.06(6)
ZrO ₂	0.1(3)	н.п.о.	н.п.о.	0.1(2)	0.05(2)
BaO	0.09(9)	0.08(9)	н.п.о.	н.п.о.	0.06(5)
La ₂ O ₃	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.15(6)
Ce ₂ O ₃	0.13(6)	0.14(8)	0.1(1)	0.14(8)	0.06(4)
Eu ₂ O ₃	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.16(4)
Dy ₂ O ₃	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.16(4)
Er ₂ O ₃	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.14(2)
Yb ₂ O ₃	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.05(4)
F	4.8(1)	4.7(7)	4.5(3)	4.5(6)	3.6(3)
	101.86	101.01	101.03	101.45	100.11
O=F	2.02	1.98	1.89	1.89	1.51
Sum	99.84	99.03	99.14	99.56	98.59

н.п.о. = ниже предела обнаружения

Al₂O₃, TiO₂, ZnO, Cs₂O, Y₂O₃, Nb₂O₅, Pr₂O₃, Nd₂O₃, Sm₂O₃, Gd₂O₃, Ho₂O₃, Lu₂O₃, HfO₂ – н.п.о.

Условия проведения анализа: JEOL JXA-8200, ускоряющее напряжение – 15 кВ, ток пучка – 5 нА, размер пятна ~ 1 мкм, время экспозиции – 40 с. Используемые стандарты: волластонит (Si), анортит (Ca, Al), омфациит (Na), F-апатит (F), оливин (Mg), калиевый полевой шпат (K), родонит (Mn, Zn), фаялит (Fe), целестин (Sr), Zr-ярозит (Zr, Hf), санборнит (Ba), La-фосфат (La), Ce-фосфат (Ce), Pr-фосфат (Pr), Nd-фосфат (Nd), Sm-фосфат (Sm), Eu-фосфат (Eu), Gd-фосфат (Gd), Dy-фосфат (Dy), Ho-фосфат (Ho), Er-фосфат (Er), Yb-фосфат (Yb), Lu-фосфат (Lu), Sc-фосфат (Sc), ильменит (Ti), Y-фосфат (Y), Cs-поллюцит и чистые Cu, V, Cr, Co, Ni, Ge, Nb.

Месторождение	Кристаллохимическая формула
Квебек, Канада (Gittins et al., 1976)	(Na _{1.01} K _{0.02})(Ca _{1.82} REE _{0.12} Mn _{0.04})Si _{3.90} Al _{0.01} O _{9.92} (F _{0.93} (OH) _{0.18}) <i>Упрощённая:</i> Na(Ca _{1.82} REE _{0.12})[Si ₄ O ₁₀](F,(OH))
Квебек, Канада (Ghose and Wan, 1979)	<i>Упрощённая:</i> Na(Ca _{1.91} REE _{0.10})[Si ₄ O ₁₀]F
Мурунский массив, Россия (Конев и др., 1987)	(Na _{1.00} K _{0.01})(Ca _{1.75} Sr _{0.18} Mn _{0.02})[Si _{4.03} O ₁₀](F _{0.58} (OH) _{0.42})·0.2H ₂ O (Na _{1.02} K _{0.01})(Ca _{1.59} Sr _{0.33} Ce _{0.01} La _{0.01})[Si _{4.03} O ₁₀](F _{0.62} (OH) _{0.38}) (Na _{1.03} K _{0.01})(Ca _{1.47} Sr _{0.46} Ce _{0.01} La _{0.01})[Si _{4.02} O ₁₀](F _{0.73} (OH) _{0.27}) <i>Упрощённая:</i> Na(Ca _{1.75} Sr _{0.18})[Si ₄ O ₁₀](F,(OH))
Мурунский массив, Россия (Рождественская и Никишова, 1998)	(Na _{0.94} K _{0.03})(Ca _{1.75} Sr _{0.16})[Si ₄ O ₁₀](F _{0.78} (O,(OH)) _{0.22})·0.24H ₂ O <i>Упрощённая:</i> Na(Ca _{1.75} Sr _{0.16})[Si ₄ O ₁₀](F,(OH))
Дара-й-Пиоз, Таджикистан (данная работа)	АгрДП-1: (Na _{0.99} K _{0.01})(Ca _{1.95} Na _{0.03} Mn _{0.01} Fe _{0.01})[Si ₄ O ₁₀]F АгрДП-2: (Na _{0.99} K _{0.01})(Ca _{1.98} Mn _{0.01} Fe _{0.01})[Si ₄ O ₁₀]F <i>Упрощённая:</i> NaCa ₂ [Si ₄ O ₁₀]F
Мурунский массив, Россия (данная работа)	АгрМ-1: (Na _{0.99} K _{0.01})(Ca _{1.94} Sr _{0.03} Na _{0.02} (Mn,Fe) _{0.01})[Si ₄ O ₁₀](F _{0.96} (OH) _{0.04}) АгрМ-2: (Na _{0.97} K _{0.03})(Ca _{1.94} Sr _{0.03} Na _{0.02} (Mn,Fe) _{0.01})[Si ₄ O ₁₀](F _{0.95} (OH) _{0.05}) АгрМ-3: (Na _{0.98} K _{0.02})(Ca _{1.90} Sr _{0.04} Mg _{0.01} Mn _{0.01} Fe _{0.01})[Si ₄ O ₁₀](F _{0.76} (OH) _{0.24}) <i>Упрощённая:</i> NaCa ₂ [Si ₄ O ₁₀]F

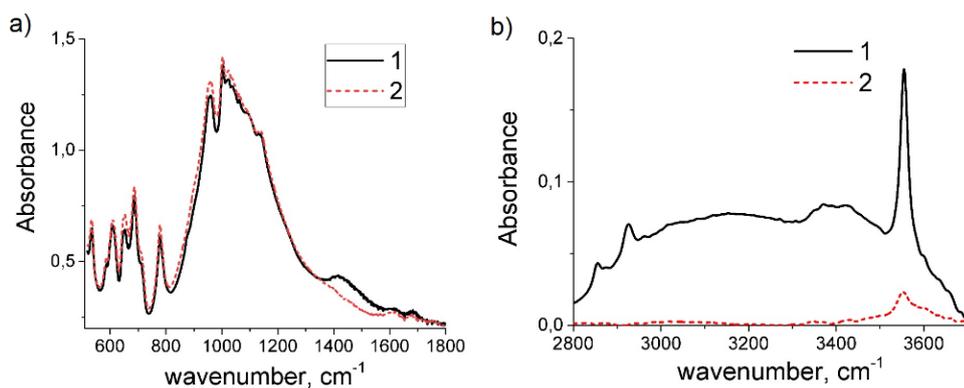


Рисунок 53. Инфракрасные спектры поглощения образцов агреллита из массивов Мурун (1) и Дара-й-Пиоз (2): (а) диапазон спектра поглощения $500\text{--}1800\text{ см}^{-1}$; (б) диапазон спектра поглощения $2800\text{--}3700\text{ см}^{-1}$.

В образце из Мурунского массива сильные широкие полосы в спектральной области $2800\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ (Рисунок 53б) соответствуют симметричным и асимметричным валентным колебаниям молекул H_2O . Острый пик при 3555 см^{-1} можно отнести к валентным модам группы OH^- . Частота колебаний близка к свободному аниону OH^- (3555.6 см^{-1}). В спектре поглощения образца из массива Дара-й-Пиоз широкая полоса в области $2700\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ отсутствует, при этом наблюдается слабый острый пик при 3555 см^{-1} .

Уточнение кристаллической структуры образцов было проведено с использованием исходных значений координат атомов, взятых в опубликованной ранее работе по определению кристаллической структуры канадского образца агреллита (Ghose and Wan, 1979). Окончательные анизотропные уточнения имели значения факторов сходимости: $R = 6.0\text{--}15.8\%$ и $R = 3.4\text{--}5.6\%$ для образцов агреллита из массива Дара-й-Пиоз и Мурунского массива, соответственно. Средние параметры элементарной ячейки исследованных образцов: $a = 7.7550(5)$, $b = 18.938(1)$, $c = 6.9826(4)\text{ Å}$, $\alpha = 89.706(4)$, $\beta = 116.611(4)$, $\gamma = 94.393(5)^\circ$, $V = 913.7(1)\text{ Å}^3$ для агреллита из массива Дара-й-Пиоз и $a = 7.7628(1)$, $b = 18.9505(4)$, $c = 6.9847(1)\text{ Å}$, $\alpha = 89.774(1)$, $\beta = 116.581(1)$, $\gamma = 94.311(1)^\circ$, $V = 915.80(3)\text{ Å}^3$ для образцов агреллита из Мурунского массива. Результаты и некоторые детали сбора дифракционных данных и уточнения структуры для образцов АгрДП-2 и АгрМ-3 представлены в Таблице 35, координаты атомов и выборочные межатомные расстояния и углы – в Таблицах 73–78 Приложения.

Согласно работам И.В. Рождественской и Л.В. Никишовой (1998 и 2002) сравнение кристаллических структур Sr-агреллита из России и REE-содержащего агреллита из Канады выявило различия во взаимном расположении туннельных силикатных слоев и связанных с ними катионов натрия, свидетельствующие о проявлении в этом минерале явлений политипии. При одинаковом положении кальциевых слоев поли типы отличаются смещением одного силикатного слоя относительно другого примерно на $1/2$ значения константы элементарной ячейки по оси c .

Изученные ранее канадский (REE-агреллит) и якутский (Sr-агреллит) минералы обозначаются, соответственно, как агреллит-2A_C и агреллит-2A_I (Рождественская и др., 1998; Рождественская и Никишова, 1998).

Таблица 35. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры исследуемых образцов агреллита из месторождения Дара-й-Пиоз и Мурунского массива.

	АгрДП-2	АгрМ-3
<i>a</i> (Å)	7.7550(5)	7.7627(4)
<i>b</i> (Å)	18.938(1)	18.959(1)
<i>c</i> (Å)	6.9826(4)	6.9829(4)
α (°)	89.706(4)	89.775(3)
β (°)	116.611(4)	116.573(2)
γ (°)	94.393(5)	94.342(3)
<i>V</i> (Å ³)	913.7(1)	915.97(5)
<i>Z</i>	4	4
Размеры кристалла (мм)	0.048 × 0.054 × 0.771	0.049 × 0.058 × 0.742
Число устр. отражений	5340	9222
<i>R</i> _{устр} (%)	4.35	3.70
Пределы <i>h</i>	–11, 11	–13, 10
Пределы <i>k</i>	–27, 27	–30, 33
Пределы <i>l</i>	–9, 9	–7, 11
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Число независ. отраж. (<i>I</i> > 3σ(<i>I</i>))	2801	4634
Число уточняемых параметров	361	361
<i>R</i> 1 (%)	6.0	3.94
<i>wR</i> 2 (%)	5.8	4.04
<i>S</i>	1.034	1.135
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$ (e [–] /Å ³)	–2.19/2.56	–0.72/0.71

Кристаллическая структура исследованных в данной работе образцов соответствует модели, предложенной С. Гошем и Ч. Ваном (Ghose and Wan, 1979): взаимное расположение силикатных трубок А и В соответствует их расположению в REE-агреллите (Канева и др., 2017а). Атомы натрия располагаются внутри пустот, образованных восьмичленными силикатными кольцами. И.В. Рождественская и Л.В. Никишова (1998) сообщали, что в Sr-агреллите атомы Na находятся в октаэдрах, а в REE-агреллите Na-полиэдры описаны как искаженные кубы (Ghose and Wan, 1979). В агреллите из массивов Дара-й-Пиоз и Мурун атомы Na координированы восемью лигандами. Каждый натриевый многогранник имеет шесть общих вершин с силикатной трубкой снизу и еще две вершины с трубкой сверху. Атомы кислорода силикатных трубок и атомы фтора расположены в вершинах кальциевых полиэдров. И.В. Рождественская и Л.В. Никишова (1998) сообщали, что атомы Ca(1A) и Ca(2B) расположены в семивершинниках, а Ca(2A) и Ca(1B) координированы октаэдрически. Согласно С. Гошу и Ч. Вану (Ghose and Wan, 1979) Ca(1A) и Ca(2B) представляют собой [8]-координированные неправильные полиэдры,

окруженные шестью атомами О и двумя атомами F, а Ca(2A) и Ca(1B) октаэдрически координированы атомами кислорода. Все изоморфные замещения, в большей степени кальция на стронций или редкоземельные элементы, происходят именно в положениях Ca(1A) и Ca(2B) (Ghose and Wan, 1979; Рождественская и Никишова, 1998). В исследованных агреллитах координационное число атомов Ca соответствует данным, приведенным для REE-агреллита, а значения расстояний $\langle \text{Ca-O} \rangle$ и $\langle \text{Ca-F} \rangle$ близки к средним расстояниям, полученным С. Гошем и Ч. Ваном (Ghose and Wan, 1979).

Катионные позиции. В кристаллической структуре агреллита симметрично независимыми кристаллографическими катионными позициями являются: восемь тетраэдрически координированных Si-положений; два октаэдрически координированных Ca- (Ca(1B) и Ca(2A)), два [8]-координированных Ca- (Ca(1A) и Ca(2B)) и два [8]-координированных Na-положения.

Расстояния между тетраэдрами в трубках А и В очень схожи: рассчитанные индивидуальные расстояния Si–O находятся в диапазоне от 1.564(3) до 1.654(3) Å. Все тетраэдры имеют заметное сокращенное значение мостиковых длин связей Si–O ($\langle \text{Si-O} \rangle \sim 1.58$ Å) по сравнению с остальными ($\langle \text{Si-O} \rangle \sim 1.63$ Å) (Таблицы 75 и 76 Приложения). Эта особенность ярко выражена в кристаллической структуре власовита (Kaneva et al., 2018b), а также в структурно и химически родственных минералах из Мурунского массива, изученных в данной работе (например, мизерите (Kaneva et al., 2014), франкамените (Kaneva et al., 2023), тинаксите и токкоите (Lacalmita et. Al., 2017, Kaneva and Shendrik, 2022b) и др. Как правило, короткие Si–O расстояния связаны с большими углами O–Si–O (Gibbs et al., 1972). Углы O–Si–O, связанные с мостиковыми связями Si–O, составляют $\sim 113^\circ$ вместо идеального значения 109.47° . Необходимо обратить внимание, что в кристаллической структуре образцов тетраэдры слегка искажены (Таблицы 75 и 76 Приложения). В целом все значения параметров искажения тетраэдров обеих трубок очень схожи. Основные различия связаны с параметром TAV, значения которого колеблются примерно от 5.5 до ~ 37.7 .

Соответствующая информация о координационном числе, сумме валентных усилий структурных позиций, заселенности катионных позиций, среднем атомном номере и средней длине связи катион–анион для полиэдров приведены в Таблице 79 Приложения и Таблице 36. Было обнаружено удовлетворительное соответствие между средним числом электронов и средними межатомными расстояниями, полученными с помощью рентгеноструктурных данных и результатов электронно-зондового микроанализа. Межатомные расстояния рассчитаны с использованием ионных радиусов Р. Шеннона (Shannon, 1976).

Таблица 36. Распределение катионов по полиэдрическим позициям, координационные числа (КЧ), средние атомные номера (e^-) катионных позиций, средние межатомные расстояния в полиэдрах (Å), определенные с помощью рентгеноструктурного анализа (X-ray) и электронно-зондового микроанализа (EPMA).

Позиция	КЧ	e^- X-ray	e^- EPMA	<катион–анион>X-ray	<катион–анион>EPMA
Ca(1A)	8	20.500	20.90	2.538(9)	2.44
		0.92Ca ²⁺ , 0.03Sr ²⁺ , 0.01LREE ³⁺ , 0.01Na ⁺ , 0.03(Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ , Zr ⁴⁺ , Cu ²⁺)			
Ca(1B)	6	20.420	20.53	2.342(8)	2.33
Ca(2A)	6	20.100	20.18	2.347(8)	2.34
Ca(2B)	8	20.820	21.41	2.567(9)	2.47
		0.90Ca ²⁺ , 0.05Sr ²⁺ , 0.01LREE ³⁺ , 0.01Na ⁺ , 0.03(Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Mg ²⁺ , Ba ²⁺ , Zr ⁴⁺ , Cu ²⁺)			
Na(A)	8	11.231	11.24	2.677(9)	2.54
Na(B)	8	11.011	11.00	2.599(9)	2.54
		Na ⁺			

Полиэдры Ca имеют некоторые отличия друг от друга. В частности, средний атомный номер варьирует примерно от 20 до 21 e^- . Это различие объясняется разным химическим составом Ca-октаэдров и Ca-полиэдров. Позиции Ca(1B) и Ca(2A) в основном заняты кальцием и в меньшем количестве тяжелыми редкоземельными элементами (HREE) – Er и Yb. Октаэдры демонстрируют низкие значения среднего атомного номера центральной позиции (20.10 и 20.42 e^-) и расстояний <Ca–O,F> (~ 2.342 и 2.347 Å при идеальном значении в 2.35 Å) по отношению к многогранникам. Поэтому наиболее подходящими центральными катионами являются Er и Yb, так как расстояния <HREE–O,F> меньше, чем расстояния <Ca–O,F> (2.25 и 2.23 Å). Ca(1A) и Ca(2B) имеют более высокие средние атомные номера (20.50 и 20.82 e^-). Вполне естественно, что тяжелые катионы, замещающие Ca, преимущественно занимают полиэдрические позиции. Недавние ЭПР и люминесцентные исследования, проведенные нами (Kaneva et al., 2019b, 2020a), подтверждают, что небольшие количества Mn, Fe, Ce в мурунских образцах агреллита располагаются в [8]-координированных позициях Ca(1A) и Ca(2B). В Таблице 36 показаны химические элементы, отнесенные к этим позициям. В то же время расстояния <Ca–O,F> составляют 2.538 и 2.567 Å, что несколько выше идеального значения для [8]-координированного Ca – 2.465 Å (по Shannon, 1976). Эти повышенные величины, скорее всего, связаны с геометрией соседних тетраэдрических цепочек, а не с содержимым катионной позиции. Суммы валентных усилий (BVS) удовлетворительны для октаэдрически координированных катионов Ca(1B) и Ca(2A), а для позиций Ca(1A) и Ca(2B) – значительно ниже ожидаемого идеального значения (2.00 валентные единицы, в.е.) для полностью заселенного положения Ca). Сравнение параметров искажения показывает существенное сходство между двумя Ca-полиэдрами (Ca(1A)

и Ca(2B)). Однако октаэдр Ca(1B) по сравнению с октаэдром Ca(2A) имеет более сильное искажение: (1) большее значение OAV (43.214 против 28.501 соответственно, Таблицы 77 и 78 Приложения); и (2) большая величина ELD (3.295 против 4.250 соответственно, Таблицы 77 и 78 Приложения), разница составляет 1.3 раза.

Na расположен в позициях Na(A) и Na(B) внутри восьмичленных колец силикатного анион-радикала. Позиция Na(B) (средний атомный номер $\sim 11.01 e^-$) полностью занята Na^+ . Позиция Na(A) (средний атомный номер $- 11.231 e^-$), номинально содержащая только атомы Na, должна быть частично заселена катионами с более высоким атомным номером, например, K^+ . Сумма валентных усилий в позициях Na немного меньше 1. В частности, сумма валентных усилий в позиции Na(A) составляет 0.91 в.е., что близко к рассчитанному значению для позиции Na(B) (0.96 в.е.). Таблицы 77 и 78 Приложения демонстрирует, что значения BLD, ELD и объемы независимых полиэдров Na(A) и Na(B) очень схожи.

Анионные позиции. В кристаллической структуре агреллита двадцать независимых атомов кислорода: 1(A) – 10(A) и 1(B) – 10(B); и две позиции F. Позиции O4, O5, O8 и O10 (как A-, так и B-трубки) являются общими для Si-тетраэдров и Ca-полиэдров, а также в некоторых случаях входят в координационный полиэдр Na, расположенный внутри 8-членного тетраэдрического кольца. Позиции O1, O2, O3, O6, O7, O9 являются общими для двух тетраэдров Si и координируют Na. Анализ Таблицы 79 Приложения показывает, что суммы валентных усилий исследуемого образца в целом удовлетворительны для атомов кислорода. Некоторые из них – мостиковые позиции атомов кислорода между SiO_4 -тетраэдрами и Ca-полиэдрами – слегка валентно недонасыщены (1.81–1.90 в.е.). Сокращение расстояния Si–O и дефицит суммы валентных усилий позиций мостикового аниона каждого тетраэдра обусловлены различным вкладом катионов Si и Ca в насыщение валентности атомов кислорода. Значения 2.20 и 2.22 в.е. для атомов O(6A) и O(6B) указывают на то, что эти атомы прочно удерживаются окружающими катионами (т.е. катионами в позициях Si2, Si4 и двух позициях Na). Рассчитанная по результатам электронно-зондового микроанализа атомная доля F для исследованного агреллита равна 0.76 а.ф.е. Гидроксил может легко входить в структуру и замещать фтор. На основе уточнения заселенности позиций (Таблицы 73 и 74 Приложения) F(A) и F(B) заполнены на 100%. Таким образом, расчетное содержание гидроксильных групп составляет 0.24 а.ф.е. Позиции F(A) и F(B) являются общими для трех разных Ca-полиэдров, и значения BVS для этих положений немного ниже 1 (т.е. 0.81 и 0.79 в.е., соответственно). Подобная особенность ярко выражена, например, в кристаллической структуре химически родственного минерала из Мурунского массива – фторкарлтонита (Kaneva et al., 2020b, Kaneva et al., 2022b; Kaneva et al., 2023a).

Структурные каналы. В кристаллической структуре агреллита различаются три типа каналов (Рисунок 56). Канал I вытянут вдоль оси *c* и ограничен шестичленными кольцами

тетраэдров (Рисунок 56а). Кратчайшие расстояния между противоположно расположенными атомами кислорода в кольце составляют $5.161(4) \times 3.083(4) \text{ \AA}$ для А-трубки и $4.823(4) \times 3.251(4) \text{ \AA}$ для В-трубки. Канал II образован двумя тетраэдрическими цепочками и двумя слоями Са-полиэдров и проходит параллельно оси *c* (Рисунок 56а). Наименьшие размеры свободной апертуры канала составляют $4.821(4) \times 3.374(4) \text{ \AA}$ и $4.638(4) \times 3.028(4) \text{ \AA}$ для А- и В-трубок соответственно. Канал III ограничен восьмичленными тетраэдрическими кольцами, вытянутыми по направлению оси *a* (Рисунок 56б). Поперечное сечение кольца имеет размеры свободных диаметров: $6.983(5) \times 3.573(4) \text{ \AA}$ (трубка А) и $6.983(5) \times 3.464(5) \text{ \AA}$ (трубка В). Канал I и канал III пересекаются, образуя двумерную систему каналов. Атомы натрия локализованы в общих пустотах двух пересекающихся каналов. Исследуемая структура имеет следующие значения эффективных размеров ширины канала: канал I – 2.5×0.4 и $2.1 \times 0.6 \text{ \AA}$, канал II – 2.1×0.7 и $1.9 \times 0.3 \text{ \AA}$, канал III – 4.3×0.9 и $4.3 \times 0.8 \text{ \AA}$ для А- и В-трубок соответственно при минимальном значении $esw = 3.2 \text{ \AA}$, требующемся для определения кристаллического вещества как микропористого (Cadoni and Ferraris, 2011). Таким образом, несмотря на наличие каналов, агреллит нельзя считать микропористым материалом, однако поры внутри каналов агреллита имеют большие размеры по отношению к апертурам канала и поэтому теоретически могут содержать «гостевые» атомы, например, молекулы воды и др.

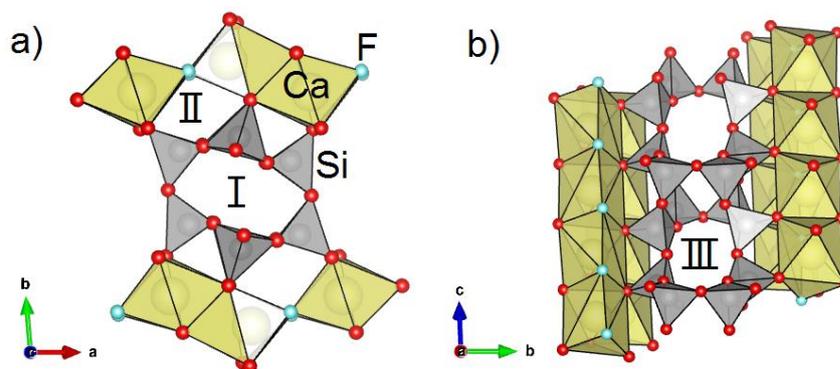


Рисунок 56. Фрагмент кристаллической структуры агреллита (АгрМ-3) в проекции вдоль оси *c* с апертурами канала I и II (а) и вдоль оси *a* с апертурой канала III (б).

Атомы Na в каналах I и III не показаны.

Необходимо отметить, что в ходе рентгеноструктурного исследования нами не было обнаружено чётких максимумов электронной плотности, относящихся к группам H_2O , что означает, что локализация молекул воды остается спорной. В то время как присутствие H_2O можно идентифицировать с помощью ИК-спектроскопии, неясно, как именно молекулы входят в структуру агреллита. Проведя анализ инфракрасного спектра агреллита, можно выдвинуть предположение о существовании несколько структурных позиций, которые может занимать молекула H_2O . Кроме того, важное значение имеют геометрические изменения, происходящие в

кристаллической структуре из-за вхождения в неё молекул воды. Исследования, выполненные нами и описанные в работе Kaneva et al., 2020a, показали, что структура агреллита представляет собой превосходный шаблон для изучения возможности моделирования ИК-спектров и отнесения ИК-пигов соответствующим колебаниям связей Si–O–Si, O–H внутри молекул H₂O и гидроксильных групп в природных и синтетических силикатах. С помощью комплексного подхода, включающего детальную кристаллохимическую характеристику, *ab initio* расчеты и ИК-спектроскопию, удалось провести сравнение экспериментальной структуры агреллита из Мурунского массива и теоретически рассчитанных структурных моделей водосодержащих фаз соединения. Расчетные и экспериментальные значения положений пиков хорошо согласуются друг с другом, и их отнесение приведено в Дополнительных материалах к статье Kaneva et al., 2020a. Рассчитанные для каждой из моделей значения частот колебаний на ИК-спектре и их типов позволяют прогнозировать диапазоны значений энергии (см⁻¹) появления пиков, приходящихся на каждое из положений молекулы H₂O в исследуемой структуре. Проанализированные данные говорят о том, что наиболее энергетически выгодное положение для молекулы воды находится внутри полости канала II, однако сравнение расчетных и экспериментального ИК спектров указывает на то, что молекула воды в данной позиции структурной полости, скорее всего, отсутствует. Этот факт имеет объяснение, учитывая особенности трубчатой кристаллической структуры минерала: вхождение в структуру молекул воды, по-видимому, зависят от размеров апертур структурных каналов. По результатам обработки данных монокристалльного рентгеноструктурного исследования было выявлено, что апертура канала III является самой большой из апертур, а размеры отверстий канала II значительно меньше. Это говорит о том, что молекула воды не может пройти через «окно» канала II из-за его слишком малого размера, тогда как через отверстие канала III она пройти могла бы. Примененный метод *ab initio* расчетов показал, что полученные ИК-спектры агреллита хорошо согласуются с экспериментами (Kaneva et al., 2020a), что, в свою очередь, дает уверенность в реалистичном описании местоположения и геометрии молекул воды и ОН-группы, которые не могут быть локализованы напрямую (экспериментально) с помощью рентгеновских методов.

Наличие небольшого количества молекул H₂O, входящих в состав стабильных при повышенных температурах и давлениях фаз, может свидетельствовать о посткристаллизационном характере их появления в структуре мурунского агреллита. Отсутствие воды в агреллите из массива Дара-й-Пиоз, кристаллическая структура которого идентична мурунскому агреллиту, подтверждает это предположение. Наличие молекул H₂O в кристаллической структуре может свидетельствовать об участии водного раствора в посткристаллизационных процессах образования агреллита из Мурунского массива.

5.4. Кристаллохимические особенности тинаксита и токкоита из Мурунского массива

Кристаллическая структура токкоита и тинаксита основана на смешанном тетраэдрическо-октаэдрическом каркасе, формирующем полости, занятые обменноспособными катионами. Согласно классификации Ф. Либау (Либау, 1988; Liebau, 2012), токкоит и тинаксит содержат силикатные анионы, описываемые формулой $\{uB, 2^1_{\infty}\}[\text{}^3\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{SiO}_2)]$, образующиеся путем объединения неразветвленной трёхзвенной одиночной цепочки и разветвленной трёхзвенной одиночной цепочки. Количество известных минералов, содержащих этот гибридный силикатный анион, невелико: в эту группу входят изоструктурные минералы тинаксит ($\text{K}_2\text{Ca}_2\text{NaTi}[\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{OH}]\text{O}$), токкоит ($\text{K}_2\text{Ca}_4[\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{OH}](\text{OH},\text{F})$) и сенкевичит ($\text{KCsCa}_2\text{NaTi}[\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{OH}]\text{O}$). Из-за редкости минералов в литературе можно найти ограниченное количество работ, посвященных их исследованиям. В работе Ю.Г. Рогова и др. (1965) впервые была представлена химическая формула для кристаллов тинаксита из Мурунского массива – $\text{NaK}_2\text{Ca}_2\text{Ti}[\text{OHSi}_7\text{O}_{19}]$ – и предложены две возможные пространственные группы – $P\bar{1}$ или $P1$ – с параметрами элементарной ячейки: $a = 10.35(4)$, $b = 12.17(5)$, $c = 7.05(3)$ Å, $\alpha = 91.0(3)$, $\beta = 99.2(3)$ и $\gamma = 92.3(3)$ °. А.А. Петрунина с соавторами (1971, 1973) расшифровали кристаллическую структуру тинаксита в пространственной группе $P1$, но получили при этом относительно высокие значения факторов сходимости ($R = 15$ и 10% в работах 1971 и 1973 годов, соответственно). Позже Г. Биссерт (Bissert, 1980) произвел уточнение кристаллической структуры в пространственной группе $P\bar{1}$, которое привело к $R = 4\%$, и обнаружил позиционное разупорядочение положения атома К1. Наконец, И.В. Рождественская с соавторами (1991) уточнили кристаллическую структуру мурунского тинаксита в пространственной группе $P\bar{1}$ с итоговым значением фактора $R = 3.9\%$. М.Н. Соколова и др. (1975) и Е.Е. Костылева-Лабунцова и др. (1978) в своих работах сравнивали химический состав тинаксита из Мурунского массива с химическим составом образцов из Хибинского массива (Кольский полуостров, Россия). Что же касается токкоита, то ранее было опубликовано только два исследования его кристаллической структуры. К.А. Лазебник и др. (1986) с помощью рентгеноструктурного анализа получили следующие параметры элементарной ячейки для токкоита: $a = 10.37(3)$, $b = 25.39(5)$, $c = 7.27(1)$ Å, $\alpha = 91.67(1)$ °, $\beta = 100.66(1)$ ° и $\gamma = 92.09(1)$ °; тогда как кристаллическая структура минерала была решена И.В. Рождественской с соавторами (Rozhdestvenskaya et al., 1989) в пространственной группе $P\bar{1}$. Уточнение структуры, включающее определение координат атома Н силанольной группы, привело к хорошему значению фактора сходимости ($R = 3.2\%$), однако оно отличается высоким значением изотропного параметра атомного смещения для К(1) ($B =$

2.80(10) Å²), что указывает на возможное позиционное разупорядочение. Недавно А.В. Касаткиным и соавторами (Kasatkin et al., 2019) было описано второе проявление токкоита на Патынском массиве (Кемеровская область).

В 2006 г. Ю.А. Уварова с соавторами (Uvarova et al., 2006) описали кристаллическую структуру Cs-аналога тинаксита – сенкевичита (CsKCa₂NaTi[Si₇O₁₈OH]O) из месторождения Дара-й-Пиоз Тянь-Шаня (Таджикистан), который кристаллизуется в пространственной группе $P\bar{1}$ и имеет постоянные ячейки: $a = 10.4191(4)$, $b = 12.2408(5)$, $c = 7.0569(3)$ Å, $\alpha = 90.857(1)$, $\beta = 99.193(1)$ и $\gamma = 91.895(1)$ °. И.В. Рождественская и Л.В. Никишова (2002) сообщали, что токкоит и тинаксит являются конечными членами гипотетического изоморфного ряда $K_2Ca_4[Si_7O_{18}OH](OH,F) - K_2Ca_2NaTi[Si_7O_{18}OH]O$, при этом механизм замещения: $2Ca^{2+} + (F,OH)^- \leftrightarrow Ti^{4+} + Na^+ + O^{2-}$ – описывает связь между токкоитом и тинакситом.

Токкоит и тинаксит для изучения были отобраны нами из мурунских чароититов. Тинаксит – от ярко-коричневого до красно-оранжевого цвета, часто образует радиально-лучистые или розеткообразные агрегаты, ассоциирует с калиевым полевым шпатом, эгирином, кварцем, франкаменитом, ксонотлитом и рядом редких минералов (Радамская и др., 2023с). Токкоит имеет коричневый до желто-коричневый цвет и кристаллизуется в виде радиальных агрегатов в мономинеральных зонах или в ассоциации с чароитом, мизеритом, эгирином и калиевым полевым шпатом (Kaneva et al., 2021b; Радамская и др., 2023е).

Благодаря анализу спектров оптического поглощения, представленных нами в публикации 2022 года (Kaneva and Shendrik, 2022b), было установлено, что окраска тинаксита и токкоита обусловлена наличием в спектрах плеча в области 800 и 700 нм, который соответствует полосам поглощения Mn^{2+} и Fe^{3+} . Оттенок окраски зависит от соотношения концентраций Fe^{3+} и Mn^{2+} в тинаксите или токкоите. Также в упомянутой работе (Kaneva and Shendrik, 2022b) нами сообщается, что в спектрах люминесценции образцов тинаксита и токкоита при лазерном возбуждении с длиной волны 405 нм и 532 нм обнаруживается полоса, максимум люминесценции которой приходится на область 540–550 нм, приписываемая центрам Mn^{2+} (Kaneva et al., 2020e, Zhou et al., 2018, Yarovoy, 1996). Однако люминесценция, проявляющаяся также в области 610 нм, может быть связана с наличием центров Ti^{3+} в тинаксите (Rogers and Dorenbos, 2014; Канева и Шендрик, 2022). При этом ионы Mn^{2+} могут располагаться в нескольких неэквивалентных позициях кристаллической структуры. В результате выполненного исследования в указанной работе делается вывод, что соединения на основе тинаксита или токкоита, легированные ионами Mn^{2+} , будут перспективными материалами для люминофоров, не содержащих редкоземельные элементы, что в будущем может открыть широкие возможности для создания эффективных излучателей.

Два кристалла тинаксита и три кристалла токкоита использовались для монокристалльного рентгеноструктурного исследования и определения химического состава: для каждого кристалла было проведено 4–5 точечных анализа. Средние массовые проценты оксидов и атомные доли (в атомах на формульную единицу, а.ф.е.), полученные в расчете на семь катионов Si, представлены в Таблице 37. Результаты, полученные для изученных образцов, сравниваются с данными, опубликованными в литературе для этих минералов. Значительных химических вариаций в двух исследуемых кристаллах тинаксита и трех кристаллах токкоита не наблюдается. Состав исследуемого тинаксита практически идентичен составу других образцов из Мурунского месторождения (Рогов и др., 1965; Петрунина и др., 1973; Таблица 37), за исключением более высокого содержания MnO (1.0(1) vs 0.40 мас.%, соответственно) и средних концентраций MgO (0.33(4) vs 0.04 мас.%, соответственно). Однако, в целом, образец тинаксита из Мурунского массива по сравнению с тинакситом из Хибин (Костылева-Лабунцова и др., 1978) имеет значительно более низкое среднее содержание MnO (~0.8 vs 4.7 мас.%), и более высокое CaO (~13.63 vs 10.97 мас.%), а также в нем отсутствует Al₂O₃. Помимо значительного количества Dy₂O₃ (0.5(1) мас.%) в кристалле Tin-2, концентрация других редкоземельных элементов в наших образцах ниже предела обнаружения. Кристаллы Мурунского токкоита имеют более высокие содержания TiO₂ и Na₂O и несколько более низкие концентрации CaO и K₂O по сравнению с токкоитом из того же массива, о котором сообщалось в работе К.А. Лазебника и др., (1986) (Таблица 37) и токкоита из Патынского месторождения по данным, опубликованным в работе А.В. Касаткина с соавторами (Kasatkin et al., 2019).

Определение степени окисления железа и его координационного числа для данного исследования были выполнены посредством Мёссбауэровской спектроскопии. Как показано на Рисунке 57а, спектр тинаксита, полученный при комнатной температуре, состоит из двух основных почти симметричных пиков поглощения с центрами при 0.00 мм/с и 2.45 мм/с и двух других с центрами при 0.05 и 0.20 мм/с, что на основании параметров сверхтонкой структуры говорит о нахождении железа в виде Fe²⁺ и Fe³⁺ в октаэдрических позициях. Спектр токкоита (Рисунок 57b), снятый при комнатной температуре, состоит из двух основных композитных пиков поглощения с центрами около 0.25 мм/с и 2.20 мм/с. Для описания пика потребовалось три квадрупольных дублета. На основании параметров сверхтонкой структуры (Таблица 38), пики поглощения были отнесены к октаэдрическим Fe²⁺ и Fe³⁺. Мёссбауэровская информация (Lacalmita et al., 2017) в сочетании с данными электронно-зондового микроанализа и структурными данными была использована для определения структурного положения и содержания Fe²⁺ и Fe³⁺ в кристаллографических позициях и, следовательно, получения более надежных кристаллохимических формул.

Таблица 37. Средний состав (мас.%) и атомные доли элементов (а.ф.е.) для исследуемых тинаксита и токкоита из Мурунского массива в сравнении с литературными данными.

	Тинаксит				Токкоит				
	Мурунский массив			Хибинский массив [3]	Мурунский массив			Патынский массив [5]	
	Данная работа		[1, 2]		Данная работа				[4]
Tin-1	Tin-2	Tok-1		Tok-2	Tok-3				
SiO ₂	54.3(3)	54.6(4)	55.82	53.53	55.5(5)	55.9(3)	53.9(2)	54.17	55.19
Al ₂ O ₃	н.п.о.	н.п.о.	следы	0,81	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.о.	
Na ₂ O	3.41(7)	3.9(2)	4.30	4.30	0.70(9)	0.9(1)	0.91(2)	0.41	
MgO	0.43(3)	0.23(3)	0.04	н.п.о.	0.86(5)	0.86(3)	0.86(5)	0.98	
K ₂ O	12.09(2)	11.8(4)	12.55	12.45	12.1(1)	11.94(3)	11.6(1)	12.95	12.53
CaO	14.5(1)	12.2(5)	14.20	10.97	23.4(4)	22.5(5)	21.74(9)	24.15	29.43
TiO ₂	8.2(2)	9.6(2)	10.12	10.43	1.8(1)	2.2(3)	2.21(9)	1.18	
MnO	0.91(4)	1.1(1)	0.40	4.67	0.48(6)	0.52(1)	0.52(2)	0.54	0.04
Fe ₂ O ₃			0.91	0.70				1.57	
FeO	1.32(4)	1.1(1)	0.92		2.1(2)	2.4(1)	2.3(2)		
Nb ₂ O ₅	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.76	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	
Dy ₂ O ₃	н.п.о.	0.5(1)	н.о.	н.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.о.	
F	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.о.	1.9(1)	1.65(9)	1.73(9)	1.50	2.20
H ₂ O	1.34*	1.45*		1.45	1.48*	1.40*	1.68*	2.40	1.33
H ₂ O ⁺			1.20						
H ₂ O ⁻			0.08						
Всего	96.50	96.48	100.54	100.07	100.32	100.27	97.45	99.85	99.61
Si	7.00	7.00	6.88	6.87	7.00	7.00	7.00	6.80	7.00
Al	–	–	–	0.12	–	–	–	–	–
Na	0.86	0.98	1.03	1.08	0.17	0.22	0.23	0.10	–
Mg	0.08	0.04	0.01	–	0.16	0.16	0.17	0.19	–
K	2.01	1.95	1.97	2.07	1.97	1.93	1.95	2.10	2.00
Ca	2.03	1.70	1.88	1.53	3.20	3.06	3.06	3.29	4.00
Ti	0.81	0.94	0.94	1.02	0.17	0.21	0.22	0.11	–
Mn	0.10	0.12	0.04	0.51	0.05	0.06	0.06	0.06	–
Fe ²⁺	0.12**	0.11**	0.10	–	0.13**	0.15**	0.15**	–	–
Fe ³⁺	0.02**	0.03**	0.09	0.07	0.09**	0.10**	0.10**	0.15	–
Nb	–	–	–	0.03	–	–	–	–	–
Dy	0.02	–	–	–	–	–	–	–	–
F	–	–	–	–	0.77	0.66	0.72	0.60	0.88
OH	1.17	1.26	0.99	1.23	1.26	1.19	1.48	2.03	1.12

* рассчитано исходя из баланса зарядов; н.о.: не определялось; н.п.о. : ниже предела обнаружения; [1] – Рогов и др., 1965; [2] – Петрунина и др., 1973; [3] – Костылева-Лабунцова и др., 1978; [4] – Лазебник и др., 1986; [5] – Kasatkin et al., 2019

Условия выполнения анализа: JEOL JXA-8200, ускоряющее напряжение – 15 кВ, ток пучка – 5 нА, время счета – 40 с; в качестве стандартов использовались: гроссуляр (Si-Al), родонит (Mn), оливин (Mg), фаялит (Fe), ильменит (Ti), омфациит (Na), калиевый полевой шпат (K), волластонит (Ca), металлический Nb (Nb), фосфат Dy (Dy), фторапатит (F).

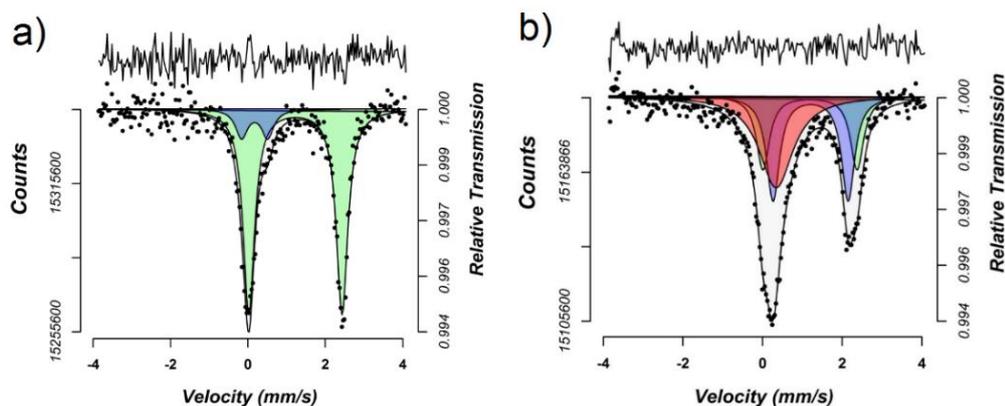


Рисунок 57. Мёссбауэровский спектр поглощения тинаксита (а) и токкоита (b) при комнатной температуре

Таблица 38. Параметры мёссбауэровских спектров токкоита и тинаксита

Образец	Приведен. χ^2	Дублеты квадруп. расщепл.	δ (CS) мм/с	ΔE_Q мм/с	$\Gamma/2$ мм/с	A (%)
Тинаксит	1.32	Fe^{2+}	1.22(7)	2.41(1)	0.18(1)	87(4)
		Fe^{3+}	0.17(5)	0.67(9)	0.19(7)	13(3)
Токкоит	0.73	Fe^{2+}	1.19(3)	2.36(7)	0.20(6)	25(6)
		Fe^{2+}	1.20(3)	1.89(6)	0.20(8)	35(6)
		Fe^{3+}	0.34(2)	0.01(3)	0.52(2)	40(7)

Согласно данным, полученным методом электронно-парамагнитного резонанса (представлены в работе 2022 года – Kaneva and Shendrik, 2022b), широкий сигнал в спектре ЭПР тинаксита обусловлен связанными парами $\text{Mn}^{2+}\text{-Mn}^{2+}$, а сигнал с $g = 4.4$ приписывается ионам Fe^{3+} , расположенным в сильно искаженном октаэдрическом поле (Naik et al., 2018). В ЭПР спектре токкоита обнаруживается сигнал Mn^{2+} , а также широкий сигнал, приписываемый ионам Fe^{3+} в октаэдрической координации. Сигнал уширен из-за обменного взаимодействия в парах Fe^{3+} (Abragam and Bleaney, 2012), занимающих две неэквивалентные октаэдрические позиции (Kaneva and Shendrik, 2022b). В указанной работе также отмечается, что после нагревания интенсивность ЭПР-сигнала Fe^{3+} увеличивается в обоих образцах, в то же время интенсивность полосы, связанной с ОН-группами, снижается в тинаксите и токкоите. Содержание ОН уменьшается, скорее всего, в результате реакции окисления/дегидрирования, подобно описанной нами ранее в работе Kaneva et al., 2021a. Следовательно, процесс окисления приводит к увеличению содержания Fe^{3+} в том положении, в котором до нагревания находились катионы Fe^{2+} .

Инфракрасные спектры поглощения тинаксита и токкоита представлены на Рисунке 58. Спектры немного отличаются друг от друга, несмотря на изоструктурность минералов (Шендрик и др., 2022a). Положения пиков и их предполагаемое соотношение с колебаниями (Канева и др., 2023b) приведены в Таблице 80 Приложения. Полосы поглощения в области 480–520 см^{-1}

относятся к колебательным модам каркаса, включающим деформационные Si–O–Si и валентные колебания M2–O. В области 540–700 cm^{-1} располагаются деформационные моды колебаний O–Si–O. Колебательные моды, приписываемые тетраэдрическим кольцам, находятся в области 720–930 cm^{-1} . Валентные колебания апикальных связей Si–O располагаются в области 950–1000 cm^{-1} . В области 1040–1110 cm^{-1} обнаруживаются валентные Si–O моды каркаса (Kaneva et al., 2020a, Bogdanov et al., 2021; Канева и др., 2023b).

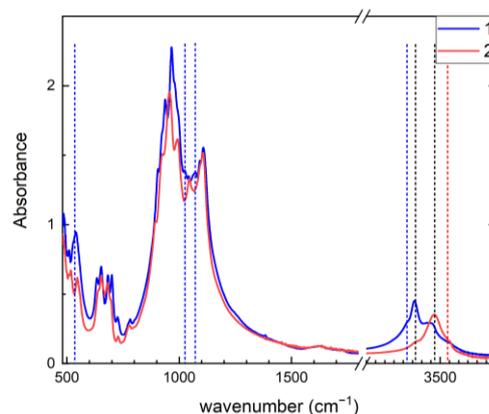


Рисунок 58. Инфракрасные спектры поглощения тинаксита (1) и токкоита (2). Вертикальные линии указывают положение линий валентных колебаний, относящихся к Ti и OH⁻.

В тинаксите пики в области 527, 538 и 702 cm^{-1} обусловлены валентными колебаниями TiO₆ (Burne et al., 2016; Dong et al., 2014). Пики в области 937, 1025, 1067 и 1077 cm^{-1} в тинаксите, не обнаруженные в токкоите, соответствуют валентным модам Si–O–Ti (Almeida and Marques, 2016). Следовательно, положения пиков в инфракрасном и КР-спектре поглощения и отражения тинаксита, отнесенных к модам каркаса, сдвинуты относительно пикам токкоита из-за воздействия на Si–O-каркас возмущений, связанных с Ti. В области валентных колебаний O–H в тинаксите наблюдаются: слабая полоса при 3320 cm^{-1} , сильная полоса при 3366 cm^{-1} и умеренная полоса при 3470 cm^{-1} (Kaneva and Shendrik, 2022b). В токкоите обнаружены: слабая полоса при 3366 cm^{-1} , сильная полоса при 3470 cm^{-1} и слабая полоса при 3540 cm^{-1} . Термическая обработка тинаксита и токкоита приводит к уменьшению интенсивности этих полос. Полосы 3320 cm^{-1} в тинаксите и 3540 cm^{-1} в токкоите полностью исчезают при температурах выше 300 °C (Kaneva and Shendrik, 2022b). Эти полосы были отнесены к адсорбированной воде в образцах. Полосы 3366 и 3470 cm^{-1} несколько уменьшаются при отжиге при 600 °C. Они отнесены к анионам OH⁻, расположенным в двух разных позициях (O18 и O20) в кристаллических структурах тинаксита и токкоита.

Спектры комбинационного рассеяния тинаксита и токкоита представлены на Рисунке 59. В обоих спектрах преобладают интенсивные полосы, 1118 cm^{-1} в тинаксите и 1113 cm^{-1} в токкоите, относящиеся к валентным колебаниям Si–O (Huang et al., 2000; Shendrik et al., 2021).

Наиболее интенсивные полосы в тинаксите и токкоите расположены в области $600\text{--}700\text{ см}^{-1}$. Полосы 676 и 644 см^{-1} в тинаксите и 667 и 644 см^{-1} в токкоите приписываются деформационным Si–O-колебаниям или Si–O моде колебаний мостиковых атомов кислорода (Huang et al., 2000). Полосы в области $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$ в образцах соответствуют валентным колебаниям $M2(\text{Ca})\text{--O}$. Интенсивность остальных полос в КР-спектре токкоита значительно ниже, чем у тинаксита. Полосы ниже 400 см^{-1} обусловлены деформационными колебаниями Si–O–Si, а также колебаниями Ca–O, Na–O и K–O (Kaneva and Shendrik, 2022b).

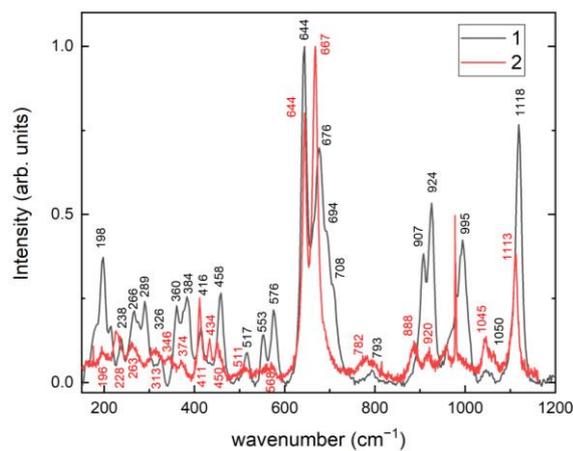


Рисунок 59. Спектры комбинационного рассеяния тинаксита (1) и токкоита (2).

Интенсивные пики в спектре комбинационного рассеяния тинаксита при 907 , 924 , 995 см^{-1} обуславливаются соединением SiO_4 с TiO_6 , образующим структурные единицы типа $\text{O}_3\text{Si}\text{--O}\text{--Ti}$, где связь Si–O является более короткой (Su et al., 2000).

Нумерация атомов для уточнения кристаллической структуры тинаксита была применена идентичной нумерации в работе Г. Биссерта (Bissert, 1980), при этом для токкоита была принята подобная же нумерация для осуществления прямого сравнения двух кристаллических структур. Разностные карты Фурье при уточнении кристаллической структуры токкоита показали значительную остаточную электронную плотность: самый высокий пик ($\sim 2\text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$) был обнаружен примерно на расстоянии 0.7 \AA от положения атома M1. Позиция была расщеплена на две подпозиции, заселенные ионами Ca и Ti. Кроме того, остаточные пики $\sim 1\text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$, расположенные рядом с положением K1 и высокие значения коэффициентов теплового расширения ($U_{\text{экв}} = 0.054\text{ \AA}^2$) позволили предположить, что атом K1 расщепляется на три разных положения (K10, K11 и K12), которые были введены в расчеты на заключительных циклах структурного уточнения (Kaneva et al., 2012). Положение водорода гидроксильной группы O18 – H было уточнено только в модели тинаксита, поскольку на разностных картах Фурье токкоита не наблюдалось значительной остаточной плотности. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры представлены в Таблице 39. Координаты атомов, заселенности

позиций, эквивалентные параметры смещения атомов тинаксита и токкоита приведены в Таблице 81 Приложения.

Таблица 39. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры исследуемых кристаллов тинаксита и токкоита из Мурунского массива.

Пр. гр.	тинаксит	токкоит		тинаксит	токкоит
	(Tin-2)	(Tok-3)		(Tin-2)	(Tok-3)
	P-1	P-1	Размеры кристалла, мм	0.07×0.17×0.35	0.03×0.18×0.22
<i>a</i> (Å)	10.3701(2)	10.4232(3)	Общее число отражений	32750	30996
<i>b</i> (Å)	12.1619(2)	12.4622(4)	Число усредненных отражений	10084	8823
<i>c</i> (Å)	7.0567(1)	7.1065(2)	$R_{\text{уср}}$	0.022	0.036
α (°)	90.891(1)	89.982(2)	Пределы <i>h</i>	–18, 18	–17, 17
β (°)	99.199(1)	99.677(2)	Пределы <i>k</i>	–21, 21	–19, 20
γ (°)	92.799(1)	92.950(2)	Пределы <i>l</i>	–12, 11	–11, 11
<i>V</i> (Å ³)	877.25(3)	908.73(5)	Число независ. отр. ($I > 3\sigma(I)$)	8352	2992
<i>Z</i>	2	2	Число уточн. парам. <i>S</i>	343	343
			<i>R</i> 1 (%)	1.100	1.123
			<i>wR</i> 2 (%)	1.95	3.34
			$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, э/Å ³	1.80	3.80
				–0.44/0.66	–0.74/1.28

Для установления особенностей порошковых дифрактограмм тинаксита и токкоита и сравнения их с ранее опубликованными использовалась база данных Powder Diffraction File (ICCD, 2007), поддерживаемая и обновляемая Международным центром дифракционных данных (ICCD, 2007; Faber & Fawcett, 2002). Параметры элементарной ячейки исследуемых образцов были уточнены методом Ритвельда; уточнения были стабильными и имели относительно низкие *R*-факторы (4.7 и 5.1% для тинаксита и токкоита, соответственно). Для описания формы линий пиков использовалась функция Pseudo-Voigt. Для фона использовалась трехпараметрическая полиномиальная функция 2-го порядка. К рассчитываемым дифрактограммам применялись поправки Лоренца на поляризацию, поглощение и смещение образца.

В случае тинаксита основные вариации параметров элементарной ячейки, как для исследованных нами кристаллов и порошка, так и для литературных образцов, касаются значения параметра *b* (Таблица 40). Три исследованных кристалла токкоита имеют близкие значения уточненных параметров элементарной ячейки, за исключением константы *b*, которая варьирует от 12.4919(7) Å для Ток-1 до 12.4622(4) Å для Ток-3 (Таблица 40). Кроме того, параметры элементарной ячейки изученного токкоита близки к параметрам мурунского токкоита, опубликованным в работе И.В. Рождественской с соавторами (Rozhdestvenskaya et al., 1989) (PDF 01–079–1981 в Таблице 40), за исключением параметра *b*, в среднем равном 12.477(1) Å в исследованных образцах по сравнению с 12.511(3) Å в работе И.В. Рождественской и др. (Rozhdestvenskaya et al., 1989). Полученные нами модели кристаллических структур в целом

согласуются с моделями, предложенными Г. Биссертом (Bissert, 1980) и И.В. Рождественской с соавторами (1991) для тинаксита и И.В. Рождественской и др. (Rozhdestvenskaya et al, 1989) для токкоита. Однако результаты выполненных нами уточнений позволяют выявить дополнительные кристаллохимические и геометрические детали, включая характеристику разупорядочения позиций К1, М1 и М2.

Для описания кристаллических структур тинаксита и токкоита удобнее всего начать с рассмотрения цепочек волластонитового ($[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$) и власовитового ($[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$) типов. Их конденсация приводит к необычному расположению тетраэдров вдоль оси c , которое выражается в чередовании четырех- и восьмичленных колец (Рисунок 60). Размер восьмичленных колец составляет $7.057(2) \times 5.035(2) \text{ \AA}$ для тинаксита и $7.116(4) \times 4.979(5) \text{ \AA}$ для токкоита, а размер четырехчленных колец составляет $3.603(2) \times 3.835(2) \text{ \AA}$ и $3.735(5) \times 3.732(5) \text{ \AA}$ для этих минералов, соответственно. Восьмичленные Si–O-кольца содержат в своем внутреннем пространстве атомы К2, тогда как атомы К1 смещены в направлении $[001]$. В полученных структурных моделях атом К2 позиционно упорядочен, тогда как положение атома К1 расщепляется на три различные позиции, обозначенные К10, К11 и К12. Согласно структурному уточнению, они заселены на ~ 61 , 29 и 13% в тинаксите и на ~ 72 , 13 и 15% в токкоите, соответственно (Таблица 81 Приложения). Объем полиэдра К1 в токкоите несколько меньше, чем в тинаксите (~ 58 vs 70 \AA^3); тогда как полиэдры атома К2 занимают почти одинаковый объем ($\sim 46 \text{ \AA}^3$) в обоих минералах.

Значение параметра $I_{G,total}$ для изоструктурных тинаксита и токкоита составляет около 346 бит/яч.; они относятся к категории структур средней сложности (100-500 бит/яч., Krivovichev, 2013b).

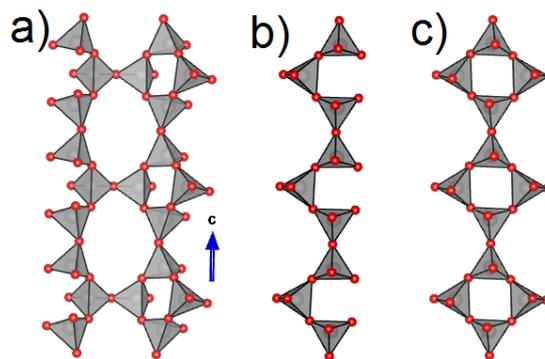


Рисунок 60. Гибридная трёхзвенная двойная цепочка $[\text{Si}_7\text{O}_{18}(\text{OH})]^{9-}$ (a) в структуре тинаксита и токкоита, (b) – волластонитовая цепочка, (c) – власовитовая цепочка

Таблица 40. Параметры элементарной ячейки и пространственная группа тинаксита и токкоита в сравнении с литературными данными и файлами из базы данных PDF-2. PDF 00–018–1382 – Рогов и др., 1965, тинаксит из Мурунского массива, $CrK\alpha$ излучение; PDF 00–054–0646 – Каримова О. ИГЕМ РАН, Москва, Россия, 2002, тинаксит из Хибинского массива, $CuK\alpha$ излучение; PDF 01–072–1823 – рассчитано по ICSD с использованием POWD-12++ (2004), Петрунина и др., 1971, тинаксит из Мурунского массива, $CuK\alpha$ излучение; PDF 01–071–1758 – рассчитано по ICSD с использованием POWD-12++ (2004), Bissert, 1980, тинаксит из Мурунского массива, $CuK\alpha$ излучение; PDF 00–040–0517 – Лазебник и др., 1986, токкоит из Мурунского массива, излучение неизвестно; PDF 01–079–1981 – рассчитано по ICSD с использованием POWD-12++ (2004), Rozhdestvenskaya et al., 1989, токкоит Мурунского массива, излучение $CuK\alpha$.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Пр. гр.	Источник
Тинаксит							
10.375(2)	12.190(2)	7.057(1)	90.75(3)	99.25(3)	92.81(3)	$P\bar{1}$	Данная работа ¹ (Tin-1)
10.370(1)	12.162(1)	7.057(1)	90.89(1)	99.20(1)	92.80(1)	$P\bar{1}$	Данная работа ¹ (Tin-2)
10.371(6)	12.167(6)	7.060(5)	90.91(2)	99.37(3)	92.79(3)	$P\bar{1}$	Данная работа ²
10.361(2)	12.153(2)	7.044(1)	90.79(2)	99.22(2)	92.83(2)	$P\bar{1}$	Рождественская и др., 1991
10.350	12.170	7.050	91.00	99.33	92.50	$P\bar{1}$	PDF 00–018–1382
10.369	12.177	7.052	90.00	99.00	92.00	$P\bar{1}$	PDF 00–054–0646
10.350	12.170	7.050	91.00	99.33	92.50	$P1$	PDF 01–072–1823
10.377	12.166	7.059	90.91	99.30	92.76	$P\bar{1}$	PDF 01–071–1758
Токкоит							
10.423(1)	12.492(1)	7.116(1)	89.89(1)	99.69(1)	92.95(1)	$P\bar{1}$	Данная работа ¹ (Ток-1)
10.424(1)	12.477(1)	7.113(1)	89.88(1)	99.68(1)	92.99(1)	$P\bar{1}$	Данная работа ¹ (Ток-2)
10.423(1)	12.462(1)	7.106(1)	89.98(1)	99.68(1)	92.95(1)	$P\bar{1}$	Данная работа ¹ (Ток-3)
10.436(5)	12.474(7)	7.085(4)	89.98(3)	99.50(3)	92.89(3)	$P\bar{1}$	Данная работа ²
10.370	25.390	7.270	91.67	100.66	92.09	$P\bar{1}$	PDF 00–040–0517
10.438	12.511	7.112	89.92	99.75	92.89	$P\bar{1}$	PDF 01–079–1981

¹Данные монокристаллической рентгеновской дифракции; ²Данные порошковой рентгеновской дифракции

Трубчатый радикал состава $[Si_7O_{18}OH]^{9-}$ на проекции структуры вдоль оси c выглядят как последовательность изогнутых лент (Рисунок 61). В силикатном анион-радикале присутствуют терминальные группы $O18-H$, участвующие в водородной связи с атомами $O4$ соседней ленты. Длина связи $O-H$ в кристаллах тинаксита составляет ~ 1.9 Å. Структурные элементы $[Si_7O_{18}OH]^{9-}$ соединены вершинами с полиэдрами $M1$, $M2$, $M3$ и $M4$. В частности, октаэдр $M1$ и семивершинник $M2$ с одной стороны и октаэдры $M3$ и $M4$ с другой стороны имеют общие ребра, образуя ленты, идущие вдоль направления c . Эти ленты соединены через общие вершины, образуя слой, параллельный $[100]$ (Рисунок 62). Силикатные элементы и слой полиэдров $M1$, $M2$, $M3$ и $M4$ соединяются, образуя гетерогенный каркас структуры минералов тинаксита и токкоита (Рисунки 63 и 64).

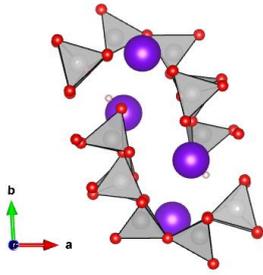


Рисунок 61. Двойные цепочки в кристаллической структуре минералов с гибридным анион-радикалом в проекции вдоль направления $[001]$. Si тетраэдры - серые, атомы К представлены в виде фиолетовых сфер, атомы Н показаны в виде небольших светло-розовых сфер.

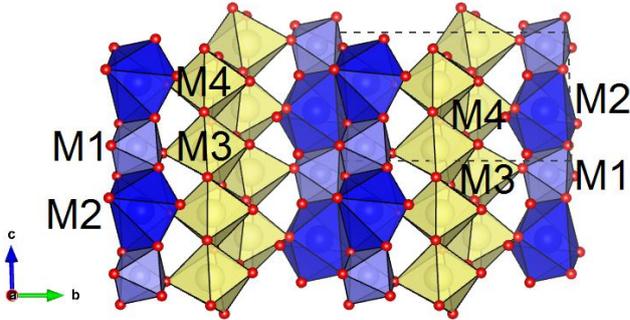


Рисунок 62. Слои полиэдров M1, M2, M3 и M4, ориентированные в направлении вдоль оси a .

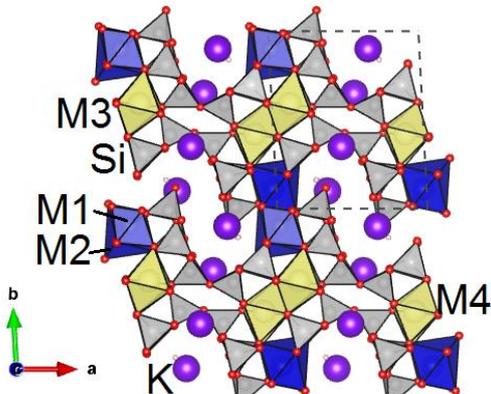


Рисунок 63. Кристаллическая структура тинаксита и токкоита в проекции вдоль оси c .

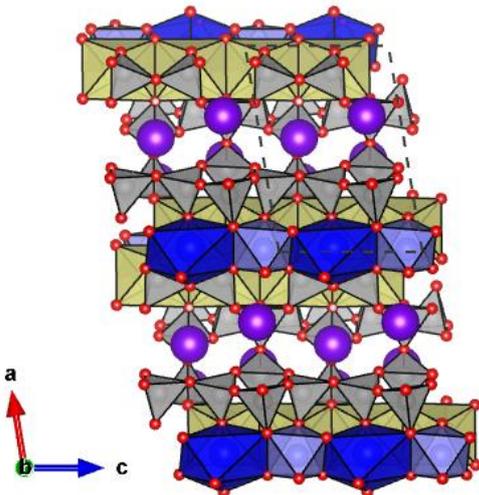


Рисунок 64. Кристаллическая структура тинаксита и токкоита в проекции вдоль оси b .

В исследованных структурах тинаксита и токкоита семь независимых Si-тетраэдров являются достаточно геометрически правильными многогранниками, что подтверждается значениями расстояний $\langle \text{Si-O} \rangle$ (1.622(6) и 1.62(3) Å в среднем для тинаксита и токкоита, соответственно; Таблица 82 Приложения). Для 6- и 7-координированных М-многогранников расстояния $\langle \text{M-O} \rangle$ в среднем составляют: $\langle \text{M1-O} \rangle$ 1.99 (2), $\langle \text{M2-O} \rangle$ 2.494(3), $\langle \text{M3-O} \rangle$ 2.377(2)

и $\langle M4-O \rangle 2.321(3) \text{ \AA}$ для тинаксита и $\langle M1-O \rangle 2.19(4)$, $\langle M2-O \rangle 2.45(2)$, $\langle M3-O \rangle 2.37(1)$ и $\langle M4-O \rangle 2.37(1) \text{ \AA}$ для токкоита. Исходя из этих значений, позиция M1 занята небольшими и высокозарядными катионами, а положения M2, M3 и M4 заселены в основном большими по размеру и низкозарядными катионами. Анализ разностных карт Фурье и заселенностей позиций атомов показал позиционное разупорядочение в M1 со средними значениями содержания Ti $\approx 88\%$ и Fe $\approx 12\%$ в тинаксите (M1₍₁₎ и M1₍₂₎, соответственно в Таблице 82 Приложения) и Ca $\approx 88\%$ и Ti $\approx 12\%$ в токкоите (M1₍₁₎ и M1₍₂₎, соответственно в Таблице 82 Приложения). Кроме того, химическое разупорядочение затрагивает позицию M2 в тинаксите (в среднем ее заселенность: Na $\approx 91\%$ и Ca $\approx 9\%$). В обоих минералах позиции M3 и M4 практически полностью заняты ионами Ca (Таблица 81 Приложения). Наконец, расстояния $\langle Si-O \rangle$ и $\langle M-O \rangle$ в исследуемых образцах очень близки к расстояниям в образцах тинаксита и токкоита, описанным Рождественской и др. (1989, 1991) (Таблица 82 Приложения).

Вывод кристаллохимических формул тинаксита и токкоита является нетривиальной задачей из-за наличия нескольких полиэдрических катионных структурных позиций, в которые могут входить имеющиеся атомы химических элементов, в том числе ионы с переменной валентностью и координацией (Fe, Ti), а также элементы, входящие в структуру в незначительных количествах, и редкоземельные элементы. Для определения формул минералов была использована следующая процедура: (1) всё количество Ti было отнесено в позицию M1 на основании уточненной заселенности позиций атомов; (2) данные о Fe взяты на основании результатов Мёссбауэровской спектроскопии (Таблица 39; Lacalamita et al., 2017); (3) Na был отнесен к позиции M2, в которую также добавлялся Ca до полного её заполнения; и (4) оставшиеся атомы Ca, Mg, Mn, Fe и Dy были распределены между позициями M1, M3 и M4 до наиболее полной их заселенности. В Таблице 41 представлено распределение катионов по M-позициям в структурах тинаксита и токкоита в сравнении с данными из литературы. Для образца тинаксита (Tin-2), структурные данные которого представлены в данной работе, кристаллохимическая формула выглядит следующим образом: $K_{1.95}(Ti_{0.94}Mn_{0.04}Fe^{3+}_{0.01})(Na_{0.98}Ca_{0.02})(Ca_{0.96}Mg_{0.04})(Ca_{0.72}Fe^{2+}_{0.11}Mn_{0.08}Fe^{3+}_{0.02}Dy_{0.02})(O_{0.56}OH_{0.44})[Si_7O_{18}(OH)]$; для кристалла токкоита (Ток-2) – $K_{1.95}(Ca_{0.39}Ti_{0.22}Mg_{0.17}Fe^{2+}_{0.11}Fe^{3+}_{0.10})(Ca_{0.77}Na_{0.23})(Ca_{0.96}Fe^{2+}_{0.04})(Ca_{0.94}Mn_{0.06})(F_{0.72}O_{0.24}(OH)_{0.04})[Si_7O_{18}(OH)]$.

Большая химическая неоднородность токкоита приводит к различным локальным окружениям Fe по сравнению с тинакситом согласно Мёссбауэровскому спектру (Рисунок 57; Lacalamita et al, 2017). Атомы Ca в токкоите распределены по всем доступным октаэдрическим позициям (M1, M3, M4), тогда как в тинаксите атомы Ca занимают только октаэдры M3 и M4. Суммы валентных усилий ионных связей в структуре тинаксита являются удовлетворительными

для всех атомов Si и Ca в позиции M3 и для всех атомов кислорода. Низкая сумма валентных усилий в позиции K1 тинаксита (0.71 валентных единиц (в.е.)) обусловлена разупорядочением K1 по трем структурным положениям (Kaneva et al., 2011). Суммы валентных усилий для M1, M2 и M4 отличаются от ожидаемых по причине катионных замещений. Атомы Na в положении M2 (с 1.30 в.е.), по-видимому, замещаются атомами с более высоким зарядом. Наконец, отмечается, что кислород O18, окруженный атомами Si7, K10, K11, K12 и K2, получает от них 1.11 в.е., а 0.74 в.е. – от H.

Таблица 41. Распределение катионов по позициям M1, M2, M3, M4 в образцах тинаксита и токкоита из Мурунского массива и литературные данные (Рождественская и Никишова, 2002).

	Тинаксит			Рождественская и Никишова, 2002
	Tin-1	Данная работа	Tin-2	
M1	$Ti_{0.81}Fe^{2+}_{0.12}Mg_{0.05}Fe^{3+}_{0.02}Mn_{0.01}$		$Ti_{0.94}Mn_{0.04}Fe^{3+}_{0.01}$	$Ti_{0.95}Fe_{0.05}$
M2	$Na_{0.86}Ca_{0.14}$		$Na_{0.98}Ca_{0.02}$	Na
M3	$Ca_{0.97}Mg_{0.03}$		$Ca_{0.96}Mg_{0.04}$	$Ca_{0.95}Fe_{0.06}$
M4	$Ca_{0.92}Mn_{0.09}$		$Ca_{0.72}Fe^{2+}_{0.11}Mn_{0.08}Fe^{3+}_{0.02}Dy_{0.02}$	$Ca_{0.92}Mn_{0.11}Mg_{0.02}$
	Токкоит			Рождественская и Никишова, 2002
	Tok-1	Данная работа Tok-2	Tok-3	
M1	$Ca_{0.61}Ti_{0.17}Fe^{3+}_{0.09}Mg_{0.06}Fe^{2+}_{0.03}Mn_{0.01}$	$Ca_{0.55}Ti_{0.21}Fe^{3+}_{0.10}Mg_{0.07}Fe^{2+}_{0.04}$	$Ca_{0.39}Ti_{0.22}Mg_{0.17}Fe^{2+}_{0.11}Fe^{3+}_{0.10}$	$Ca_{0.87}Ti_{0.13}$
M2	$Ca_{0.83}Na_{0.17}$	$Ca_{0.78}Na_{0.22}$	$Ca_{0.77}Na_{0.22}$	$Ca_{0.85}Na_{0.15}$
M3	$Ca_{0.80}Mg_{0.10}Fe^{2+}_{0.10}$	$Ca_{0.80}Fe^{2+}_{0.11}Mg_{0.09}$	$Ca_{0.96}Fe^{2+}_{0.04}$	$Ca_{0.79}Fe_{0.16}Mg_{0.06}$
M4	$Ca_{0.96}Mn_{0.04}$	$Ca_{0.93}Mn_{0.06}$	$Ca_{0.94}Mn_{0.06}$	$Ca_{0.92}Mn_{0.08}$

Суммы валентных усилий в образцах токкоита в целом удовлетворительны для атомов кислорода. Аномалии касаются атома O18 и атома O20 с низкими значениями сумм валентных усилий вследствие замещения $O^{2-} \leftrightarrow OH^-, F^-$, а также атома O4 с повышенным значением, что указывает на то, что этот атом прочно удерживается окружающими катионами (т.е. катионами в позициях Si1, Si2 и M2). Сумма валентных усилий удовлетворительна для всех катионов, кроме катионов в M1 и K1. В частности, BVS в позиции M1 составляет ~3.3 валентных единицы (в.е.), что довольно близко к расчетной величине (3.19 в.е.) для токкоита в работе И.В. Рождественской и др. (1989). Эти значения выше ожидаемого идеального значения (2.00 в.е.) для полной заселенности этой позиции ионом Ca, что указывает на его замещение более высокозарядными катионами (т.е. Ti^{4+} , Fe^{3+}). Эти результаты говорят о топологическом контроле размера октаэдрической позиции M1. Величина расстояния $\langle M1(Ca, Ti) - O \rangle$ (2.18(1) – 2.19(2) Å) значительно ниже, чем $\langle M3 - O \rangle$ (2.366(8) – 2.368(8) Å) и $\langle M4 - O \rangle$ (2.367(8) – 2.369(7) Å), что типично для Ca-октаэдра. Низкое значение суммы валентных усилий для атомов в позиции K1

(0.60 в.е.), напротив, указывает на ее позиционное разупорядочение и на то, что атом слабо связан со структурой.

С помощью программы VESTA (версия 4.3.0; Momma & Izumi, 2011) были смоделированы порошковые рентгенограммы тинаксита и токкоита с использованием экспериментально полученных моделей кристаллической структуры. Данные порошковой рентгеновской дифракции для исследованных образцов представлены на Рисунке 65 и в Таблицах дополнительных материалов опубликованной нами статьи (Kaneva and Shendrik, 2022b). Положения пиков выражены в виде интервала d в Å. Интенсивность дана в относительных процентах. Отмечается, что рефлексы и их интенсивности, полученные экспериментально, согласуются с результатами моделирования порошковой дифрактограммы на основе структурных моделей, определенных с помощью монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Параметры элементарной ячейки, полученные для порошков тинаксита и токкоита, согласуются с данными, полученными для монокристаллов (Таблицы 39 и 40).

Проведен сравнительный анализ экспериментальных дифрактограмм с расчетными, и установлено, что образцы являются монофазными. База данных PDF-2 содержит несколько файлов с данными по дифракции тинаксита и токкоита, полученными экспериментально или рассчитанными с использованием опубликованных структурных данных. Все доступные дифрактограммы приведены в Таблицах дополнительных материалов опубликованной статьи (Kaneva and Shendrik, 2022b) для сравнения и в качестве помощи в индексации исследуемых образцов.

Первый файл дифрактограммы (PDF 00–018–1382, $\text{CrK}\alpha$ излучение) образца тинаксита был опубликован в статье Ю.Г. Рогова с соавторами (1965). Экспериментальная дифрактограмма образца тинаксита из Хибинского массива (PDF 00–054–0646) была получена О. Каримовой (ИГЕМ РАН, Москва, Россия, ICDD, 2002 г). Две другие дифрактограммы тинаксита (PDF 01–072–1823 и PDF 01–071–1758) были рассчитаны в 2004 г. с использованием POWD-12++ и данных уточнения кристаллической структуры, опубликованные в работах А.А. Петруниной с соавторами (1971) и Г. Биссерта (Bissert, 1980). В обеих ссылках исследовался тинаксит из Мурунского массива. Для токкоита в базе данных имеется два файла (см. Таблицу 39 и Таблицы в Дополнительных материалах опубликованной статьи (Kaneva and Shendrik, 2022b)), один из которых содержит расчетную порошковую дифрактограмму (PDF 01–079–1981) по данным монокристалльного рентгеноструктурного анализа, полученным Рождественской с соавторами (Rozhdestvenskaya et al., 1989). Второй, PDF 00–040–0517 (экспериментальные данные из статьи Лазебник и др. (1986)), не подходит для индицирования токкоита из-за несоответствия пространственной группы и двойного значения параметра b элементарной ячейки,

использованных для обработки дифракционной картины (см. Таблицу 39 и Таблицы дополнительных материалах опубликованной статьи (Kaneva and Shendrik, 2022b)).

Рассматривая особенности порошковых дифрактограмм тинаксита и токкоита, можно отметить несколько существенных деталей. Во-первых, максимальные пики с интенсивностью 100% на экспериментальных дифрактограммах тинаксита и токкоита не соответствует таковым на расчетных дифрактограммах ($d/n_{\text{эксп}} = 3.043$ и 3.117 \AA vs $d/n_{\text{расчетн}} = 10.223$ и 10.261 \AA для тинаксита и токкоита, соответственно). Интенсивность рефлексов на дифрактограммах исследуемых образцов, несомненно, усиливается наложением рефлексов, расположенных в интервале $3.12\text{--}3.02 \text{ \AA}$ (согласно расчетной дифрактограмме). Такие же результаты были получены ранее для тинакситов Мурунского (Рогов и др., 1965) и Хибинского массивов (PDF 00–054–0646, О. Каримова) и токкоита (Лазебник и др., 1986, PDF 00–040–0517) (Таблица 40 и Таблицы в дополнительных материалах опубликованной статьи (Kaneva and Shendrik, 2022a)). Во-вторых, для тинаксита и токкоита рефлексы с индексами $hk0$ и $h\bar{k}0$ сильнее по интенсивности, чем на рассчитанных дифрактограммах. В-третьих, в обоих образцах отмечается уменьшение интенсивности рефлексов с индексами $h0l$, $\bar{h}0l$ или $h0\bar{l}$ по сравнению с рассчитанными для них значениями. Наконец, несколько рефлексов с индексами типа $0k0$ также показывают завышенные значения интенсивности. Такое поведение рефлексов объясняется способностью кристаллов тинаксита расщепляться по спайности в двух направлениях: $[110]$ и $[010]$. Таким образом, возникает предпочтительная ориентация. Следует вновь отметить, что вдоль оси c кристаллической структуры вытянуты тетраэдрические гибридные цепочки и октаэдрические слои (Рисунок 64), что влияет на дифракционные особенности изучаемых минералов. Сравнивая между собой дифрактограммы тинаксита и токкоита (Рисунок 65), легко заметить, что некоторые рефлексы тинаксита смещены в сторону больших значений угла 2θ . Эти пики являются отражениями с индексами $hk0$ (Таблицы в дополнительных материалах опубликованной статьи (Kaneva and Shendrik, 2022a)). Сдвиг объясняется меньшими значениями параметров элементарной ячейки a и b тинаксита по сравнению с токкоитом (Таблицы 39 и 40).

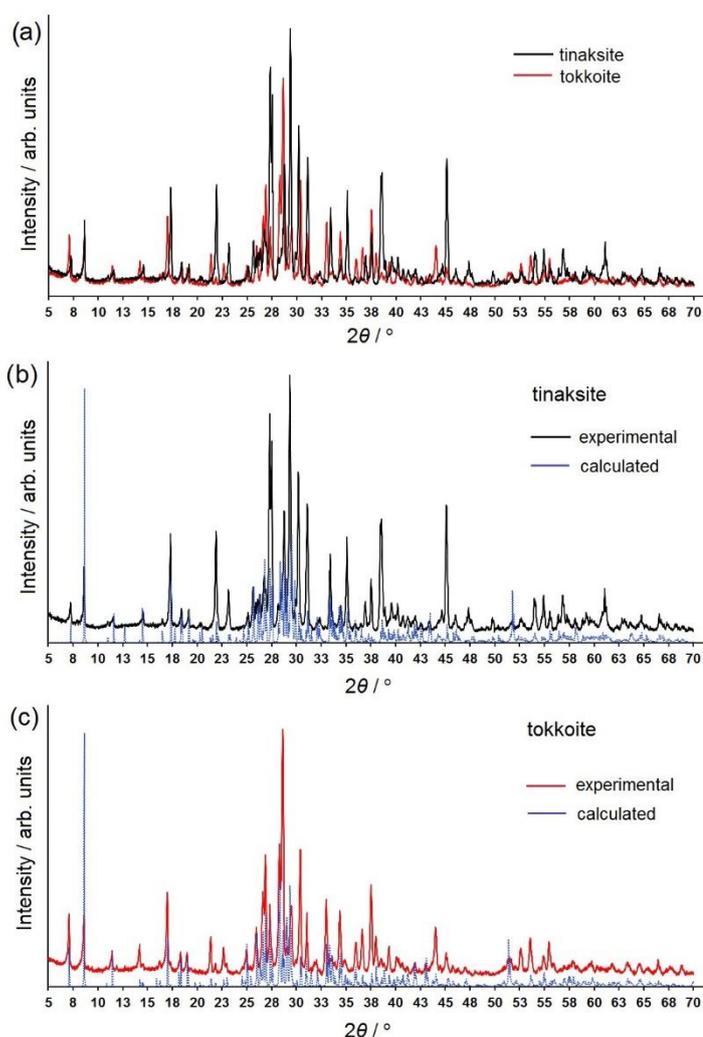


Рисунок 65. (а) Порошковые рентгеновские дифрактограммы тинаксита и токкоита; (б) экспериментальная и расчетная порошкограмма тинаксита; (в) экспериментальная и расчетная порошкограмма токкоита. Показан диапазон $5\text{--}70^\circ 2\theta$.

Данное исследование показало, что проведение экспериментов методом порошковой рентгенографии позволяет получить для тинаксита и токкоита хорошее разрешение рефлексов, определить достоверные значения параметров элементарной ячейки (сопоставимые с полученными методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа), и провести достоверную идентификацию чрезвычайно сходных по строению минералов. Возникающая предпочтительная ориентация частиц порошка, обусловленная характерной для этих минералов спайностью, не является критическим ограничением. Используя данные рентгеновской дифракции, представленные в работе, тинаксит и токкоит можно различить между собой без проведения химического исследования. Результаты спектроскопических исследований изоструктурных тинаксита и токкоита подчеркивают их различия и в оптических свойствах (Kaneva and Shendrik, 2022a; Шендрик и др., 2022). Больше всего на это указывают данные спектроскопии комбинационного рассеяния и ИК-спектроскопии, полученные для этих

минералов впервые. Таким образом, сочетание рентгеновских и спектроскопических методов исследования обеспечивает надежный способ выявления различий и особенностей материалов, имеющих сходную кристаллическую структуру и химический состав.

5.5. Основные выводы к Главе 5

1. В работе подробно изучены и сравнены кристаллохимические особенности образцов франкаменита из щелочных пород Мурунского массива сиреневато-серого и зелёного цвета. Химические составы исследуемых разноокрашенных образцов франкаменита различаются, а усредненные кристаллохимические формулы выглядят следующим образом: $K_{2.97}Ba_{0.01}Na_{2.74}Ca_{5.03}Mn_{0.08}Sr_{0.03}Fe_{0.01}[Si_{11.99}Al_{0.01}O_{30}](F_3(OH)) \cdot 0.64H_2O$ для исследуемых образцов сиреневато-серого и $K_{2.85}Na_{2.66}Ca_{4.94}Sr_{0.08}Mn_{0.05}Fe_{0.05}[Si_{12}O_{30}](F_{3.06}(OH)_{0.94}) \cdot 0.83H_2O$ – для зелёного франкаменита.

В кристаллической структуре франкаменита имеется восемь независимых октаэдрических катионных позиций (М), на основе детальных химических и структурных исследований в работе было предложено распределение катионов по каждой из них. Поры внутри каналов структуры франкаменита имеют более крупные размеры по сравнению с отверстиями каналов. В результате можно заключить, что минерал может содержать дополнительные (гостевые) атомы и атомные группы (сопоставимые по размерам, например, с атомами калия и молекулами воды), которые могут перемещаться внутри канала во время нагревания материала.

2. Представлены результаты исследования кристаллической структуры и химического состава мизерита из двух щелочных массивов (Мурунский и массив Дара-й-Пиоз). В частности, кристаллическая структура мизерита из Мурунского массива была уточнена впервые. Для исследования была применена комбинация методов, включающая электронно-зондовый микроанализ, монокристалльную дифракцию и ИК-спектроскопию. Химический анализ образцов показал, что мизерит из массива Дара-й-Пиоз содержит большее количество редкоземельных элементов, чем мурунский, а также содержит Y, отсутствующий в мурунском образце. Структурной особенностью изученных образцов является наличие разупорядочения, заключающегося в инверсии тетраэдров изолированных диортогрупп Si_2O_7 , влияющей на связывание между собой полиэдров Ca и изменение их координационного числа по сравнению с упорядоченной структурой. Степень разупорядочения варьирует от примерно 10 % в случае мизерита из месторождения Дара-й-Пиоза до примерно 40 % в случае мизерита из Муруна. В последнем также наблюдается двойникование, выражающееся во вращении домена на 180° вокруг оси c. Наконец, в анализируемых образцах отмечено, что в отличие от ранее

опубликованных данных молекула H_2O расположена только в единственной структурной позиции.

3. Для сравнительного кристаллохимического исследования агреллита из Мурунского массива и месторождения Дара-й-Пиоз в работе использовались методы рентгеновской дифракции, электронно-зондового микроанализа и инфракрасной спектроскопии в целях идентификации их структурных особенностей. Редкоземельные элементы и стронций присутствуют в структуре в очень малых количествах (≤ 0.04 формульные единицы), что является основанием, невозможности классифицировать Мурунский агреллит и минерал из массива Дара-й-Пиоз как один из ранее описанных подтипов: RE-агреллит (Gittins et al., 1976; Ghose and Wan, 1979) или Sr-агреллит (Рождественская и др., 1998; Рождественская и др., 1998; Конев и др., 1987). Данные, полученные с помощью метода монокристалльной рентгеновской дифракции, показывают, что структурные и химические характеристики исследуемых образцов схожи, но отличаются от таковых, описанных ранее с использованием образца Мурунского агреллита (Рождественская и др., 1998). Кристаллическая структура исследуемых в данной работе образцов соответствует модели, предложенной для RE-агреллита (Ghose and Wan, 1979). Спектры ИК поглощения образцов в области колебаний H_2O/OH различаются: в образце из Мурунского массива наблюдается сильная полоса поглощения, приписываемая молекуле H_2O , а в образце из Дара-й-Пиоза таких полос поглощения не обнаружено. Агреллит, имея двумерную систему каналов и характеризуясь наличием структурных полостей внутри трубчатого каркаса, однако, не считается микропористыми из-за узких апертур каналов. При этом система его каналов может содержать одиночные гостевые атомы, молекулы или радикалы, способные оказывать влияние на его физические свойства. При этом физические свойства исследуемого соединения также зависят в большей степени не от трубчатого SiO-анион-радикала, а от химического состава полиэдрических слоев, соединяющих эти трубки друг с другом.

4. Тинаксит и токкоит — непростые объекты для любых исследований, поскольку имеют формы кристаллов в виде радиально-лучистых агрегатов и тонких игл, что в силу особенностей строения этих внешне очень похожих минералов может накладывать ограничения на методы исследования. Кристаллохимические формулы тинаксита и токкоита различаются в основном составом структурных катионных позиций M1, M2 и анионной позиции O20. Исходя из идеальной формулы токкоита, $K_2Ca_4[Si_7O_{18}OH](OH,F)$, реакция замещения $2Ca^{2+}_{(M1+M2)} + (F, OH)_{(O20)} \leftrightarrow Ti^{4+}_{(M1)} + Na^{+}_{(M2)} + O^{2-}_{(O20)}$ приводит к идеальной формуле тинаксита ($K_2Ca_2NaTi[Si_7O_{18}OH]O$), как ранее упоминалось в работе И.В. Рождественской и Л.В. Никишовой (2002). Более того, сравнение геометрических параметров тинаксита и токкоита показывает существенное сходство между двумя структурами. Однако токкоит по сравнению с тинакситом имеет более высокие значения параметров элементарной ячейки (особенно

параметра b) и более сильное искажение полиэдра M1. Эти геометрические особенности указывают на локальное напряжение в структуре, в основном по отношению к позиции M1: в частности, замещение Ti на атомы Ca в позиции M1 подразумевает процесс расширения слоя полиэдров, что влияет на расстояния катион–катион и на угловые деформации полиэдров, приводя к увеличению параметров элементарной ячейки, в основном вдоль оси b . Также следует отметить, что вариации химического состава позиций M1 и O20 может приводить к сильным геометрическим искажениям, однако не вызывающим разрушения структуры. Следовательно, M1 и O20 играют важную роль как в кристаллохимии, так и, возможно, в установлении пределов растворимости между тинакситом и токкоитом. Сочетание спектроскопических методов и рентгеновской дифракции позволяет надежно различать тинаксит и токкоит без химического анализа, подчеркивая их отличия в оптических свойствах (прежде всего спектроскопии комбинационного рассеяния и ИК-спектроскопии) и обеспечивая глубокое понимание особенностей материалов с похожей структурой (Канева, 2020; Канева и др., 2019а, 2023а, 2023е).

Выводы, полученные в ходе исследований, представленных в Главах 3, 4 и 5 легли в основу второго и третьего защищаемых положений диссертации:

Изоструктурные минералы щелочных пород (такие как фторкарлтонит и карлтонит, тинаксит и токкоит, одинцовит и наккаалаакит и др.) не являются просто структурными аналогами, а представляют собой индивидуальные минеральные виды, обладающие как сходствами, так и уникальными особенностями, и могут быть идентифицированы, основываясь на их структурных и спектроскопических характеристиках.

Топология структур сложных K-Na-Ca-силикатов с кольцевым, слоистым и трубчатым анион-радикалом способствует проявлению цеолитных и катионообменных свойств, поскольку межслоевое пространство и полости в структурных каналах достаточно просторны для перемещения и обмена внутри них молекулами воды или «гостевыми» атомами.

Глава 6. Высокотемпературная кристаллохимия редких и акцессорных силикатов щелочных пород

Изучение кристаллохимии сложных силикатных минералов при повышенных температурах имеет ключевое значение для понимания их свойств и поведения в различных геологических условиях. Структурные изменения, происходящие в минералах под воздействием высоких температур, напрямую влияют на их оптические характеристики. Данные об этих трансформациях крайне важны для точного прогнозирования поведения силикатных материалов в высокотемпературных промышленных и технологических процессах, а также при моделировании геологических событий в земной коре и мантии. Таким образом, детальное изучение кристаллохимии и свойств сложных силикатных минералов в широком диапазоне температур является необходимым условием для развития фундаментальных знаний в области наук о Земле и материаловедения.

6.1. Высокотемпературная кристаллохимия агреллита и чаронита из Мурунского массива

В ИК-спектре образцов агреллита, кристаллохимические особенности которого описаны ранее в Главе 5.3 сильные широкие полосы в спектральной области $2800\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ (Рисунок 66) соответствуют симметричным и асимметричным валентным колебаниям молекулы H_2O . На Рисунке 66 показаны относительные интенсивности полос гидроксила и H_2O в образце, прогретом в интервале температур от 25 до $480\text{ }^\circ\text{C}$.

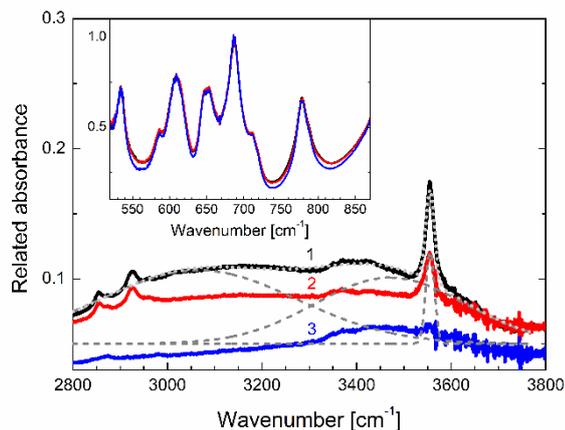


Рисунок 66. ИК-спектры поглощения исходного (черная кривая 1) и предварительно нагретого до $280\text{ }^\circ\text{C}$ (красная кривая 2) и $480\text{ }^\circ\text{C}$ (синяя кривая 3) образца агреллита. Штриховые серые кривые — Гауссова деконволюция исходного спектра поглощения агреллита в области $2800\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, серая пунктирная кривая — их сумма. На вставке показана область $520\text{--}870\text{ см}^{-1}$.

Экспериментально определено, что дегидратация образца агреллита из Мурунского массива в основном происходит в диапазоне температур от 200 до 380 °С (Kaneva et al., 2020a). Поглощение OH^- полностью исчезает лишь при 530°С. Довольно высокие температуры указывают на тесно связанные молекулы воды внутри кристаллического пространства, а не на поверхностную воду (абсорбированную). Возможные структурные положения локализации молекул воды в структуре агреллита подробно обсуждены в нашей статье: Kaneva et al., 2020a.

Чароит, $(\text{K}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mn})_{15-16}(\text{Ca}, \text{Na})_{32}[\text{Si}_{70}(\text{O}, \text{OH}_{180})(\text{OH}, \text{F})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, является уникальным высокоценным ювелирно-поделочным камнем, добываемом только в щелочных породах Мурунского массива. Минерал был впервые описан в 1978 г. (Рогова и др., 1978), а структура чароита решена лишь в 2009 г с помощью методов автоматической электронной дифракционной томографии (ADT) и прецессионной электронной дифракции (PED) (Rozhdestvenskaya et al., 2010), при этом были идентифицированы два политипа с различными параметрами элементарной ячейки (моноклинный «чароит-96» (Rozhdestvenskaya et al., 2010) и моноклинный, но с псевдоромбической ячейкой, «чароит-90» (Rozhdestvenskaya, 2011), а также другие частично упорядоченные и неупорядоченные политипы («чароит-2а» и «чароит-d»; Rozhdestvenskaya et al., 2011), встречающиеся крайне редко.

Кристаллическая структура чароита содержит три различных типа кремнекислородных анион-радикалов, прикрепленных к ленте из Ca- и Na-октаэдров, лежащих вдоль направления [001]. Образовавшиеся в структуре полости заняты катионами (K, Sr, Ba, Mn) и молекулами H_2O . Двойная цепочка состава $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$ относится к тому же типу, что и цепочка, обнаруженная в структуре ксонотлита (Мамедов и Белов, 1955). Трубочатая цепочка $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]^{12-}$ отличается от цепочек идентичной стехиометрии, обнаруженных в структурах франкаменита (Rozhdestvenskaya et al., 1996; Kaneva et al., 2023c) и мизерита (Рождественская и др., 2006; Kaneva et al., 2014). В чароите она образована тремя неразветвленными одиночными цепочками. Гибридная $[\text{Si}_{17}\text{O}_{43}]^{18-}$ -цепочка имеет сложное строение: она состоит из сконденсированных двух неразветвленных одиночных цепочек, одной разветвленной одиночной цепочки и одной разветвленной двойной цепочки тетраэдров. Три различных по типу цепочки в структуре чароита лежат в зеркальной плоскости и чередуются вдоль оси *a*. В структуре «чароита-96» смежные блоки, образованные тремя разными силикатными цепочками и уложенные вдоль оси *a*, сдвинуты со смещением на $\frac{1}{2}c$. Сдвиг задействует гибридную цепочку $[\text{Si}_{17}\text{O}_{43}]^{18-}$ и двойную ксонотлитовую цепочку $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$. В «чароите-90» соседние блоки укладываются без сдвигов (Rozhdestvenskaya, 2011).

Объектом проведенного нами исследования является коллекционный полированный с одной стороны образец, сложенный двумя «генерациями» чароита (Рисунок 67) (Канева и др., 2019c): «блоковый» (плотно сросшиеся и удлинёнными в одном направлении тончайшие

вытянутые волокна от светло-сиреневого с характерным шелковистым блеском до тёмно-фиолетового цвета) и «сланцевато-плойчатый» (сросшиеся в мелкие агрегаты игольчатые волокна от светло-сиреневого с шелковистым блеском до тёмно-фиолетового цвета) чароит по классификации Е.И. Воробьёва (2008).

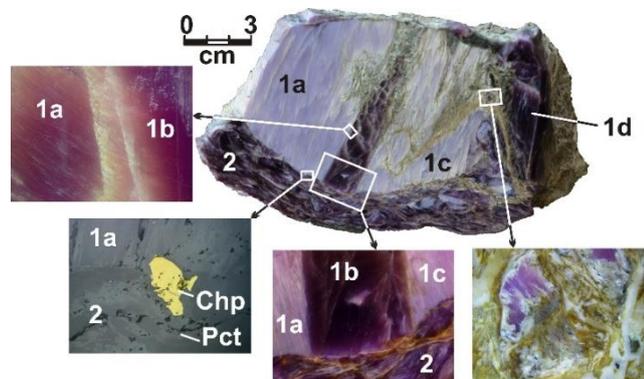


Рисунок 67. Полированная сторона образца (размер – 6.5×4×1 см) с двумя генерациями чароита: 1a, 1b, 1c, 1d – ранняя «блоковая» генерация с разной ориентацией волокон кристаллов чароита; 2 – «сланцево-плойчатая» генерация чароита. Pct – пектолит, Chp – халькопирит.

В связи с тем, что образец представляет декоративно-художественную и коммерческую ценность, проведение аналитических исследований образца затруднено. Для изучения обеих «генераций» было отобрано минимально необходимое количество материала, последовательно использовавшееся для всех видов анализа.

По результатам рентгенофлуоресцентного анализа порошковых образцов «блоковой» и «сланцевато-плойчатой» генераций чароита, соответственно, получены следующие содержания компонентов (мас. %) (Kaneva et al., 2020d): SiO₂ 59.21 и 58.68; Al₂O₃ 0.21 и 0.11; Na₂O 1.98 и 1.80; K₂O 7.51 и 7.66; CaO 21.08 и 21.61; MnO 0.19 и 0.20; BaO 2.03 и 1.96; Sr 0.81 и 0.79; Zr 0.01 и 0.01. Сумма компонентов является несколько заниженной по сравнению, например, с данными М.В. Марчук с соавторами (Marchuk et al., 2016) (~93 мас % vs 95-96 мас %), однако согласуются с данными И.В. Рождественской с коллегами (Rozhdestvenskaya et al., 2010) (~93 мас % vs 92 мас %). Потери при прокаливании (ППП) составляют 6.51 и 6.55% для «генераций» 1 и 2, соответственно (Kaneva et al., 2020d). В образцах отмечается более низкое относительно опубликованных И.В. Рождественской и др. (Rozhdestvenskaya et al., 2010) и М.В. Марчук и др. (Marchuk et al., 2016) содержания Na₂O и K₂O.

Согласно И.В. Рождественской и В.А. Дрицу (2013), монофазные образцы чароита можно встретить чрезвычайно редко. Помимо двух политипов, «чароит-90» и «чароит-96», в образцах после тщательного отбора остаются примесные фазы, усложняющие порошковую дифракционную картину. Так, в образцах были диагностированы апофиллит и пектолит, при этом в образце 2 отмечается большее их содержание. Для расчетов параметров элементарной

ячейки начальные значения и координаты атомов были взяты из работ И.В. Рождественской с соавторами (Rozhdestvenskaya et al., 2010; 2011) для «чароита-90» и «чароита-96». В результате уточнения параметры элементарной ячейки для "блоковой генерации" составили для «чароита-90»: $a = 32.05(1)$; $b = 19.67(1)$; $c = 7.16(1)$ Å, $\beta = 90.07(2)$ °; $V = 4514(2)$ Å³; для «чароита-96»: $a = 32.20(2)$; $b = 19.67(1)$; $c = 7.24(1)$ Å, $\beta = 94.87(4)$ °; $V = 4570(3)$ Å³. Для «сланцевато-плойчатой генерации» получены следующие параметры элементарной ячейки для «чароита-90»: $a = 32.08(2)$; $b = 19.68(1)$; $c = 7.16(1)$ Å, $\beta = 90.03(7)$ °; $V = 4523(4)$ Å³; для «чароита-96»: $a = 32.19(3)$; $b = 19.67(2)$; $c = 7.25(1)$ Å, $\beta = 94.97(5)$ °; $V = 4570(6)$ Å³. Рассчитанное приблизительное соотношение фаз «чароит-90» и «чароит-96» в «блоковом» и «сланцевато-плойчатом» чароитах составляет 75%/25% и 70%/30%, соответственно.

ИК-спектры поглощения таблетки KBr–чароит («генерации» 1 и 2) приведены на Рисунках 68 и 69. Группа пиков при 1116, 1100, 1084, 1056, 1015, 958, 935 см⁻¹ (Рисунок 68) относится к асимметричным валентным модам Si–O тетраэдров SiO₄, а острый пик в среднечастотном диапазоне 703–610 см⁻¹ можно отнести к деформационной моде Si–O–Si, а также к симметричным валентным колебаниям O–Si–O (Socrates, 2001). Пики при 570 и 787 см⁻¹ можно отнести к симметричным колебаниям Si–O и O–SiO соответственно (Gittins et al., 1976). Пик при 553 см⁻¹ может соответствовать валентным колебаниям Ca–O. Положение полос, наблюдаемых в диапазоне 1500–1400 см⁻¹, и отнесение полос приведены в Таблице 42. В таблице также приведены литературные данные ИК-спектроскопии для чароита. В образцах чароитов сильные широкие полосы в области спектров 3000–3700 см⁻¹ соответствуют симметричным и асимметричным валентным колебаниям молекул H₂O (Рисунок 69): это полосы с пиками при 3111, 3429 и 3597 см⁻¹. Острый пик при 3556 см⁻¹ можно отнести к валентным модам ионов OH группы. Две полосы в области 1631 и 1688 см⁻¹ связаны с деформационными колебаниями H₂O. Сравнение количества H₂O и OH в образцах может быть осуществлено по интенсивности полос OH и H₂O, связанных с симметричными модами растяжения Si–O или Ca–O. В целом, в положении и конфигурации полос в области частот H₂O- и OH-колебаний обоих образцов отмечается полная аналогия, однако присутствуют небольшие различия в их интенсивностях. Полученный результат указывает на повышенное содержание воды и OH-групп в чароите, относящемся ко второй, «сланцевато-плойчатой генерации».

На Рисунке 70 приведены кривые термической дегидратации «сланцево-плойчатой» генерации образца чароита для полос при 3111, 3429, 3556, 3597, 1688 и 1631 см⁻¹ (Таблица 42). На рисунке представлены относительные интенсивности полос гидроксила и H₂O в образцах, прокаленных в интервале температур от 25 до 750 °C с интервалом 50 °C. На схеме хорошо видно, что есть три группы линий. Поглощение OH⁻ (полоса при 3556 см⁻¹) полностью исчезает при 400 °C. Для полос 3111 и 1688 см⁻¹, относящихся к валентным и деформационным колебаниям H₂O

соответственно, дегидратация в основном происходит в интервале температур от 200 до 450-500 °С. Поглощение другой группы полос, относящихся к колебаниям молекулы H₂O (3429 см⁻¹ – валентная и 1631 см⁻¹ – деформационная моды), падает до нуля при 650 °С. Наконец, для полосы 3597 см⁻¹ дегидратация полностью реализуется после нагревания свыше 750 °С.

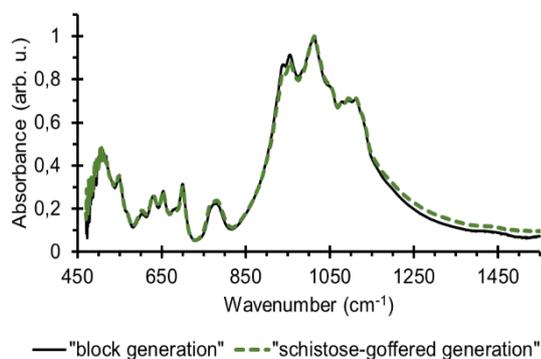


Рисунок 68. Относительное поглощение «блоковой» (черная линия) и «сланцево-плайчатой» (зеленая штриховая линия) генераций исследуемого чаройта (область спектров поглощения 450–1550 см⁻¹).

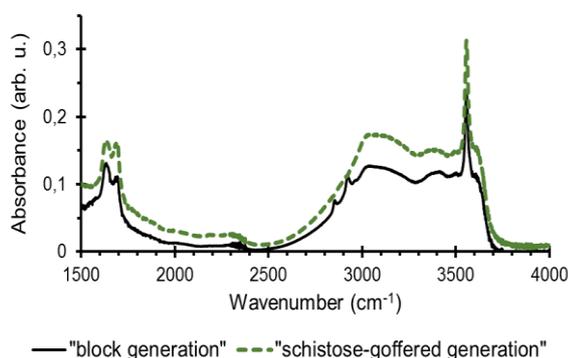


Рисунок 69. Относительное поглощение «блоковой» (черная линия) и «сланцево-плойчатой» (зеленая штриховая линия) генераций исследуемого чаройта в области спектра 1500–1400 см⁻¹.

Таблица 42. Положение полос (см⁻¹), приписываемых H₂O и OH в ИК-спектрах исследованных образцов чаройта и литературные данные.

Данная работа	Lacalamita, 2018	Рогова и др., 1978	Отнесение линий
1688, 1631	1667, 1595	1650, 1620, 1590	Деформационные колебания H ₂ O
3111, 3429, 3597	3453, 3385, 3285, 3150	3610, 3550, 3500, 3410	Валентные колебания H ₂ O
3556	3530		Валентные колебания OH

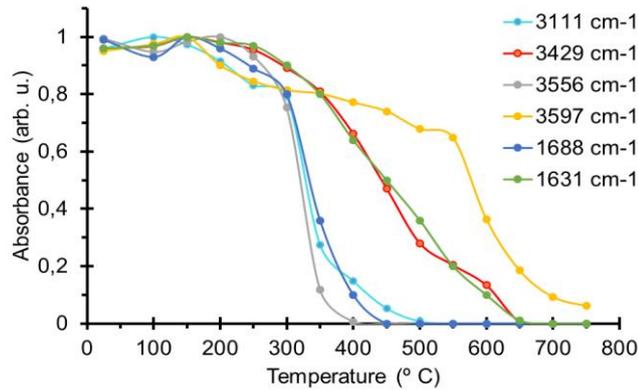


Рисунок 70. Кривые термодегидратации для линий при 3111, 3429, 3556, 3597, 1688 и 1631 cm^{-1} ИК спектра «сланцевато-плойчатой» генерации исследуемого образца чароита.

Таким образом, в структуре чароита присутствуют три положения воды, имеющие разную температуру выхода. Этот факт подтверждает результаты расчета соотношения «чароит-90» : «чароит-96» и свидетельствует о преобладании в образце политипа «чароит-90». Он содержит три позиции H_2O (Rozhdestvenskaya et al., 2010), в то время как «чароит-96» имеет только одну позицию H_2O в модели кристаллической структуры (Rozhdestvenskaya et al., 2011). Исследуя процесс дегидратации более обогащенной водой генерации, необходимо обратить внимание на изменение параметров элементарной ячейки. С помощью программы TOPAS (Bruker, 2008) рассчитаны объемы элементарных ячеек политипов «чароит-90» и «чароит-96» в «сланцевато-плойчатом» образце после прогрева при 500 и 750 $^{\circ}\text{C}$. Зависимость объема элементарной ячейки от температуры представлена на Рисунке 71. Отчетливо видно, что объем элементарной ячейки значительно уменьшился при 500 $^{\circ}\text{C}$, что соответствует выходу из структуры молекул H_2O и OH -групп. Затем при нагреве до 750 $^{\circ}\text{C}$ объем элементарной ячейки перестает сильно изменяться. Однако, по данным ИК-спектроскопии, H_2O второго типа удаляется из кристаллической структуры без явного влияния на параметры ее элементарной ячейки в интервале температур от 500 до 750 $^{\circ}\text{C}$ (около 650 $^{\circ}\text{C}$, см. Рисунок 70).

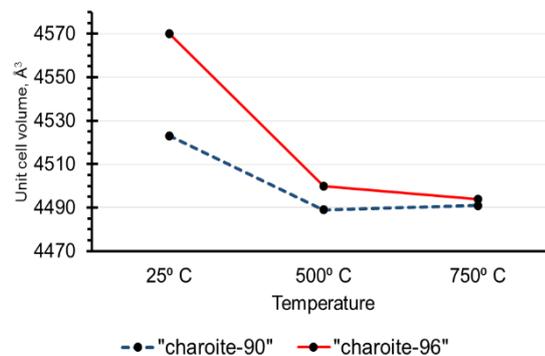


Рисунок 71. Зависимость изменения объема элементарной ячейки от температуры для политипов «чароит-90» и «чароит-96» «сланцевато-плойчатой» генерации.

Соотношение «чароит-90» : «чароит-96» после нагревания не меняется. Это означает, что одна модификация чароита не переходит в другую. Обе генерации чароита исследуемого образца сходны по химическому составу и особенностям кристаллического строения, однако, как следует из полученных данных, процессы формирования ранней генерации («блоковой») происходили с низкой скоростью изменения температурного градиента. Это привело к кристаллизации длинных параллельно-столбчатых волокон, образующих блоковые агрегаты чароита. Остаточная минералообразующая среда, по-видимому, содержала большее количество водного флюида и примесей. Это привело к кристаллизации поздней генерации - «сланцевато-плойчатого» чароита.

6.2. Высокотемпературная кристаллохимия согдианита из массива Дара-й-Пиоз

Термоупругое поведение порошка Fe-обгащенного согдианита было изучено методом высокотемпературной дифракции рентгеновских лучей *in situ* в диапазоне 30–750 °С. Параметры элементарной ячейки, уточненные на основе данных порошковой дифракции с использованием метода Ритвельда в пространственной группе $P6/mcc$ (#192), составляют: $a = 10.144(7)$ Å, $c = 14.339(9)$ Å и $V = 1277.9(8)$ Å³. После сбора данных при комнатной температуре измерения проводились *in situ* на том же порошке, нанесенном на подложку PtRh, при следующих параметрах: дискретный шаг при нагревании – 50 °С до 750 °С, дискретный шаг при охлаждении – 100 °С в диапазоне 700–100 °С и при комнатной температуре. Скорость нагрева и охлаждения составляла 50°С/мин, а время уравнивания – 1 мин.

Рентгенофазовый анализ согдианита в исследованном интервале температур (30–750 °С) не выявил каких-либо признаков фазового перехода, и все дифрактограммы были успешно проиндексированы в пространственной группе $P6/mcc$ (Kaneva et al., 2024a). Зависимость параметров элементарной ячейки от температуры представлена на Рисунках 72а и 72b, а изменение объема элементарной ячейки показано на Рисунке 72с. Установлено, что характер теплового расширения согдианита является анизотропным. В интервале температур 30–50 °С минерал проявляет положительное расширение во всех направлениях (Рисунки 72 и 73) (коэффициенты теплового расширения $\alpha_a = \alpha_b : \alpha_c = 6.04 \times 10^{-6} : 1.10 \times 10^{-5}$ при 50 °С, Таблица 83 Приложения), а сжатие перпендикулярно оси c можно наблюдать при 100–200 °С (Рисунки 72b и 73b). Коэффициенты теплового расширения равны $\alpha_a = \alpha_b : \alpha_c = -4.32 \times 10^{-6} : 1.23 \times 10^{-5}$ при 150 °С (Таблица 83 Приложения). В интервале температур 250–450 °С согдианит подвергается расширению в плоскости $(a-b)$ наряду с увеличением объема элементарной ячейки (Рисунки 72b, 72с и 73). Коэффициенты термического расширения равны $\alpha_a = \alpha_b : \alpha_c = 4.21 \times 10^{-6} : 2.40 \times 10^{-6}$ при 250 °С и $9.32 \times 10^{-6} : -1.32 \times 10^{-6}$ при 400 °С. Начиная с 450 °С минерал демонстрирует значительное отрицательное тепловое расширение в той же плоскости (Рисунки 72а и 73),

которое снова становится положительным после 650 °С (Рисунки 72а и 73). Коэффициенты теплового расширения равны $\alpha_a = \alpha_b : \alpha_c = -1.18 \times 10^{-5} : 2.67 \times 10^{-5}$ при 600 °С и $2.15 \times 10^{-5} : 2.42 \times 10^{-5}$ при 750 °С. Что касается направления, параллельного оси c (Рисунок 6), то расширение прекращается после 250 °С, а сжатие происходит до диапазона температур 400–450 °С (Таблица 83 Приложения). В дальнейшем расширение возобновляется с положительной тенденцией.

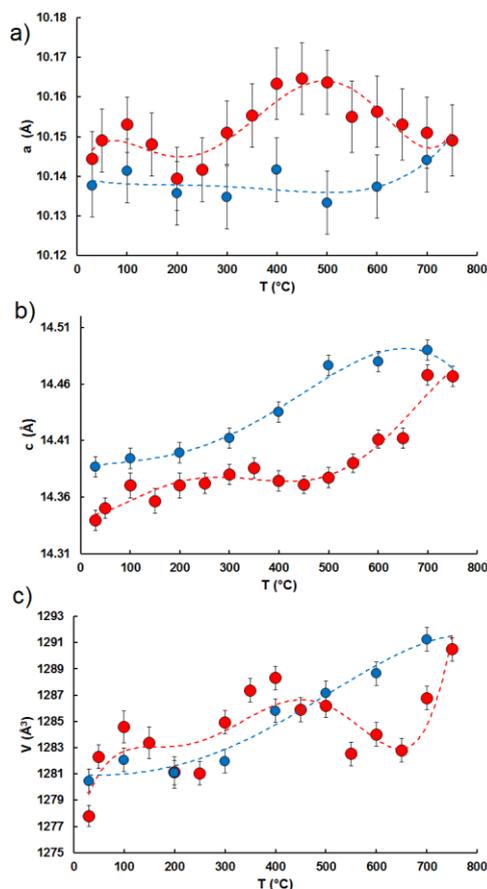


Рисунок 72. Параметры (a, b) и объем (c) элементарной ячейки исследуемого согдианита в зависимости от температуры. Символы: красные круги – нагревание, синие круги – охлаждение. Показаны расчетные стандартные отклонения.

При сравнении полученных результатов с ранее опубликованными данными (Park et al., 2007; Röska et al., 2018) отмечается, что существенное различие заключается в значениях температурного барьера для начала и окончания процессов теплового расширения и сжатия в разных направлениях кристаллической структуры. В работах С.-Х. Парка и Б. Рёски с коллегами (Park et al., 2007; Röska et al., 2018) тепловое расширение структуры происходит нелинейно с положительными коэффициентами объемного теплового расширения элементарной ячейки при повышении температуры. Параметр a элементарной ячейки несколько уменьшается в интервале температур от 27 до 150 °С, а затем увеличивается до 1000 и 850 °С (Park et al., 2007; Röska et al., 2018, соответственно). В нашем эксперименте уменьшение значения a происходит при более высоких температурах – от 50 до 250 °С (Рисунок 72а). Выявлено уменьшение объема в

диапазоне 400–650 °С, чего не наблюдается в экспериментах С.-Х. Парка и Б. Рёски с коллегами (Park et al., 2007; Röska et al., 2018). Также, в нашем эксперименте происходит постепенное увеличение значения c -параметра до температуры 350 °С с последующей паузой в диапазоне 350–450 °С. Затем происходит дальнейшее увеличение, сравнимое с тенденцией роста значений c -параметра в статьях С.-Х. Парка и Б. Рёски с соавторами (Park et al., 2007; Röska et al., 2018).

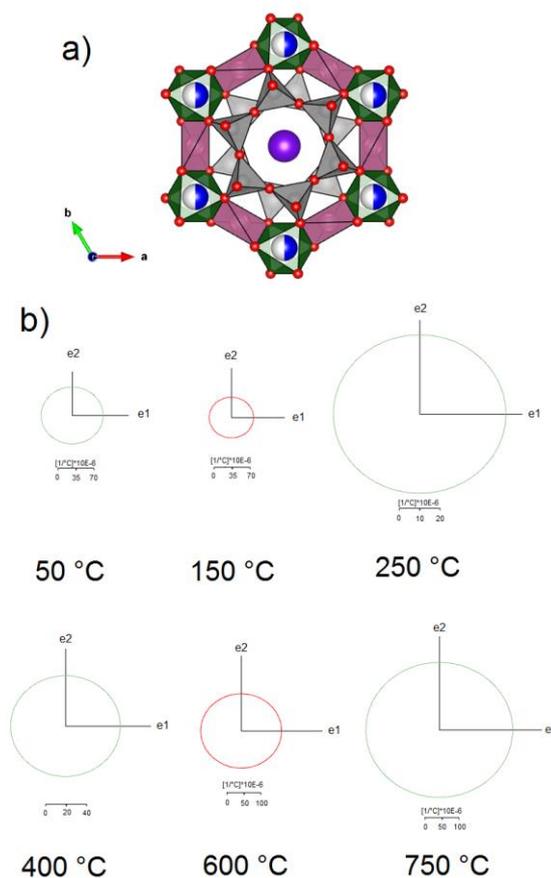


Рисунок 73. Кристаллическая структура исследуемого согдианита в проекции вдоль оси c (a) и графическое изображение тензоров термического расширения согдианита при заданных температурах в сечении $e1 - e2$, перпендикулярном оси c (b). Зеленый и красный цвета обозначают направления положительного и отрицательного расширения соответственно.

Обозначение атомов идентично Рисунку 19.

Наблюдаемое термоупругое поведение порошкообразного образца исследуемого соединения можно объяснить наличием предполагаемого механизма диффузии ионов Li^+ и Na^+ в кристаллической структуре, как это предполагается в работах С.-Х. Парка и Б. Рёски с коллегами (Park et al., 2007; Röska et al., 2018; Park et al., 2023).

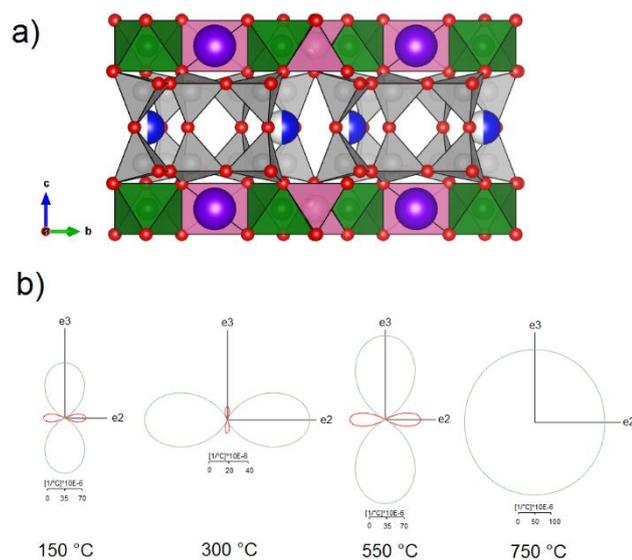


Рисунок 74. Кристаллическая структура исследуемого согдианита в проекции вдоль оси a (a) и графическое изображение тензоров термического расширения согдианита при заданных температурах в сечении $e_2 - e_3$, перпендикулярном оси a (b). Зеленый и красный цвета обозначают направления положительного и отрицательного расширения соответственно.

Обозначение атомов идентично Рисунку 19.

Охлаждение образца (от 750 °C до комнатной температуры) происходит относительно постепенно, что приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки и общему уменьшению объема (Рисунок 72, синие кривые), без каких-либо существенных изменений наблюдаемых тенденций.

6.3. Высокотемпературная кристаллохимия боросиликатов стиллуэлита-(Ce) и ридмерджнерита из массива Дара-й-Пиоз

Боросиликат стиллуэллит-(Ce), $CeBSiO_5$, был впервые описан в провинции Квинсленд, Австралия, (McAndrew and Scott, 1955) и назван в честь австралийского минералога и исследователя Антарктики Фрэнка Лесли Стиллиуэлла. В 1987 году был добавлен суффикс -(Ce) для соответствия правилу А. Левинсона для соединений с преобладанием в составе одного редкоземельного элемента над другими (Levinson, 1966), в случае стиллуэллита – церия. Результаты анализа стиллуэллита-(Ce) из массива Дара-й-Пиоз, Таджикистан, и из Инаглинского массива, Якутия, Россия, полученные В.Д. Дусматовым и др. (1963), и образцов из Лангесундфиорда, Норвегия, опубликованные Х. Ньюманом (Neumann et al., 1966), подтвердили более ранние результаты исследований. Кристаллическая структура стиллуэллита-(Ce) была определена А.А. Воронковым и Ю.А. Пятенко (Voronkov and Pyatenko, 1967). В 1974 году

стиллуэллит-(Ce) был обнаружен на Сыннырском массиве, Северное Прибайкалье (Хомяков и Проценко, 1974). Позднее находка стиллуэллита-(Ce) в выбросах на западной стороне вулкана Вико, недалеко от Ветраллы, к северу от Рима, в 1993 г. позволила П. Бёрнсу с коллегами (Burns et al., 1993) более детально охарактеризовать структуру и химический состав минерала. Согласно литературным данным (Burns et al., 1993; Krzhizhanovskaya et al., 2023) при нагревании выше 400 °С стиллуэллит-(Ce) претерпевает фазовый переход $P3_1 \leftrightarrow P3_2$, а при температуре выше 950 °С минерал разлагается.

Ридмерджнерит (NaBSi_3O_8) – редкий каркасный боросиликат, который относится к группе полевых шпатов, при этом данная разновидность намного менее распространена и образуется в ходе позднемагматических или гидротермальных процессов (Henderson, 2021). Минерал был впервые найден в округе Дюшен, штат Юта, США, и назван в честь специалистов Геологической службы США (USGS) Фрэнка С. Рида и Джона Л. Мерджнера (Milton et al., 1955). Описание кристаллической структуры, а также физических и химических особенностей ридмерджнерита было представлено в работах Дж. Кларка и Д. Эпплмана (Clark and Appleman, 1960), Ч. Милтона и др. (Milton et al., 1960) и Д. Эпплмана и Дж. Кларка (Appleman and Clark, 1965). В 1967 году была зарегистрирована находка ридмерджнерита на массиве Дара-й-Пиоз, Таджикистан (Дусматов и др., 1967); в 1991 году минерал был описан на горе Аллуайв в Ловозёрском массиве (Хомяков и Рогачев, 1991; Grew et al., 1993). Недавно ридмерджнерит был обнаружен в значительных количествах в позднепалеозойских отложениях щелочных озер в Джунгарской впадине на северо-западе Китая (Zhu et al., 2017; Zhang et al., 2018). М. Кимата (Kimata, 1977), проанализировав данные, полученные с синтезированного порошкового образца ридмерджнерита, выделил существование полиморфных модификаций: «высокого» ридмерджнерита с упорядоченным распределением позиций Si и B в структуре и «низкого», отличающегося разупорядочением заселенностей. Судя по условиям синтеза, степень упорядочения B/Si, по-видимому, возрастает с увеличением продолжительности синтеза, а избыток натрия играет одну из ключевых ролей в кинетике превращения «высокого» состояния в состояние «низкого» ридмерджнерита. Предполагается, что температура перехода из одной модификации в другую находится в диапазоне температур от 500 до 700 °С (Kimata, 1977), по данным М. Флита (Fleet, 1992) – 500–550 °С при 0.1 ГПа, согласно исследованиям Б. Вандера с соавторами (Wunder et al., 2013) он происходит при 750 °С и 1.0–1.5 ГПа. Тем не менее, природный ридмерджнерит при нагревании до 730 °С не испытывает фазовых превращений, а при температурах выше указанной начинает разлагаться с образованием кварца, при этом плавление минерала происходит при 918 °С (Деркачева и др., 2017).

Стиллуэллит-(Ce) и ридмерджнерит, используемые для данного исследования, были взяты из пород щелочного массива Дара-й-Пиоз (Таджикистан). В результате химического

исследования (Таблица 43) определены следующие средние содержания компонентов (рассчитанные по 12–15 точкам, мас.%): SiO₂ 22.8(2), La₂O₃ 20.9(2), Ce₂O₃ 33.4(2), Pr₂O₃ 2.3(1), Nd₂O₃ 6.8(2), Sm₂O₃ 0.6(2), B₂O₃ 13.1(7), сумма 99.9 для стиллуэллита-(Ce) и SiO₂ 74.6(9) Na₂O 10.4(4), B₂O₃ 14.6(4), сумма 99.6 для ридмерджнерита (остальные компоненты расположены ниже предела обнаружения). При пересчёте результатов химического исследования на O = 5 и 8 формульных единиц для стиллуэллита-(Ce) и ридмерджнерита, соответственно, формулы изучаемых минералов будут иметь вид: (Ce_{0.53}La_{0.34}Nd_{0.11}Pr_{0.03}Sm_{0.01})B_{0.98}Si_{0.99}O₅ и Na_{0.82}B_{1.02}Si_{3.02}O₈.

Таблица 43. Химический состав (мас. %) и атомные доли (а.ф.е.) исследуемых образцов стиллуэллита-(Ce) и ридмерджнерита.

Оксиды	Стиллуэллит-(Ce)			Ридмерджнерит		а.ф.е.	Стиллуэллит-(Ce)			Ридмерджнерит	
	1	2	3	1	2		1	2	3	1	2
B ₂ O ₃	13.8(8)	12.6(8)	13.2(7)	14.6(5)	14.8(6)	B	1.03	0.96	0.99	1.02	1.04
Na ₂ O	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	10.4(3)	10.6(4)	Na	–	–	–	0.82	0.83
Al ₂ O ₃	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.02(2)	0.02(2)	Al	–	–	–	–	–
SiO ₂	22.5(4)	23.0(2)	22.8(1)	74.6(4)	74.2(7)	Si	0.97	1.01	0.99	3.03	3.01
Ce ₂ O ₃	32.7(4)	33.3(2)	34.3(2)	n.d.	n.d.	Ce	0.52	0.53	0.55	–	–
La ₂ O ₃	22.0(4)	22.0(2)	17.6(1)	n.d.	n.d.	La	0.35	0.36	0.28	–	–
Pr ₂ O ₃	2.1(2)	2.2(2)	2.6(1)	n.d.	n.d.	Pr	0.03	0.03	0.04	–	–
Nd ₂ O ₃	6.0(3)	6.3(1)	8.8(1)	n.d.	n.d.	Nd	0.10	0.10	0.14	–	–
Sm ₂ O ₃	0.5(2)	0.4(3)	0.9(1)	n.d.	n.d.	Sm	0.01	0.01	0.01	–	–
Сумма	99.6	99.8	100.2	99.62	99.62						

Условия проведения анализа: TESCAN MIRA 3 (EDS), ускоряющее напряжение – 20 кВ, ток пучка – 1 нА и JEOL JXA-8230 WDS, ускоряющее напряжение – 15 кВ, ток пучка – 5 нА, диаметр пучка ~ 10 мкм, времени счета импульсов – 40 с, используемые стандарты: F-флогопит (Si, Al, K, Mg), диоксид (Ca), альбит (Na), Mn-гранатовый родонит (Mn), пироп (Fe).

Данные порошковой рентгеновской дифракции были получены в диапазоне дифракционных углов 2θ от 3 до 90 °. Уточнение параметров элементарной ячейки образцов методом Ритвельда имели относительно низкие R-факторы (3–7%). Данные, полученные при обработке дифрактограмм, представлены в Таблице 44. Данные высокотемпературной порошковой дифракции рентгеновских лучей исследуемых образцов были получены на воздухе с применением следующих условий эксперимента: дифрактограммы были сняты в диапазоне между 10° и 60° 2θ с размером шага 2θ – 0.02° и временем экспозиции 1 с на шаг, температурный шаг скорости ступенчатого нагрева и охлаждения составлял 50 °C/мин с дискретными ступенями – 50 °C до 750 °C и временем уравнивания – 1 мин. Зависимость параметров элементарной ячейки от температуры была аппроксимирована полиномами пятой степени.

Таблица 44. Кристаллографические и физические данные, полученные для порошковых образцов стиллуэллита-(Ce) и ридмерджерита в результате рентгенодифракционного исследования.

	Стиллуэллит-(Ce)	Ридмерджерит
Симметрия, пространственная группа	Тригональная, $P3_1$	Триклинная, $C-1$
$a, b, c, \text{Å}$	6.847(3), 6.847(3), 6.699(3)	7.838(3), 12.369(3), 6.805(3)
$\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$	90, 90, 120	93.303(4), 116.350(4), 92.065(3)
$V, \text{Å}^3$	272.00(7)	588.74(8)
$D_x, \text{г/см}^3$	4.744(4)	2.776(5)
$R_{wp}, \%$	3.85	4.02

Кристаллическая структура стиллуэллита-(Ce) содержит спиралеобразные цепочки тетраэдров (BO_4), соединенные общими вершинами. Эти цепочки обрамлены тетраэдрами (SiO_4), имеющими две общие вершины с соседними тетраэдрами (BO_4) (Рисунок 75). Крупные ионы редкоземельных элементов, координированные девятью атомами кислорода, связываются в полиэдрические цепочки. Стиллуэллит-(Ce) имеет тригональную симметрию, пространственная группа – $P3_1$. Исследования, проведенные М.Г. Кржижановской с соавторами (Krzhizhanovskaya et al., 2023), показали, что в температурном диапазоне от -180 до 400 °C положение одного из атомов кислорода в тетраэдре BO_4 кристаллической структуры стиллуэллита-(Ce) расщеплено на две подпозиции, каждая из которых заполнена на 50%. В области температур примерно от 400 до 480 °C наблюдается промежуточное состояние, когда структура стиллуэллита-(Ce) сжимается в плоскости (001), перпендикулярной винтовой оси. При более высоких температурах позиции кислорода тетраэдра BO_4 упорядочиваются. Данное промежуточное состояние и отрицательный характер теплового расширения в плоскости (001) в природном стиллуэллите-(Ce) (Krzhizhanovskaya et al., 2023) и структурах стиллуэллитового типа (например, синтетических соединениях LaBSiO_5 , LaBGeO_5 и PrBGeO_5 (Belokoneva et al, 1996, 1997, 1998)) связываются с полиморфным фазовым переходом из пространственной группы $P3_1$ в $P3_12$. Механизм разупорядочения-упорядочения в природном стиллуэллите-(Ce) имеет обратимый характер при охлаждении (Krzhizhanovskaya et al., 2023). Соотношение значений параметров a/c является чувствительной характеристикой фазового перехода в структуре стиллуэллитового типа (Belokoneva et al, 1996, 1997, 1998). Температурный диапазон, в котором происходит фазовый переход ($400-450$ °C), чётко определяется по Рисунку 76, подтверждая значения температур, полученные в работе М.Г. Кржижановской и др. (Krzhizhanovskaya et al., 2023). Постепенно увеличивающееся до 400 °C значение параметра a при 450 °C резко снижается на 0.07%, тогда как величина параметра c возрастает на 0.13% (Таблица 84 Приложения). Обратный полиморфный фазовый переход из пространственной группы $P3_12$ в $P3_1$ происходит при охлаждении в интервале температур $450-350$ °C (Рисунок 77). При этом параметр a , значение

которого уменьшилось на 0.46% при охлаждении в диапазоне от 750 до 450 °С, начинает увеличиваться, в то время как тренд снижения значения параметра c остаётся неизменным (Таблица 85 Приложения).

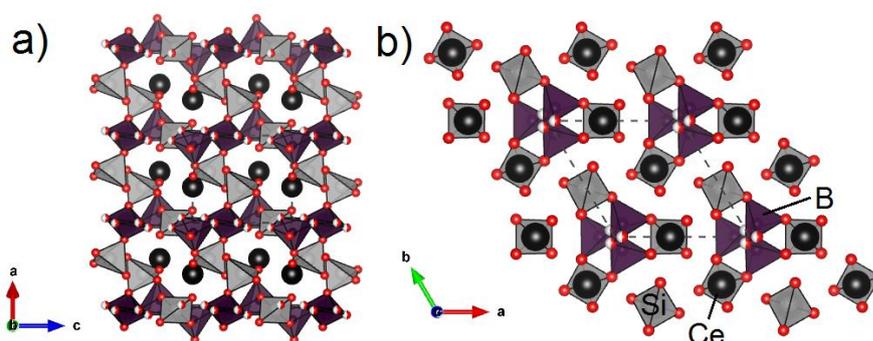


Рисунок 75. Кристаллическая структура стиллуэллита-(Ce) (Burns et al., 1993) в проекции вдоль оси b (a) и c (b). Атомы Ce – сферы чёрного цвета, атомы O – красного. Тетраэдры Si и B окрашены в серый и тёмно-лиловый цвета соответственно. Частично белая окраска сфер указывает на частично вакантные позиции. Показана элементарная ячейка.

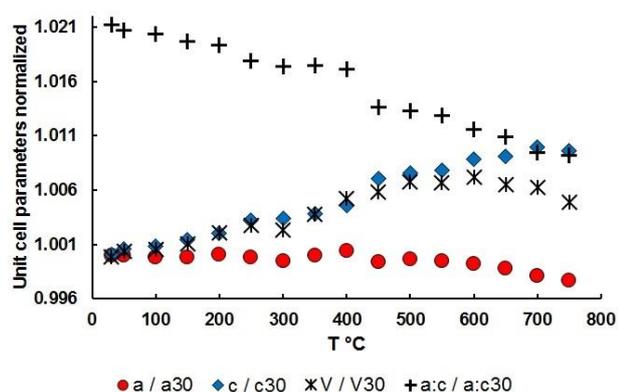


Рисунок 76. Нормализованные (по отношению к измеренным при 30 °С) параметры элементарной ячейки, объем и соотношение значений параметров a/c для исследуемого стиллуэллита-(Ce) в зависимости от температуры. Показаны данные при нагревании.

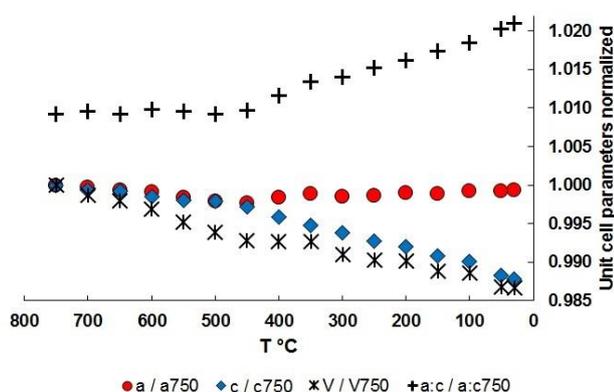


Рисунок 77. Нормализованные (по отношению к измеренным при 750 °С) параметры элементарной ячейки, объем и соотношение значений параметров a/c для исследуемого стиллуэллита-(Ce) в зависимости от температуры. Показаны данные при охлаждении.

В результате эксперимента по нагреванию и последующему охлаждению образца стиллуэллита-(Ce) параметры элементарной ячейки не возвращаются к исходным значениям: параметры a и c уменьшаются на 0.29 и 0.27%, соответственно, а объём элементарной ячейки после эксперимента составляет 99.15% от исходного значения. Некоторые различия в термическом поведении исследуемого нами образца стиллуэллита-(Ce) по сравнению с результатами, представленными в работе М.Г. Кржижановской с коллегами (Krzhizhanovskaya et al., 2023), проявляются при нагревании выше 600 °С. При 700 °С и 750 °С в исследуемом стиллуэллите-(Ce) наблюдается изотропное сжатие в направлениях, перпендикулярных оси c (Рисунок 78), тогда как в работе М.Г. Кржижановской и соавторов (Krzhizhanovskaya et al., 2023) сообщается о расширении вдоль оси c . Согласно данным М.Г. Кржижановской и др. (Krzhizhanovskaya et al., 2023) деформация структуры в этом направлении простирается бесконечных цепочек (параллельно оси винтовой оси) всегда положительна, при этом между 600 и 750 °С наблюдается слабо выраженная область отрицательного теплового расширения в перпендикулярном направлении. В нашем эксперименте указанное температурное сжатие начинается при температуре около 400–450 °С, усиливается при 550 °С и продолжается до 750 °С, при этом процесс расширения вдоль c постепенно ослабевает (Рисунок 78).

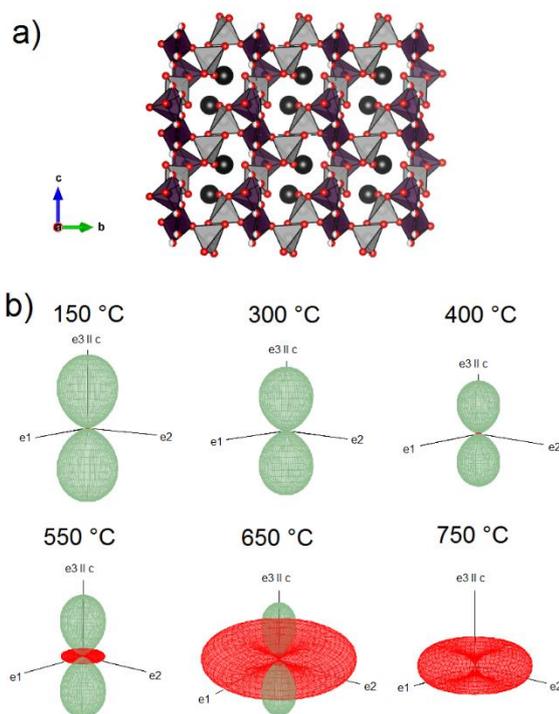


Рисунок 78. Кристаллическая структура стиллуэллита-(Ce) (Burns et al., 1993) в проекции вдоль оси a (a) и ориентировка фигуры тензоров термического расширения/сжатия относительно этой проекции (b).

При повышении температуры выше 400 °С М.Г. Кржижановская и др. (Krzhizhanovskaya et al., 2023) наблюдали значительное замедление термического расширения REE-полиэдра, что было объяснено частичным окислением церия – основного редкоземельного элемента в химическом составе стиллуэллита-(Ce). Также М.Г. Кржижановская и др. (Krzhizhanovskaya et al., 2024) показали, что температура перехода от разупорядоченного состояния к упорядочению в структурах стиллуэллитового типа с составом LnBSiO_5 значительно повышается с уменьшением размера лантаноида от ~150 °С для LaBSiO_5 до ~910 °С для NdBSiO_5 . В исследовании М.Г. Кржижановской с соавторами (Krzhizhanovskaya et al., 2023) также подчеркивается, что упорядоченная фаза однозначно обладает неполярной симметрией $P3_12$, в то время как для неупорядоченной фазы существует неопределенность: обе пространственные группы, $P3_1$ и $P3_12$ одинаково возможны. Отрицательное объемное расширение при высокой температуре, вероятно, связано со структурной перестройкой «порядок-беспорядок» и, предположительно, с процессом частичного окисления церия. Так в работе М.Г. Кржижановской с соавторами (Krzhizhanovskaya et al., 2018) уже высказывалось предположение, что фазовый переход в слоистом боросиликате состава $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ (синтетический аналог окаямалита), происходящий при 550 °С, не является чисто сдвиговым, а связан с температурным В–Si разупорядочением в тетраэдрических позициях.

Ридмерджерит, NaBSi_3O_8 , изоструктурен альбиту, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, и имеет триклинную симметрию (пространственная группа $C\bar{1}$). Трёхмерный тетраэдрический каркас структуры минерала образован четверными кольцами тетраэдров, упорядоченно заселенных Si и В (Appleman and Clark, 1965; Mason, 1980; Fleet, 1992). В полостях каркаса локализируются атомы натрия (Рисунок 79).

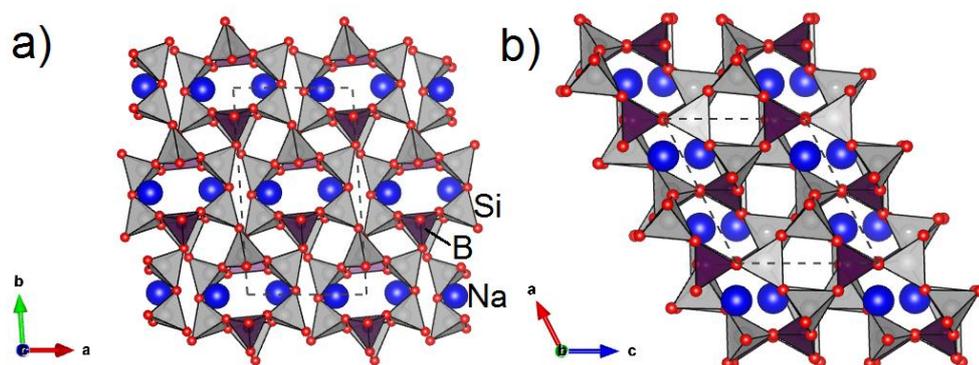


Рисунок 79. Кристаллическая структура ридмерджерита (Fleet, 1992) в проекции вдоль оси c (a) и b (b). Атомы Na – сферы синего цвета, атомы O – красного. Тетраэдры Si и В окрашены в серый и тёмно-лиловый цвета соответственно. Показана элементарная ячейка.

Е.С. Деркачева и др. (2017) сообщили, что с повышением температуры параметры a , b и c элементарной ячейки ридмерджнерита увеличиваются незначительно, тогда как углы α , β и γ уменьшаются. Полученные нами результаты (Таблица 86 Приложения, Рисунок 80) подтверждают эти выводы, при этом следует отметить, что наименьшие изменения с повышением температуры испытывает параметр c , тогда как наибольшее увеличение значения демонстрирует параметр a (Рисунок 81). Углы α , β и γ уменьшаются на 0.27, 0.23 и 0.35%, соответственно (Рисунок 82), что соответствует изменениям в диапазоне 0.26–0.32 °. Термическое расширение ридмерджнерита имеет выражено анизотропный характер: наибольшее изменение наблюдается для компонента деформации α_{11} (Деркачева и др, 2017). Коэффициенты теплового расширения, полученные для нашего образца, приведены в Таблице 87 Приложения. Объем элементарной ячейки при нагревании до 750 °С увеличивается на 1.8% (Таблица 86 Приложения, Рисунок 81), а при охлаждении до температуры 30 °С значение V возвращается к исходному (Рисунок 83, 84).

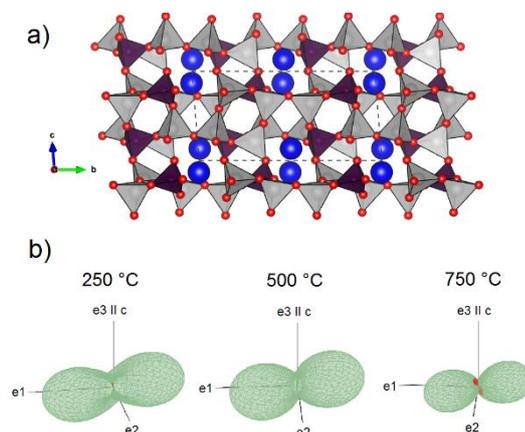


Рисунок 80. Кристаллическая структура ридмерджнерита (Fleet, 1992) в проекции вдоль оси a (а) и ориентировка фигуры тензоров термического расширения/сжатия относительно этой проекции (б).

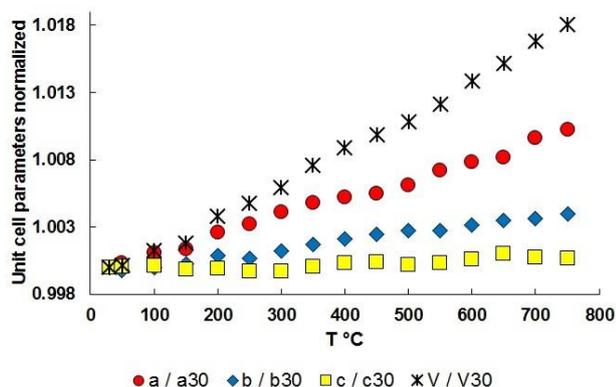


Рисунок 81. Нормализованные (по отношению к измеренным при 30 °С) параметры элементарной ячейки и объем для изученного ридмерджнерита в зависимости от температуры. Показаны данные при нагревании.

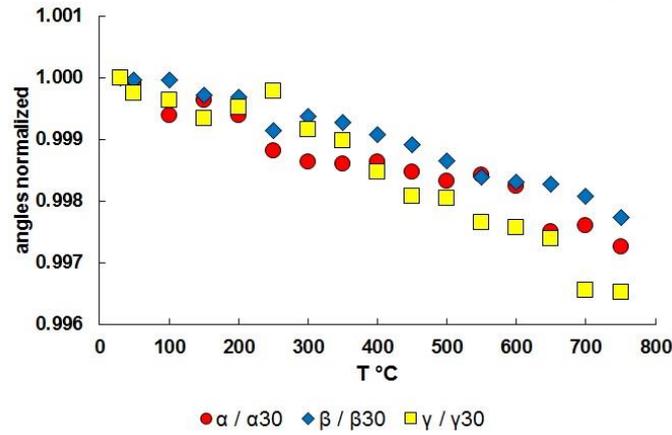


Рисунок 82. Нормализованные (по отношению к измеренным при 30 °С) углы элементарной ячейки для изученного ридмерджнерита в зависимости от температуры. Показаны данные при нагревании.

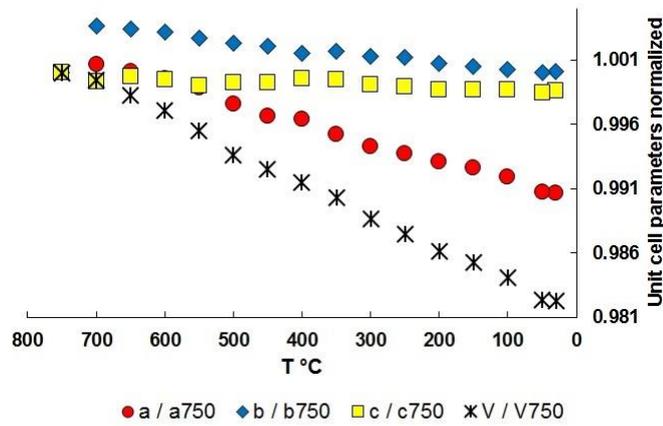


Рисунок 83. Нормализованные (по отношению к измеренным при 750 °С) параметры элементарной ячейки и объем для изученного ридмерджнерита в зависимости от температуры. Показаны данные при охлаждении.

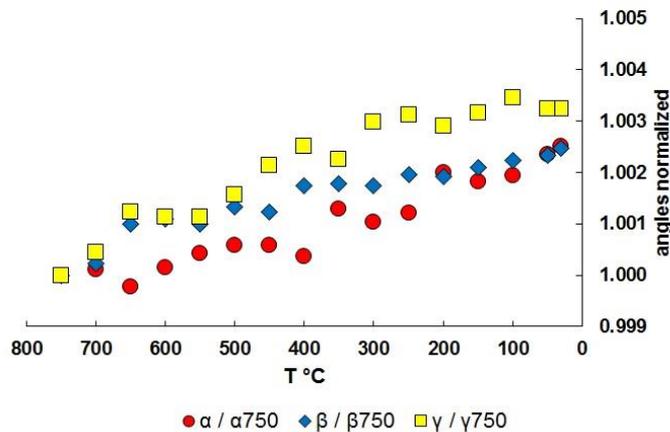


Рисунок 84. Нормализованные (по отношению к измеренным при 750 °С) углы элементарной ячейки для изученного ридмерджнерита в зависимости от температуры. Показаны данные при охлаждении.

Замещение тетраэдрически координированных катионов оказывает влияние на сжимаемость структуры полевых шпатов. Т. Хэквелл и Р. Энджел (Hackwell and Angel, 1992) провели изучение изменений параметров ячейки с использованием метода рентгеновской дифракции на порошковых образцах альбита, ридмерджнерита, анортита и данбурита, выявив, что аналог с В-катионом имеет меньшую сжимаемость по сравнению со структурой, содержащей Al-катион. Значения углов $\langle T-O-T \rangle$ в альбите и ридмерджнерите показали сходство. Следовательно, различия в сжимаемости можно объяснить различиями в силе связывания В–О–Si по сравнению с Al–O–Si, поскольку окружение (ионами натрия) в обеих структурах идентично. Факт, что изменения объема можно связать с изменениями отдельных Т–О–Т углов, при сохранении постоянным среднего межатомного значения, подтверждает заключение В. Баура (Baur 1992, 1995)) и Баура и соавторами (Baur et al, 1996)) о том, что полевые шпаты являются неколлапсирующими каркасными структурами. В исследовании Р. Даунса с соавторами (Downs et al., 1994, 1996, 1999) рассматривалось влияние М-катиона на связи Т–О–Т и состав Т-катиона через анализ механизмов сжатия ридмерджнерита ($NaBSi_3O_8$) по сравнению с низким альбитом ($NaAlSi_3O_8$) и микроклином ($KAlSi_3O_8$) при высоком давлении. В целом, результаты показывают, что искажение углов Т–О–Т определяет сжатие этих структур, при этом налагаемые на искажение ограничения сильно зависят от химического состава тетраэдрических катионов и их связи с внекаркасными катионами. Механизм сжатия структуры ридмерджнерита аналогичен сжатию «низкого» альбита, в котором изгиб угла Т–О–Т приводит к деформации Na-содержащих зигзагообразных каналов (Downs et al., 1999). Однако при значительных различиях в ионных радиусах тетраэдрических катионов могут быть обнаружены более низкие значения углов Т–О–Т (Gatta, 2010). В случае низкого альбита и микроклина было установлено, что внекаркасные катионы и отличия в их окружении и связывании влияют на механизмы сжатия (Downs et al., 1999). Таким образом, в структурах полевошпатового типа тетраэдрические катионы могут существенно влиять на модуль сжимаемости, тогда как внекаркасные катионы определяют механизмы сжатия. Относительная нечувствительность анизотропии деформаций, вызванных изменением объема, к искажениям тетраэдров также подразумевает, что каркасные модели структур с неискаженными тетраэдрами могут быть использованы для прогнозирования анизотропии, при условии сохранения параметров искажения тетраэдров (Angel et al., 2013). Если такая модель не точно отражает наблюдаемую анизотропию реальных структур, это сразу указывает на значительное изменение искажения тетраэдров каркаса (Angel et al., 2013).

Таким образом, результаты исследования термоупругого поведения порошковых образцов ридмерджнерита и стиллуэллита-(Се) из щелочных пород массива Дара-й-Пиоз (Таджикистан) были подробно охарактеризованы (Канева и др., 2024b) и сопоставлены с ранее опубликованными данными. В результате высокотемпературных *in situ* экспериментов были

определены коэффициенты тензоров теплового расширения (α_{ij}) для исследуемых образцов минералов в зависимости от температуры. Установлено, что обе фазы – ридмерджнерит и стиллуэллит-(Ce) – имеют относительно низкие значения параметров теплового расширения по сравнению с общими данными по полевым шпатам и боросиликатам, представленными в литературе. Специфика описанного нами высокотемпературного поведения основывается на уникальных особенностях химического состава изученных соединений (в частности, состава каркасных и внекаркасных катионных позиций) и их кристаллических структур. Ридмерджнерит и стиллуэллит-(Ce) содержат уникальные компоненты, такие как редкоземельные элементы и редкие металлы, а кристаллические структуры боросиликатов сами по себе являются уникальными, так как формируют сложные трехмерные сетки, в которых Si- и B- полиэдры соединены между собой. Эти структуры отличаются высокой химической и термической стабильностью. Полученные результаты предоставляют дополнительные сведения для более глубокого понимания термического поведения ридмерджнерита и стиллуэллита-(Ce) в условиях высоких температур и могут быть значимы для применения этих материалов в различных сферах, включая электронику и разработку новых термохимически стабильных материалов.

6.4. Высокотемпературная кристаллохимия слоистого силиката федорита из Мурунского массива

Степень гидратации щелочных катионов в межслоевом пространстве слоистых силикатных фаз может сильно влиять на химические и физические свойства этих материалов, особенно при повышенных температурах. Процесс дегидратации федорита в этом отношении ранее не исследовался.

Кристалл федорита Gav-33 был использован для эксперимента по *in situ* монокристалльной рентгеновской дифракции при высокой температуре. Измерения проводились на воздухе в диапазоне температур от 25 до 600 °С. Было зарегистрировано семь наборов дифракционных данных; каждая съемка данных длилась около 11 часов. Перед началом нового эксперимента кристалл уравнивался около 30 минут. Все модели структуры были уточнены в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ (Таблица 88 Приложения). Положения атомов и параметры атомных смещений уточнялись, исходя из координат атомов модели образца Gav-43. При комнатной температуре уточнялись заселенности всех катионов и молекул H₂O, тогда как, начиная со 100 °С, уточнялись заселенности только молекул H₂O.

Параметры элементарной ячейки и объем ячейки образца федорита Gav-33 при комнатной температуре ($a = 9.6458(2)$, $b = 9.6521(2)$, $c = 12.6206(4)$ Å, $\alpha = 102.458(2)$, $\beta = 96.2250(10)$, $\gamma = 119.902(1)^\circ$, $V = 961.69(5)$ Å³, Таблица 89 Приложения) почти идентичны данным для образцов

Gav-43, Yak-5, Irk-53 и литературным данным (Mitchell and Burns, 2001). Координаты атомов, заселенности позиций и средние расстояния связей при 25 °С представлены в Таблицах 90 и 91 Приложения соответственно по сравнению с данными, полученными при 400 °С. В процессе уточнения кристаллической структуры образца Gav-33 также были обнаружены укороченные расстояния K1–O20w, Na6–O21w, Na7–O24w, Na8–O22w, Na8–O23w (2.041(4), 1.42(3), 1.50(2), 0.445(8), 2.01(3) Å соответственно), указывающие на смешанную и/или частичную заселенность соответствующих катионов/анионов. Короткие расстояния между молекулами H₂O (1.41–1.87 Å) указывают на статистическое распределение атомов по позициям. В образцах Gav-43, Yak-5, Irk-53 межслоевые позиции, занятые натрием, заселены калием, подвержены разупорядочению и координируют от одной до пяти молекул H₂O.

Тепловое расширение кристаллической структуры федорита происходит при повышении температуры от комнатной до 600 °С без изменения симметрии и с изменением объема элементарной ячейки, сопровождающимся расширением вдоль осей *a* и *b*, а также уменьшением размера ячейки по оси *c* (Рисунок 83, Таблица 88 Приложения). С увеличением температуры до 300 °С минерал постепенно дегидратируется (Lacalamita et al., 2021); в этом диапазоне федорит теряет большую часть молекул H₂O, что подтверждается тенденцией изменения заселенности позиций O20w и O24w (Таблицы 89 и 91 Приложения). В частности, значение заселенности позиции O22w, находящейся очень близко к межслоевому катиону Na8 при комнатной температуре, указывает на то, что соответствующая молекула H₂O покидает структуру при 100 °С. Молекулы O21w, O23w и O24w, расположенные в плоскости *ab* вокруг позиции O20w, смещаются в сторону последней позиции, которая в итоге является единственной заполненной при $T \geq 400$ °С (Таблицы 89 и 91 Приложения). На Рисунке 84 показано, что средний атомный номер позиций кислорода молекул H₂O постепенно уменьшается с увеличением температуры, в то время как электронная плотность в позиции O20w возрастает при $T > 300$ °С в результате миграции молекул H₂O из позиций O21w, O23w и O24w в позицию O20w. При 400 °С также наблюдалось снижение эффективного координационного числа (параметр ECoN) катионов Na, координирующих молекулы H₂O (Таблица 90 Приложения).

Процесс дегидратации происходит в диапазоне от комнатной температуры до 400 °С и приводит к искажению шестичленных тетраэдрических кольцевых структур, состоящих из направленных вниз тетраэдров, что подтверждается укорочением внутренних расстояний диагоналей кольца (O8–O17 и O7–O15). Катионы в позиции Na5/K1 смещаются в направлении оси *c*, удаляясь от позиции O20w и приближаясь к атомам F, что сопровождается значительным удлинением расстояния Na/K–O20w, и что балансируется укорочением расстояния Na/K–F (Таблицы 90 и 92 Приложения). Напротив, катионы в межслоевых позициях Na6, Na7 и Na8, существенно перемещаются в плоскости *ab*, при этом их *z*-координаты почти не меняются в

процессе нагревания (Таблицы 89 и 91 Приложения). В частности, расстояние между ними и позицией O20w постепенно увеличивается (Рисунок 85). Кроме того, катион в позиции Na6 удаляется от атома O10 и приближается к O14; катион в позиции Na7 удаляется от O16 и O17 и приближается к O11 и O13; катион в позиции Na8 перемещается от атомов O7 и O15 к атомам O16, O18 и O19 (Рисунок 85). Это также приводит к укорочению расстояний между эквивалентными катионами Na.

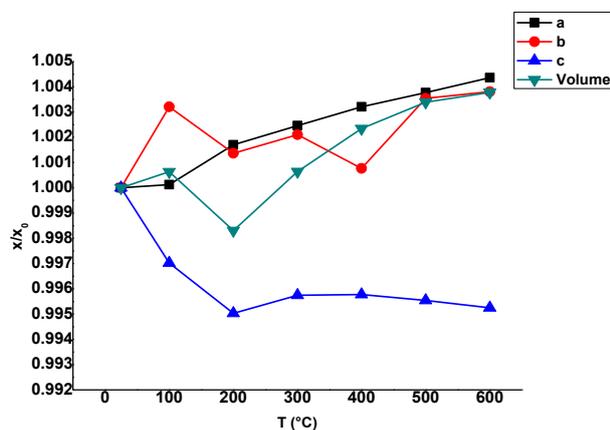


Рисунок 83. Нормализованные параметры и объем элементарной ячейки исследуемого образца федорита Gav-33 в зависимости от температуры. a_0 , b_0 , c_0 и V_0 – параметры ячейки и объем при комнатной температуре соответственно. Размер символов больше, чем соответствующие значения погрешности.

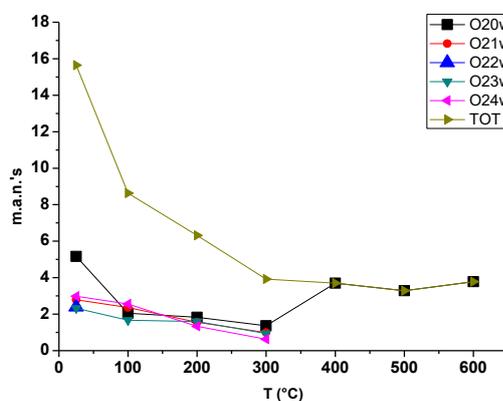


Рисунок 84. Средние атомные номера позиций кислорода молекул H₂O в зависимости от температуры.

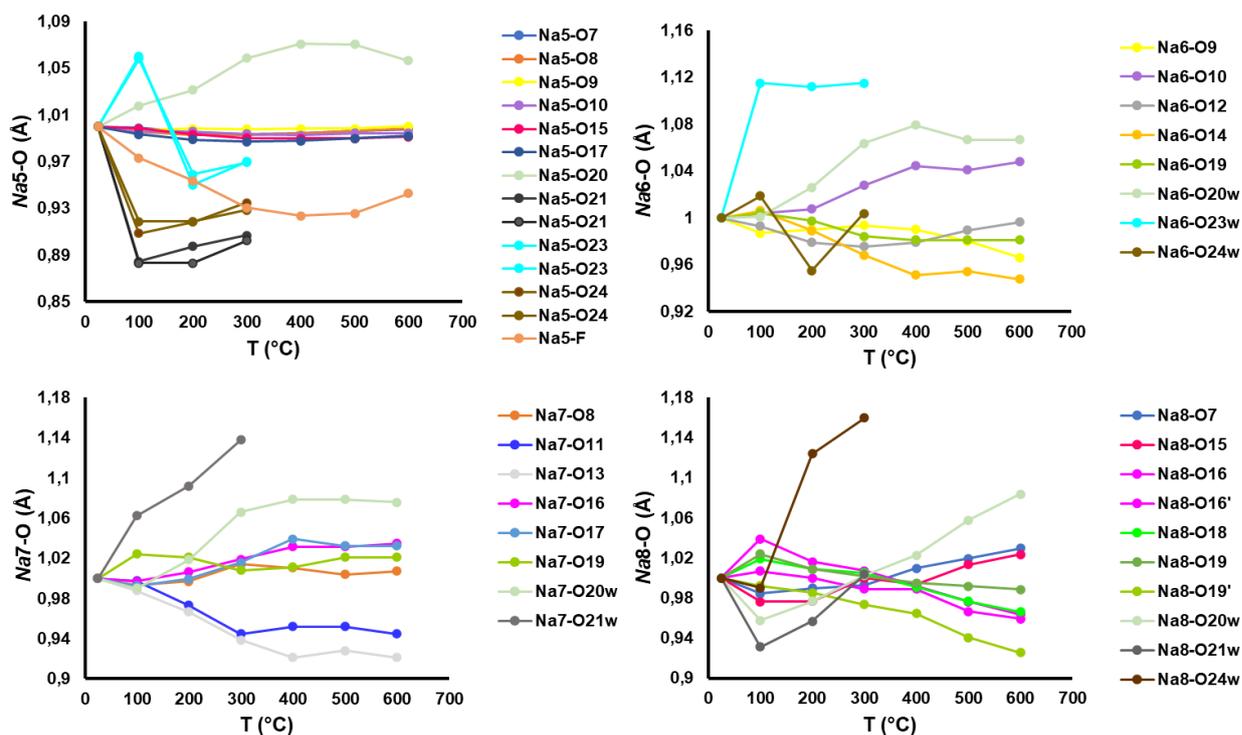


Рисунок 85. Нормализованные расстояния между межслоевыми катионами Na и позициями анионов O в зависимости от температуры.

Наконец, уточнение кристаллической структуры частично дегидратированного федорита (от 400 до 600 °C) показывает, что процесс нагревания не вызывает значительных геометрических изменений тетраэдрических и октаэдрических слоев, так как для средних расстояний и геометрических параметров тетраэдров и октаэдров получены достаточно близкие значения (Таблицы 89 и 91 Приложения).

Регистрация ИК-спектров при разных температурах проводилась *ex situ* в диапазоне 25–700 °C с шагом 50 °C. На Рисунке 86 представлены инфракрасные спектры образца федорита Gav-33, отжигаемого при различных температурах (от 25 до 700 °C). Группа пиков, наблюдаемых при 1119, 1030, 790, 618 см^{-1} , может быть отнесена к асимметричным и симметричным валентным колебаниям Si–O в тетраэдрах SiO_4 . Пик при 618 см^{-1} в изученном образце незначительно сдвинут по сравнению с тем же пиком в образцах Gav-43 и Irk-53 (615 см^{-1}). Энергия валентных колебаний SiO_4 при 615 см^{-1} незначительно увеличена в образце с более высокой концентрацией H_2O . Интенсивности асимметричных и симметричных валентных колебаний H–O–H в диапазоне 3000–3700 см^{-1} (на вставке Рисунка 86) и деформационные при 1627 см^{-1} снижаются в процессе отжига. Это указывает на потерю образцом федорита молекул H_2O . Также пик при 790 см^{-1} в исходном образце смещается до 796 см^{-1} в образце, отжигаемом при 700 °C, когда образец федорита практически теряет все молекулы H_2O . Это может быть связано с изменением углов Si–O–Si в шестичленных тетраэдрических кольцевых структурных единицах в процессе отжига.

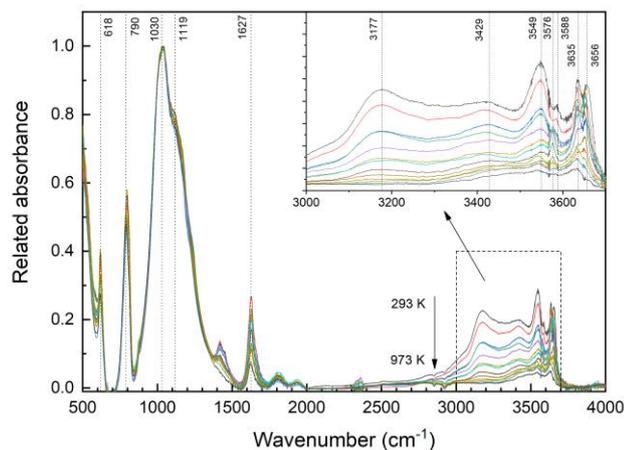


Рисунок 86. Инфракрасные спектры поглощения образца федорита Gав-33, отжигаемого при различных температурах. На вставке представлен диапазон O–H-колебаний.

В диапазоне $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, связанного с валентными колебаниями молекул H_2O , наблюдается сложная форма спектра (Рисунок 86). Шесть пиков при 3177 , 3429 , 3549 , 3588 , 3635 и 3656 см^{-1} четко отслеживаются в образце при комнатной температуре. На основе их поведения в процессе нагревания можно выделить три группы пиков (Рисунки 86 и 87). Группа 1 включает пики при 3588 и 3656 см^{-1} . Интенсивность этих пиков уменьшается с увеличением температуры, становится незначительной при температурах выше 327 °C (Рисунок 87). Группа 2 включает пики при 3177 , 3429 , 3549 и 3635 см^{-1} . Их интенсивность постепенно снижается при отжиге и становится незначительной при температурах выше 627 °C (Рисунок 87). Группа 3 включает пики при 3576 и 3650 см^{-1} . Они начинают наблюдаться при повышенной температуре и достигают максимальной интенсивности при 350 °C (Рисунок 87). Отжиг при более высоких температурах приводит к снижению их интенсивности. Пики, относящиеся к Группам 1 и 3, скорее всего, могут быть связаны с OH-анионами в различных положениях или с валентными колебаниями O–H (водородные связи средней силы). Полосы Группы 2 могут быть связаны с молекулами H_2O с сильной водородной связью. Быстрое уменьшение интенсивности, наблюдаемое для Группы 1, соответствует снижению среднего атомного номера кислорода воды в диапазоне до $\sim 300\text{ °C}$ (Рисунок 84). Изменение интенсивности Группы 3, скорее всего, описывает миграцию молекул H_2O при $T \geq 100\text{ °C}$. Наконец, постепенное снижение интенсивности полосы Группы 2 хорошо отражает эволюцию процесса дегидратации, влияющей на федорит до $T \sim 600\text{ °C}$, как описано выше.

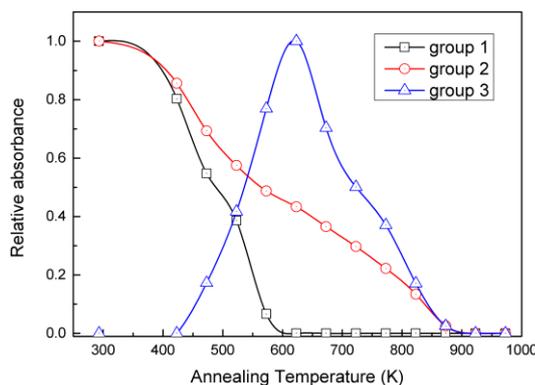


Рисунок 87. Зависимость относительной интенсивности ИК поглощения валентных колебаний ОН от повышения температуры в образце Gav-33 федорита. Группа 1 – пики при 3588 и 3656 см^{-1} . Группа 2 – пики при 3177, 3429, 3549 и 3635 см^{-1} . Группа 3 – пики при 3576 и 3650 см^{-1} .

Таким образом, сочетание термического анализа методом высокотемпературной монокристаллической рентгеновской дифракции *in situ* и высокотемпературной инфракрасной спектроскопии *ex situ* позволило впервые детально изучить термическое поведение и, в частности, процесс дегидратации образца федорита из Мурунского массива (Lacalamita et al., 2023b; Канева и др., 2024a, 2024c).

Минерал содержит ~ 3 молекулы H_2O на формульную единицу, которые занимают в структуре пять различных кристаллографических позиций (от O20w до O24w) при комнатной температуре, тогда как при 600°C заселенной остается только позиция O20w. Федорит претерпевает термическое расширение во всем диапазоне температур ($25\text{--}600^\circ\text{C}$) с преимущественным расширением по осям a и b , а уменьшение параметра ячейки c является следствием процесса дегидратации. Интересно, что дегидратация федорита приводит к увеличению объема элементарной ячейки ($\sim 0.4\%$). Другие слоистые минералы обычно подвергаются значительному сокращению объема после обезвоживания. Сокращение объема структуры федорита при дегидратации фактически ограничивается топологией звена $[\text{Si}_{16}\text{O}_{38}]^{12-}$, описанной Ф. Хоторном и др. (Hawthorne et al., 2019). Как показано на Рисунке 37, одиночные тетраэдрические слои соединены между собой тетраэдрами Si1 и Si6, которые внедряются в межслоевое пространство, образуя «жесткий каркас» полости, в которой располагаются щелочные катионы и H_2O . При повышении температуры от 25 до 600°C тетраэдры Si1 и Si6 не изменяются в значениях индивидуальных и средних расстояний связи (см. Таблицы 90 и 92 Приложения), тогда как углы Si1–O19–Si6 изменяются (от $175.94(9)$ до $175.4(1)^\circ$), что хотя имеет небольшое значение, но сохраняет тот же тренд, что и параметр c ячейки (Рисунок 83). Это может объяснить, почему полость не может значительно уменьшиться в размерах после потери H_2O .

Все использованные аналитические методы свидетельствовали о непрерывном протекании реакции дегидратации до $T \sim 600^\circ\text{C}$, при этом сочетание результатов структурного и спектроскопического анализов позволило детально изучить особенности частично дегидратированных структур. В частности, молекула H_2O в позиции O22w покидает свою межслоевую позицию на раннем этапе, тогда как уменьшение количества оставшихся молекул воды происходит быстро вплоть до $T \sim 300^\circ\text{C}$. Этот процесс сопровождается миграцией H_2O по позициям O21w–O24w в сторону позиции O20w и укорочением расстояний Na–Na для катионов в позициях Na6–Na8.

Наконец, в настоящей работе сообщается о термическом поведении образца федорита с преобладанием содержания Na^+ над K^+ – этот состав отличается от состава федорита, определенного в Списке названий минералов IMA-CNMNC (Pasero, 2024), однако он аналогичен составу, о котором сообщалось в предыдущих исследованиях (в частности, Joswig et al., 1988 и Mitchell and Burns, 2001). Хотя соотношение K/Na может повлиять на процесс дегидратации, всё же ожидается, что общее термическое поведение минерала не будет существенно меняться из-за топологии связей. Однако, чтобы понять, как кристаллохимия федорита влияет на его структурную модификацию при высокой температуре, необходимо провести дальнейшие исследования на образцах минерала различного состава.

6.5. Высокотемпературная кристаллохимия слоистого силиката фторкарлтонита из Мурунского массива

В настоящем исследовании термическое поведение фторкарлтонита оценивалось с помощью комбинации высокотемпературной монокристаллической рентгеновской дифракции *in situ* и высокотемпературной инфракрасной спектроскопии *ex situ* с целью заполнить имеющиеся пробелы в предыдущих исследованиях и обеспечить более полное понимание структурных изменений в минералах со сложной топологией в зависимости от изменения температуры. Дж. Чао (Chao, 1971) изучал разложение карлтонита с помощью *ex situ* высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции и дифференциального термического анализа. Разрушение структуры было связано с выделением CO_2 (но также и H_2O), о чем свидетельствует сильный эндотермический пик на кривой ДТА при 692°C . С использованием термогравиметрического (ТГ) анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) было обнаружено, что фторкарлтонит подвергается дегидратации при температуре от 45 до 315°C , демонстрирует потерю CO_2 в диапазоне от 630 до 1134°C и фтора – от 1136 до 1500°C (см. Глава 4.2; Kaneva et al., 2020b).

Монокристалл фторкарлтонита, пригодный для рентгеноструктурного исследования, отобранный под оптическим микроскопом (обозначенный Fcarl-1, $0.50 \times 0.21 \times 0.20$ мм³) с хорошими дифракционными характеристиками нагревался на воздухе при температуре от 25 до 450 °C с шагом 25 °C и скоростью нагрева 1 °C/мин. Всего было получено восемнадцать наборов данных (Mesto et al., 2024). Эксперимент был повторен для второго кристалла (обозначенного Fcarl-2, $0.63 \times 0.35 \times 0.30$ мм³) в диапазоне температур от 25 до 650 °C. После нагревания кристалла Fcarl-2 до температуры 625 °C наблюдалась потеря кристалличности образца. Заселенность катионных позиций была приравнена к 1, тогда как заселенность H₂O (атомы кислорода O11w, O12w) уточнялись для всех наборов данных. Подробная информация о сборе данных и уточнении кристаллической структуры при 25, 100, 200, 300 и 450 °C для кристалла Fcarl-1, а также при 25 и 550 °C для кристалла Fcarl-2 представлена в Таблице 93 Приложения. Координаты атомов, заселенность позиций и параметры атомных смещений при указанных температурах даны в Таблице 94 Приложения. Выборочные значения длин связей при 25, 450 и 550 °C представлены в Таблице 95 Приложения. Отдельные значения расстояний и углов перечислены в Таблице 96 Приложения, данные расчета баланса валентных усилий связей при 25 и 550 °C приведены в Таблице 97 Приложения.

Уточненная заселенность атомов O11w и O12w при комнатной температуре составила соответственно 0.93(2) и 0.62(3) для Fcarl-1 и 1.016(17) и 0.650(19) для Fcarl-2 (Таблица 94 Приложения). Подобные значения были обнаружены в предыдущих исследованиях для фторкарлтонита (Глава 4.2; Kaneva et al, 2020b, 2023a), а также для карлтонита (Chao, 1972; Глава 4.2; Kaneva et al., 2023a). Кроме того, короткое расстояние O12w–O12w (1.95(4) Å, Таблица 96 Приложения) подтверждает наличие взаимоисключающих позиций ближайших атомов кислорода в позиции O12w (Глава 4.2; Kaneva et al, 2020b, 2023a). Значения индивидуальных и средних длин связей для тетраэдров, Na- и Ca-полиэдров исследованных кристаллов (Таблица 95 Приложения) также очень близки. Учитывая большое сходство геометрических особенностей двух исследованных кристаллов, в тексте ниже и на рисунках будут рассматриваться данные, полученные при 550 °C для образца Fcarl-2, в дополнение к данным, зарегистрированным в диапазоне температур от 25 до 450 °C для кристалла Fcarl-1.

С повышением температуры структура фторкарлтонита не демонстрирует изменения симметрии (Таблица 93 Приложения), однако эволюция нормированных параметров и объема элементарной ячейки в зависимости от температуры (Рисунки 88 и 89) свидетельствует о том, что размеры элементарной ячейки остаются практически постоянными до ~ 150–200 °C, после чего начинают увеличиваться.

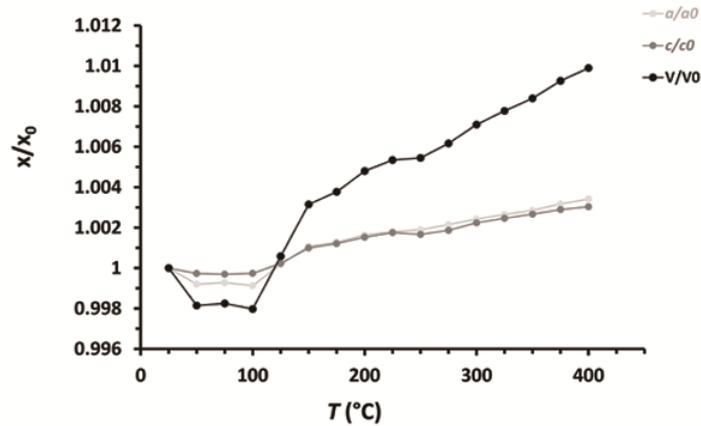


Рисунок 88. Нормализованные параметры и объем элементарной ячейки для кристалла Fca1-1 в зависимости от температуры. a_0 , c_0 и V_0 — параметры и объем элементарной ячейки при комнатной температуре.

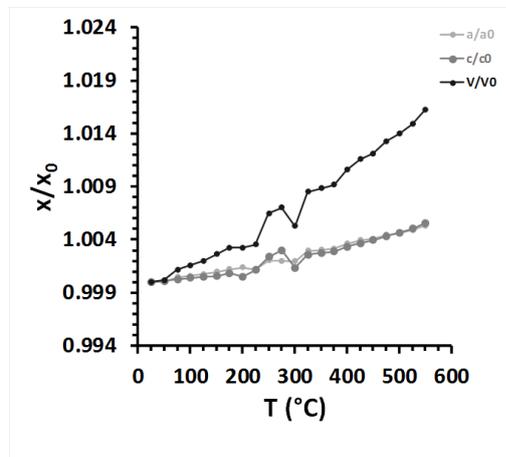


Рисунок 89. Нормализованные параметры и объем элементарной ячейки для кристалла Fca1-2 в зависимости от температуры. a_0 , c_0 и V_0 — параметры и объем элементарной ячейки при комнатной температуре.

Рисунок 90 показывает, что средний атомный номер кислорода в позиции O12w и особенно в позиции O11w постепенно уменьшается с повышением температуры. Кислород в позиции O11w координирует октаэдр Na1 вместе с четырьмя атомами O3 силикатного слоя и одним атомом F. Он развернут по направлению к позиции эквивалентного атома кислорода O11w, при этом оба лежат на оси c (Рисунок 30). При нагревании связь Na1–O11w ослабевает (0.23 в.е. и 0.12 в.е. при 25 и 550 °C соответственно, Таблица 97 Приложения). А именно, кислород отдаляется от соседнего катиона Na1 (на что указывает удлинение расстояния Na1–O11w со значениями от 2.349(7) до 2.59(3) Å, Таблица 95 Приложения) и приближается к эквивалентному кислороду O11w (о чем свидетельствует сокращение расстояния O11w–O11w с 2.822(13) до 2.26(6) Å, Таблица 96 Приложения).

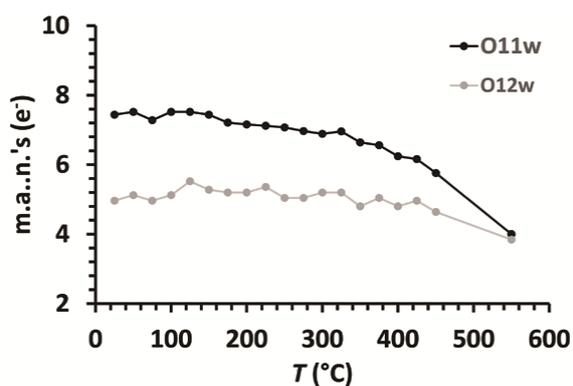


Рисунок 90. Средние атомные номера (m.a.n.) атомов кислорода в позициях O11w и O12w в структуре фторкарлтонита в зависимости от температуры.

Два октаэдра Na2 связаны друг с другом через атом кислорода O12w (Рисунок 91), который имеет величину суммы валентных усилий, равную 0.054 в.е. при комнатной температуре и 0.026 в.е. при 550 °C (Таблица 97 Приложения). Содержание воды в позиции O12w несколько уменьшается (с 4.96 до 3.84 e⁻) при комнатной температуре и 550 °C соответственно, Рисунок 90), тогда как расстояние от кислорода в позиции O12w до соседнего катиона Na2 сильно увеличивается (от 2.886(3) Å при комнатной температуре до 3.16(2) при 550 °C соответственно, Таблица 95 Приложения). При этом расстояние O12w–O12w уменьшается (от 1.95(4) при комнатной температуре до 1.28(7) при 550 °C соответственно, Таблица 96 Приложения, Рисунок 91).

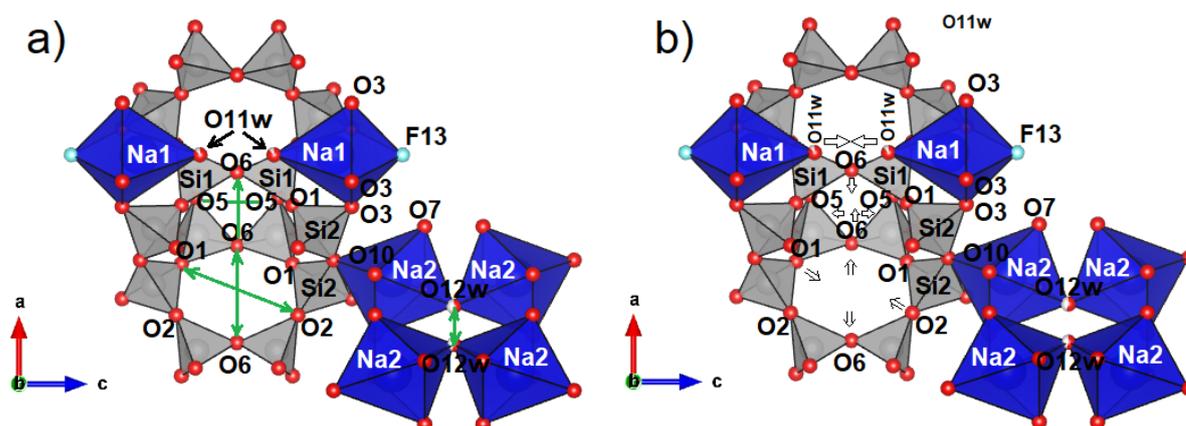


Рисунок 91. Фрагмент кристаллической структуры фторкарлтонита в плоскости *a*–*c* при (a) $T = 25$ °C, (b) $T = 550$ °C.

Существенных изменений геометрических параметров для полиэдров Na3, Ca1 и K1, а также анионных групп CO₃ при 550 °C по отношению к таковым при комнатной температуре не наблюдается (Таблица 95 Приложения).

Что касается тетраэдрического каркаса, то на Рисунке 91 показано, что связь между двумя одиночными тетраэдрическими слоями выстраивается в плоскости a - c через атом кислорода в позиции O_6 , при этом четырех- и шестичленные тетраэдрические кольца, чередующиеся вдоль оси a , имеют размер $4.005(4) \times 3.221(4) \text{ \AA}^2$ и $5.172(3) \times 4.486(4) \text{ \AA}^2$, соответственно, при комнатной температуре (Рисунок 91a). С повышением температуры наблюдается искажение этих колец. В частности, растяжение тетраэдров Si_1 вдоль направления c приводит к уменьшению угла $O_5-O_6-O_5$ (с $104.81(6)$ до $101.03(9)^\circ$ при комнатной температуре и 550°C соответственно, Таблица 96 Приложения) и, следовательно, удлинению четырехчленного тетраэдрического кольца по направлению c и его сжатию по направлению a . Напротив, соседнее шестичленное тетраэдрическое кольцо расширяется в направлении a (Рисунок 91b). Также наблюдался наклон тетраэдров Si_2 , о чем свидетельствует приращение угла $O_2-O_1-O_3$ от $100.43(9)$ при 25°C до $102.0(1)$ при 550°C (Таблица 96 Приложения).

Инфракрасные спектры фторкарлтонита, нагреваемого от комнатной температуры до 700°C , представлены на Рисунке 92 для $Si-O$ -каркаса и Рисунке 93 для области валентных колебаний OH , соответственно. Отнесение пиков инфракрасных диапазонов на Рисунках 92 и 93 соответствующим колебаниям было подтверждено *ab initio* расчетами ИК-спектров (Богданов и др., 2021; Шендрик и др., 2023с; Lacalamita et al., 2023; Канева и др., 2023g) с использованием описанной в данной работе кристаллической модели фторкарлтонита. На низких частотах в ИК-спектре, полученном при комнатной температуре, наблюдаются слабые полосы между 500 и 900 см^{-1} (Рисунок 92). При повышении температуры полосы при 526 и 661 см^{-1} смещаются, а при $T = 700^\circ\text{C}$ обнаруживаются пики при 519 и 655 см^{-1} соответственно. Интенсивность полос 591 и 693 см^{-1} уменьшается, такая же тенденция наблюдается и для полосы поглощения в диапазоне $802-815 \text{ см}^{-1}$, которая при температурах свыше 400°C имеет максимум при 808 см^{-1} . Полосы при 701 , 729 , 785 и 875 см^{-1} на ИК спектре не подвергаются никаким изменениям. Полоса при 1196 см^{-1} расщепляется на две полосы при 1170 и 1220 см^{-1} , начиная с $T = 500^\circ\text{C}$. Полосы с максимумами при 1397 (с плечом при 1371), 1418 , 1451 , 1480 и 1525 (с плечом при 1550) см^{-1} изменяют свою форму при нагревании (Рисунок 92). В частности, полосы 1418 и 1480 см^{-1} становятся менее разрешенными при $T = 600^\circ\text{C}$, а интенсивности полос 1397 и 1451 см^{-1} несколько уменьшаются. Выраженная полоса при 1050 см^{-1} (не показана на Рисунке 92) и менее интенсивная полоса при 1196 см^{-1} связаны с валентными колебаниями $Si-O$. Расщепление последней из них связывают с тепловым расширением тетраэдрического каркаса при отжиге. Колебания $Si-O$, возмущенные молекулами H_2O , могут объяснить сдвиги полос 526 и 661 см^{-1} при нагреве. Вместо этого изменения формы полосы абсорбции в диапазоне $802-815 \text{ см}^{-1}$ можно объяснить колебаниями $Si-O$, вызванными изменением положения атомов O_{11w} и O_{12w} при

нагреве. Остальные, менее интенсивные полосы между 661 и 875 cm^{-1} могут быть связаны со смешанными тетраэдрическими колебаниями.

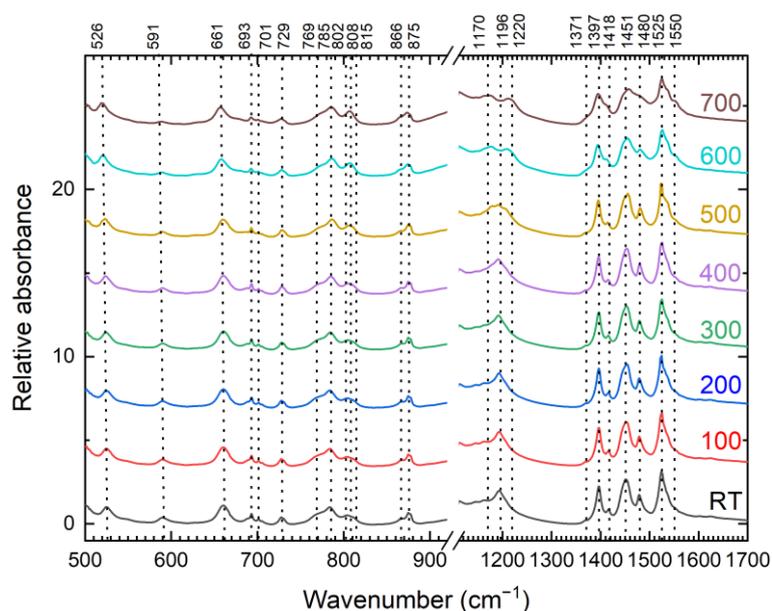


Рисунок 92. ИК-спектры поглощения фторкарлтонита, отожденного при различных температурах. Температуры указаны в $^{\circ}\text{C}$ в правой части рисунка.

Две неэквивалентные анионные $(\text{CO}_3)^{2-}$ -группы во фторкарлтоните имеют искаженную точечную группу $D3h$. Таким образом, по крайней мере пять полос соответствуют асимметричным модам валентных колебаний анионов $(\text{CO}_3)^{2-}$. Эти полосы сосредоточены между 1371 и 1527 cm^{-1} (Рисунок 92). *Ab initio* расчеты (Богданов и др., 2021; Шендрик и др., 2023с; Lacalamita et al., 2023; Канева и др., 2023g) показывают, что полосы при 1397 и 1480 cm^{-1} относятся к асимметричным модам растяжения $(\text{C}_2\text{O}_3)^{2-}$, а полосы при 1418 и 1451 cm^{-1} относятся к $(\text{C}_1\text{O}_3)^{2-}$. Изменение угла между $(\text{C}_1\text{O}_3)^{2-}$ -анионом и плоскостью a и последующее разупорядочение аниона $(\text{C}_1\text{O}_3)^{2-}$ могло бы объяснить расширение полос, приписываемых данному анионному комплексу в спектре ИК поглощения, при повышении температуры. Вращение и разупорядочение анионов $(\text{C}_1\text{O}_3)^{2-}$ могут быть результатом процесса дегидратации.

В области валентных колебаний ОН при комнатной температуре наблюдаются три основных пика при 3557, 3582 (с плечом при 3595) и 3645 cm^{-1} (Рисунок 93). В спектрах отожденного фторкарлтонита интенсивность пиков при 3557 и 3645 cm^{-1} постепенно уменьшается до их исчезновения при $T > 200$ и 500 $^{\circ}\text{C}$, соответственно. Эта тенденция, начиная с $T = 200$ $^{\circ}\text{C}$, делает на ИК-спектре более очевидным пик с центром при 3690 cm^{-1} . При той же температуре появляется полоса с центром 3595 cm^{-1} , которая вместе с полосой при 3582 cm^{-1} демонстрируют лишь минимальные изменения при нагреве. В целом, полосы валентных колебаний ОН практически не обнаруживаются при $T = 600$ $^{\circ}\text{C}$.

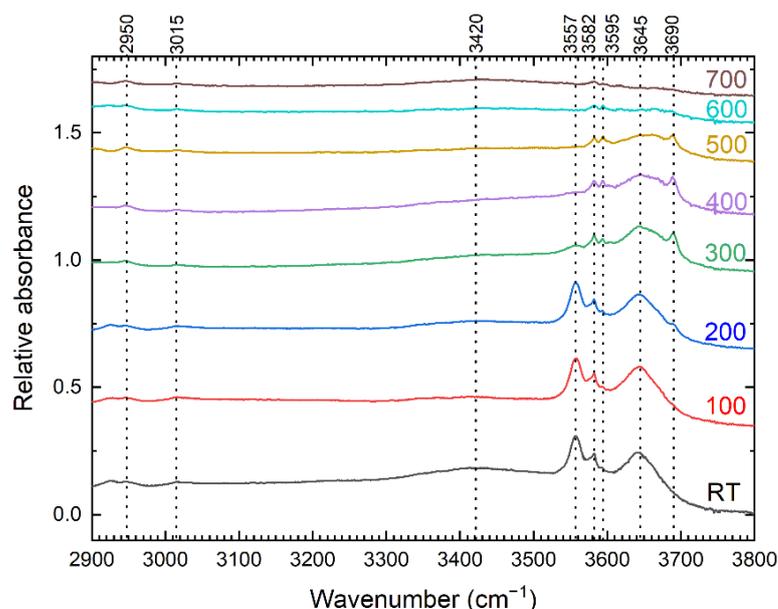


Рисунок 93. ИК-спектры поглощения фторкарлтонита, отожженного при различных температурах, в области валентных ОН-колебаний. Температуры указаны в °С в правой части рисунка.

На Рисунке 93 также показаны полосы очень низкой интенсивности при 2950, 3015 и 3420 cm^{-1} . Широкая полоса поглощения при 3420 cm^{-1} исчезает после $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, а интенсивность и положение полос при 2950 и 3015 cm^{-1} остаются неизменными во всем исследованном диапазоне температур. Валентные колебания групп ОН, замещающих атомы F, приводят к появлению полосы 3690 cm^{-1} , которая исчезает при температурах выше 500 $^{\circ}\text{C}$ (Рисунок 93). Полосы при 2950 и 3015 cm^{-1} , не испытывают влияния эффекта нагревания, что указывает на сильные водородные связи и могут быть отнесены к валентным колебаниям стабильных силанольных групп Si–O–H. Колебания молекул H_2O ответственны за полосу 591 cm^{-1} (либрационная мода Н–О–Н) и плечо при 1550 cm^{-1} (деформационное колебание Н–О–Н), Рисунок 92. Кроме того, полоса при 3557 cm^{-1} на ИК-спектре может быть связана с валентными колебаниями группы O11w–H, которая, по-видимому, подвергается депротонированию при температуре выше 200 $^{\circ}\text{C}$. Освободившиеся протоны могут взаимодействовать с другими атомами кислорода, образуя анионы ОН, колебания которых приводят к появлению полосы 3595 cm^{-1} при $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, остающиеся стабильными до 500 $^{\circ}\text{C}$. Полоса 3645 cm^{-1} относится к валентным колебаниям O12w–H. Водородная связь между O12w и H исчезает при отжиге при $T > 500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полоса при 3420 cm^{-1} , исчезающая при относительно низкой температуре нагревания, связана с адсорбированной поверхностной водой.

Эксперимент по высокотемпературной рентгеновской дифракции *in situ* в диапазоне температур от 25 до 550 $^{\circ}\text{C}$ показал, что во фторкарлтоните происходит тепловое расширение объема элементарной ячейки, сопровождающееся прогрессирующей дегидратацией. В слоистых

минералах удаление межслоевых молекул H_2O и реорганизация межслоевого пространства обычно приводят к уменьшению d -расстояния и, как следствие, к уменьшению параметров элементарной ячейки и сжатию объема (Bray et al. 1998; Zema et al., 2010; Post et al., 2015). Однако в некоторых гидратированных слоистых силикатах со сложной топологией связей тетраэдрический каркас определяет межслоевые полости, в которых расположены адсорбированные молекулы H_2O и/или щелочные катионы (например, McDonald and Chao 2009; Lacalamita et al., 2023).

В частности, в федорите $(K,Na)_{2.5}(Ca,Na)_7Si_{16}O_{38}(OH,F)_2 \cdot 3.5H_2O$ тетраэдрические кольца структурной единицы $[Si_{16}O_{38}]^{12-}$ смещаются в сторону межслоевого пространства, затрудняя при этом высвобождение молекул H_2O при повышении температуры (Глава 6.4, Lacalamita et al. 2023). Как следствие, частичная дегидратация минерала приводит лишь к небольшому сокращению объема элементарной ячейки. Кристаллическая структура фторкарлтонита может быть сопоставлена со структурой федорита, поскольку в обоих силикатах два тетраэдрических одиночных слоя связаны апикальным атомом кислорода (Рисунки 30, 31 и Рисунки 35, 37), однако фторкарлтонит не содержит цеолитной (адсорбированной) воды. Минерал имеет две независимые кристаллографические позиции, занятые кислородами молекул H_2O , координирующих Na-центрированные октаэдры и демонстрирующие весьма различное локальное окружение (Рисунок 94). А именно, кислород в позиции O11w расположен в полости, образованной двумя перекрывающимися восьмичленными кольцами (Рисунок 94a), тогда как кислород в позиции O12w является общим для двух октаэдров и статистически распределен по двум симметрично эквивалентным позициям (O12w и O12w', Рисунок 94b). Кислород в позиции O11w направлен в сторону двойных тетраэдрических слоев и связан только с катионом Na1 (Таблица 97 Приложения), что объясняет его способность смещаться вдоль оси c , удаляясь от атома Na, и покидать кристаллическую структуру в условиях нагрева. Действительно, при температуре $550^\circ C$ наблюдалась только половина от исходной (при комнатной температуре) заселенности в позиции O11w (Рисунок 90; Таблица 94 Приложения).

Кислород в позиции O12w перемещается в направлении эквивалентного положения O12w' (Таблица 94 Приложения) и, как следствие, приближается к двум симметрично эквивалентным Na2-октаэдрам (Рисунок 91). На валентное насыщение кислорода в позиции O12w также могут влиять катионы в позиции Na2'. Несмотря на то, что в диапазоне от 25 до $550^\circ C$ наблюдается понижение значения суммы валентных усилий в положении O12w (Таблица 97 Приложения), такие незначительные изменения фактически влияют на позицию O12w, если учитывать вклад усилий связи от ионов Na2'. Эта гипотеза также согласуется со слабым снижением заселенности позиции O12w (Рисунок 90; Таблица 94 Приложения).

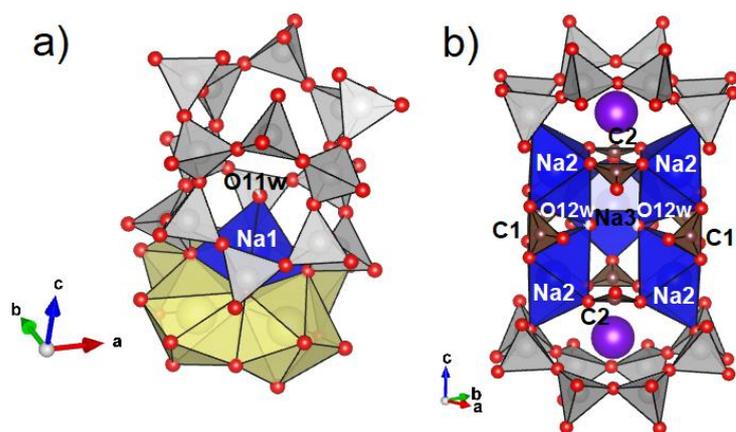


Рисунок 94. Фрагмент кристаллической структуры фторкарлтонита, демонстрирующий локальное окружение атомов кислорода в позициях O11w (a) и O12w (b).

Таким образом, фторкарлтонит при нагревании до 550 °С претерпевает дегидратацию, сопровождающуюся существенным изотропным увеличением параметров элементарной ячейки ($\Delta a = 0.53\%$, $\Delta c = 0.55\%$) и расширением объема элементарной ячейки ($\Delta V = 1.6\%$). Термоупругое поведение минерала напоминает поведение каркасных силикатов, в частности, «неколлапсируемых» цеолитов (Lacalamita et al., 2023a), где топология тетраэдрического каркаса играет значительную роль, придавая кристаллической структуре высокую жесткость (Arletti et al., 2018).

При повышенных температурах кристаллическая структура фторкарлтонита претерпевает дегидратацию и структурные изменения, понимание которых поможет охарактеризовать стабильность минерала. В используемых условиях эксперимента кристаллическая структура фторкарлтонита стабильна от комнатной температуры до ~150–200 °С, когда минерал начинает постепенно дегидратироваться примерно до 550 °С. Проведенное исследование позволяет описать механизм дегидратации, которая протекает в две стадии, так как сначала в ней участвует кислород в позиции O11w (при $\sim 150 < T < 550$ °С) и последовательно кислород в позиции O12w (преимущественно при $T > 500$ °С). При температуре выше 500 °С кристаллическую структуру покидают также ОН-группы, замещающие атомы F. Выделение CO₂ при $T > 630$ °С и дефторирование при $T > 1136$ °С (данные ТГ-ДСК Главы 5 и Kaneva et al., 2020b) приводят к разрушению структуры фторкарлтонита, о чем свидетельствует и аморфизация монокристалла в процессе *in situ* рентгенодифракционного эксперимента.

Данные, полученные в результате работы могут быть интегрированы в более общее направление исследования реакции на повышение температуры ряда силикатов со сложной топологией связей. Последние включают в себя, например, двухслойные слоистые силикаты, такие как федорит. Поэтому разумно ожидать, что топология тетраэдрического каркаса предотвратит полную миграцию H₂O и в других гидратированных фазах, таких как, например,

лалондеит, $(\text{Na,Ca})_6(\text{Ca,Na})_3[\text{Si}_{16}\text{O}_{38}]\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})$, макдональдит, $\text{BaCa}_4[\text{Si}_{16}\text{O}_{36}(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_{10}$, монтерегианит-У, $\text{KNa}_2\text{Y}[\text{Si}_8\text{O}_{19}](\text{H}_2\text{O})_5$, сейдит-Се, $\text{Na}_4\text{Ce}_2\text{Ti}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5$. Также, изменения кристаллической структуры фторкарлтонита под воздействием высоких температур могут привести к изменениям в спектрах поглощения, а также других оптических характеристик. Эти процессы имеют первостепенное значение для разработки современных оптических материалов, включая светодиоды, лазеры и оптические датчики.

6.6. Основные выводы к Главе 6

1. Для всестороннего изучения термоупругого поведения сложных силикатных минералов (например, агреллита, чароита) с целью ответить на некоторые вопросы, касающиеся структурных особенностей и влияния температуры на поведение межслоевых катионов и анионов, важнейшим фактором является применение комбинации методов, таких как ИК-спектроскопия и высокотемпературная рентгеновская дифракция, поскольку каждый из методов поодиночке предоставляет набор ограниченных данных о структуре и свойствах, а для достижения полного понимания требуется использование комплексного подхода.

2. Термоупругое поведение порошка железообогатленного согдианита было изучено методом высокотемпературной рентгеновской дифракции *in situ*. Результаты показали отсутствие признаков фазовых переходов в диапазоне температур от 30 до 750 °С. Отмечается, что согдианит обладает анизотропным коэффициентом теплового расширения. В диапазоне температур от 30 до 50 °С минерал проявляет положительное расширение во всех направлениях, в то время как сжатие перпендикулярно оси с наблюдается в диапазоне 100-200 °С. В интервале от 250 до 450 °С согдианит проявляет тенденцию к расширению в плоскости (*a-b*) вместе с увеличением объема элементарной ячейки. После 450 °С минерал демонстрирует значительное отрицательное тепловое расширение в той же плоскости, которое снова становится положительным после 650 °С. Расширение в направлении, параллельном оси с, прекращается после 250 °С, затем происходит структурное сжатие до температур около 400–450 °С. После этого расширение возобновляется с положительной тенденцией. Наблюдаемое термоупругое поведение порошка изучаемого соединения сравнивалось с ранее опубликованными экспериментами и вследствие этого может быть объяснено предложенным С.-Х. Парком и Б. Рёска (Park et al., 2007, 2023; Röska et al., 2018) механизмом диффузии ионов Li^+ и Na^+ в кристаллической структуре.

3. В результате исследования термоупругого поведения порошков ридмерджнерита и стиллуэллита-(Се) из щелочных пород массива Дара-й-Пиоз определены коэффициенты теплового расширения, показавшие их низкие значения по сравнению с другими

боросиликатами. Уникальные химические составы и кристаллические структуры характеризуются высокой химической и термической стабильностью, что делает эти результаты важными для понимания их термического поведения и потенциального применения в электронике и разработке новых стабильных материалов. В отличие от тетраэдрических каркасов, структуры с октаэдрическо-тетраэдрическим каркасом не могут уменьшаться в объеме только за счет поворота полиэдрических единиц, их термоупругое поведение включает перемещение или упорядочение катионов.

4. Комбинация высокотемпературных *in situ* монокристалльного дифракционного анализа и *ex situ* ИК спектроскопии позволила подробно изучить термическое поведение и, в частности, процесс дегидратации федорита из Мурунского щелочного массива. Минерал содержит около 3 молекул H_2O в формульной единице, которые занимают пять различных кристаллографических позиций (O20w до O24w) в элементарной ячейке кристаллической структуры, уточненной при комнатной температуре, тогда как при 600 °C заселенной остается только позиция O20w. Федорит претерпевает термическое расширение во всем диапазоне температур (25–600 °C), изученном с помощью монокристалльного рентгеноструктурного анализа, с предпочтительным расширением вдоль осей *a* и *b*, при этом сокращение параметра *c* происходит вследствие процесса дегидратации. Используемые аналитические методы ИК спектроскопии подтверждают непрерывную реакцию дегидратации до $T \sim 600$ °C. В частности, одна молекула H_2O покидает межслоевую позицию (O22w) довольно быстро, а снижение концентрации оставшихся молекул продолжается до $T \sim 300$ °C. Этот процесс сопровождается миграцией молекул из позиций O21w в O24w в сторону центра инверсии (позиции O20w) кристаллической структуры. Дегидратация также вызывает сдвиг межслоевых катионов Na к симметричным эквивалентам.

5. Исследование термического поведения фторкарлтонита проведено с целью отследить изменения кристаллической структуры этого редкого силиката при повышении температуры. Исследование проводилось с использованием методов *in situ* высокотемпературной монокристалльной рентгеновской дифракции и *ex situ* высокотемпературной инфракрасной спектроскопии. В диапазоне температур 150–550 °C наблюдалась тенденция возрастания значения параметров элементарной ячейки при одновременно протекающем процессе дегидратации минерала. При 550 °C была зафиксирована потеря примерно 40% воды. Дегидратированный образец имеет ту же пространственную группу (*P4/mbm*) и демонстрирует увеличение расстояний между атомами кислорода молекул H_2O (O11w и O12w) и их октаэдрическими катионами (Na1 и Na2 соответственно), а также искажение четырех- и шестичленных тетраэдрических колец сдвоенного силикатного слоя. Процесс дегидратации в основном затрагивает кислород в позиции O11w, который имеет отличное

локальное окружение по сравнению с кислородом в положении O12w. При $T > 600$ °C полная дегидратация сопровождается депротонированием групп OH, замещающих атомы F, и последующим разрушением структуры с выделением CO_2 .

6. Сравнительный анализ процесса дегидратации на примере структур слоистых силикатов федорита и фторкарлтонита показал, что изменения параметров элементарной ячейки являются анизотропными из-за анизотропии каналов в структуре. Термические изменения в структуре вызываются в первую очередь потерей молекул H_2O и параллельной миграцией внекаркасных катионов с целью достижения их оптимального связывания при выходе из структуры молекул H_2O . В результате происходят изменения в заселенностях позиций, а также перемещение внекаркасных катионов и оставшейся H_2O к энергетически более благоприятным позициям. В связи с этим поведение при дегидратации сильно зависит от природы внекаркасных катионов и размеров структурных каналов. Используемый комплексный подход позволяет определить пороговые температуры, при которых происходят изменения в кристаллических структурах при контролируемых условиях нагрева, а полученные результаты способствуют оценке стабильности, реакционности и, в более общем смысле, пониманию термического поведения слоистых силикатов с топологиями, аналогичными федориту и фторкарлтониту.

Результаты проведенных исследований, представленные в Главах 5 и 6, позволили сформулировать четвертое защищаемое положение диссертационной работы:

Высокотемпературная кристаллохимия редких и сложных силикатов щелочных пород предоставляет ключевую информацию о доступности структурных полостей и каналов для размещения и перемещения молекул и «гостевых» атомов, что открывает возможности для разработки материалов с разнообразными характеристиками, обусловленными внедренными частицами, при этом комплексный подход к исследованию позволяет установить пороговые температуры для структурных изменений, что способствует оценке стабильности и реакционности материалов с аналогичными топологиями.

Заключение

Проведенные в диссертационной работе исследования и их результаты, представленные в Главах 2–6, привели к следующему общему заключению:

На основе полученных кристаллохимических данных и изучения термического поведения минералов показано, что комплексное исследование, сочетающее различные экспериментальные методы, позволяет всесторонне изучить сложные кристаллические структуры минералов, установить механизмы ионообменных процессов и структурных трансформаций в различных температурных условиях, а также выявить фундаментальные закономерности, определяющие взаимосвязь между структурой, составом и свойствами минералов.

Силикатные минералы из щелочных комплексов играют важную роль в геохимии редких и переходных элементов, концентрируя в своей структуре Zr, Hf, Nb, W, Ba, Y, HREE, а иногда LREE, Th, U, Sr, Zn, Li, Sn, Ta, при этом обладая уникальными структурными особенностями и связанными с ними свойствами, обуславливающими протекание таких значимых процессов, как ионный обмен, декатионизация и дегидратация. Свойства поздних остаточных растворов, не образовавших собственных минералов, также отражаются в особенностях кристаллической структуры, химического состава, свойств изучаемых минералов и влияния на них происходящего ионного обмена. Довольно широкие изоморфные замещения, происходящие в рамках ионно-обменных механизмов, затрагивают не только позиции внекаркасных катионов, что характерно для микропористых титано-, цирконо- и алюмосиликатных минералов, но и октаэдрические позиции в сложных структурах исследуемых минералов щелочных пород. При этом в некоторых из них редкоземельные элементы совместно с Ca, Na содержатся в крупных полиэдрах, характеризующихся разными координационными числами и размерами.

Дополнительные к каркасным анионы и анионные и молекулярные группы, такие как F, Cl, CO₃, OH, H₂O, играют ключевую роль в объединении структурных полиэдров в структурах минералов щелочных пород. Недавние находки новых минеральных видов, включая описанный в данной работе новый минерал фторкарлтонит, характеризуются анионными компонентами, которые выступают в качестве видообразующих.

Исследования высокотемпературных характеристик каркасных и кольцевых силикатных структур демонстрируют, что основным механизмом их сжатия и расширения является наклон тетраэдров. Вместе с тем, схема данного наклона зависит от топологии конкретной кристаллической структуры. В случае слоистых силикатов, изменения, происходящие при повышении температуры, обусловлены, прежде всего, процессами дегидратации и сопутствующей миграцией внекаркасных ионов. Это приводит к существенному анизотропному сжатию структуры данных минералов. Таким образом, характер структурных трансформаций,

наблюдаемых в различных группах силикатных минералов при высоких температурах, определяется их кристаллохимическими особенностями, в частности, топологией и составом кристаллических каркасов, а также ролью внекаркасных компонентов.

Несмотря на то, что трубчатые, кольцевые и слоистые силикаты обычно не относятся к микропористым материалам, представленные в работе минералы обладают гибкой кристаллической структурой, а также наличием каналов и полостей, которые, хотя и не являются цеолитоподобными, все же могут проявлять некоторые характеристики микропористых систем. Вместе с тем, в результате проведенного изучения предполагается, что потенциал данных структурных типов минералов помимо традиционных областей применения микропористых и цеолитоподобных материалов, заключается и в новых перспективных направлениях, таких как оптоэлектроника, нелинейная оптика, разработка аккумуляторов, сенсоров и других инновационных наноматериалов.

Проведенное исследование подчеркивает важность комплексного подхода к изучению сложных кристаллических структур минералов. Эффективное решение задач, связанных с установлением особенностей строения, свойств и генезиса таких минеральных фаз, требует привлечения широкого спектра современных аналитических методов, включая рентгеноструктурный анализ, спектроскопические, микроскопические и термические техники. Сочетание результатов, полученных с применением различных экспериментальных методик, позволяет всесторонне охарактеризовать минералы со сложными кристаллохимическими характеристиками, выявить механизмы структурных трансформаций и ионнообменных процессов. Подобный многоаспектный подход открывает возможность установления фундаментальных закономерностей, определяющих взаимосвязь между кристаллической структурой, составом и свойствами сложных минеральных систем. Дальнейшее развитие и совершенствование мультидисциплинарных методологий является ключевым условием для успешного изучения минералов с нетривиальными структурными особенностями, что, в свою очередь, имеет важное значение для понимания геохимических процессов, а также для разработки новых материалов с востребованными функциональными характеристиками.

Список литературы

1. Abo-Mosallam H.A., Mahdy E.A. Crystallization behavior and properties of fluorcanasite-lithium disilicate glasses for potential use in dental application // *Ceramics International*. 2019. 45. P. 21144–21149.
2. Abragam A., Bleaney B. Electron paramagnetic resonance of transition ions. Oxford University Press: Oxford, UK, 2012.
3. Adams R. TiO₂ – the search for stability / in Informa Mineral Sands Conference, 2018.
4. Agakhanov A.A., Pautov L.A., Karpenko V.Y., Sokolova E., Abdu Y.A., Hawthorne F.C., Pekov I.V., Siidra O.I. Yusupovite, Na₂Zr(Si₆O₁₅)(H₂O)₃, a new mineral species from Darai-Pioz alkaline massif and its implications as a new microporous filter for large ions // *American Mineralogist*. 2015. 100. P. 1502–1508.
5. Agakhanov A.A., Pautov L.A., Uvarova Yu.A., Sokolova E., Hawthorne F.C., Karpenko V.Yu., Dusmatov V.D., Semenov E.I. Arapovite, (U,Th)(Ca,Na)₂(K_{1-x}□_x)Si₈O₂₀·nH₂O – new mineral // *New Data on Minerals*. 2004. 39. P. 14–20.
6. Aksenov S.M. The study of mineral behavior at low and high temperatures and their properties using a combination of different methods has not become routine yet // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. 2023. 79. 3. P. 196–197.
7. Aksenov S.M., Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Kolitsch U. Structure of calcinaksite KNa[Ca(H₂O)][Si₄O₁₀], the first hydrous member of the litidionite group of silicates with [Si₈O₂₀]⁸⁻ tubes // *Acta Crystallographica*. 2014. B 70. P. 768–775.
8. Alberti A., Vezzalini G. Topological changes in dehydrated zeolites: Breaking of T–O–T bridges / in *Proc Sixth Int'l Zeolite Conf, Reno, Nevada, 1983*. D Olson, A Bisio (eds) Butterworths, Guildford, UK. 1984. P. 834–841.
9. Allan R. *Manual of Mineralogy*. Edinburg: A & C Black. 1834. P. 113–115.
10. Almeida R.M., Marques A.C. Characterization of sol–gel materials by infrared spectroscopy / in *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*; Klein, L., Aparicio, M., Jitianu, A., Eds.; Springer: Cham, Switzerland, 2016. P. 1137.
11. Angel R.J. Equations of state // *Reviews in mineralogy and geochemistry*. 2000. 41 (1). P. 35–59.
12. Angel R.J., Ross N.L., Zhao J., Sochalski-Kolbus L., Krüger H., Schmidt B.C. Structural controls on the anisotropy of tetrahedral frameworks: the example of monoclinic feldspars // *European Journal of Mineralogy*. 2013. 25. 4. P. 597–614.
13. Anovitz L.M., Grew E.S. Mineralogy, petrology, and geochemistry of boron: an introduction // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 1996. 33. P. 1–40.

14. Ansell V.E., Chao G.Y. Thornasite, a new hydrous sodium thorium silicate from Mont St-Hilaire, Quebec // *The Canadian Mineralogist*. 1987. 25. 1. P. 181–183.
15. Appleman D.E., Clark J.R. Crystal structure of reedmergnerite, a boron albite, and its relation to feldspar crystal chemistry // *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*. 1965. 50. 11–12. P. 1827–1850.
16. Areán C.O. Zeolites and intrazeolite chemistry: insights from infrared spectroscopy // *Comments on Modern Chemistry*. 2000. 22 (3–4). P. 241–273.
17. Arletti R., Fantini R., Giacobbe C., Gieré R., Vezzalini G., Vigliaturo R., Quartieri S. High-temperature behavior of natural ferrierite: In-situ synchrotron X-ray powder diffraction study // *American Mineralogist*. 2018. 103. 11. P. 1741–1748.
18. Armbruster T., Gunter M. E. Crystal structures of natural zeolites // *Reviews in mineralogy and geochemistry*. 2001. 45 (1). P. 1–67.
19. Armbruster T., Oberhaensli R. Crystal chemistry of double-ring silicates; structures of sugilite and brannockite // *American Mineralogist*. 1988. 73 (5–6). P. 595–600.
20. Armstrong J.A., Weller M.T. Structural observation of photochromism // *Chemical Communications*. 2006. 10. P. 1094–1096.
21. Asakura D., Hosono E., Kitamura M., Horiba K., Magome E., Setoyama H., Kobayashi E., Yuzawa H., Ohigashi T., Sakai T., Kanega R., Funaki T., Sato Y., Ohira, A. Redox reaction in Ti–Mn redox flow battery studied by X-ray absorption spectroscopy // *Chemistry – An Asian Journal*. 2023. 18. 1. P. e202201047.
22. Baerlocher C., McCusker L.B., Olson D.H. Atlas of zeolite framework types, 6th edition; Elsevier, Amsterdam, 2007.
23. Bahrani S., Ghaedi M., Tariq R., Zalipour Z., Sadeghfar F. Fundamental developments in the zeolite process / in *Interface Science and Technology*. 2021. 32. P. 499–556.
24. Bakel A.J., M.K.N., Holly J.L., Tsai Y. Corrosion mechanisms of a bioceramic. Argonne National Laboratory, Chemical Technology Division, 2001.
25. Balassone G., Bellatreccia F., Ottolini L., Mormone A., Petti C., Ghiara M. R., Altomare A., Saviano M., Rizzi R., D’Orazio L. Sodalite-group minerals from Somma-Vesuvius volcano (Naples, Italy): a combined EPMA, SIMS and FTIR crystal chemical study // *Canadian Mineralogist*. 2016. 54 (3) P. 583–604.
26. Balić-Žunić T., Makovicky E. Determination of the centroid or ‘the best centre’ of a coordination polyhedron // *Acta Crystallographica*. 1996. B52. P. 78–81.
27. Balić-Žunić T., Vicković I. IVTON – program for the calculation of geometrical aspects of crystal structures and some crystal chemical applications // *Journal of Applied Crystallography*. 1996. 29. P. 305–306.

28. Ballentyne D.W.G., Bye K.L. The nature of photochromism in chlorosodalites from optical data // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1970. 3. P. 1438–1443.
29. Ballirano P., Maras A. The crystal structure of a “disordered” cancrinite // *European Journal of Mineralogy*. 2004. 16. P. 135–141.
30. Ballirano P., Maras A., Burrigato F., Mottana A. Sodalite from Vetralla (Roman potassic province) and Bancroft (Ontario, Canada): observed and simulated IR spectra // *Rendiconti Lincei*. 1991. 2 (4). P. 361–369.
31. Ballirano P., Maras A., Caminiti R., Sadun C. Carbonate-cancrinite: in-situ real-time thermal processes studied by means of energy-dispersive X-ray powder-diffractometry // *Powder Diffraction*. 1995. 10 (3). P. 173–177.
32. Bandyopadhyay-Ghosh S., Ghosh S.B. Sain M. Synthesis of soy-polyol by two step continuous route and development of soy-based polyurethane foam // *Journal of Polymers and Environment*. 18. P. 437–442.
33. Bandyopadhyay-Ghosh S., Reaney I.M., Brook I.M., Hurrell-Gillingham K., Johnson A., Hatton P.V. In vitro biocompatibility of fluorcanasite glass-ceramics for bone tissue repair // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2007. 80A. 1. P. 175–183.
34. Bandyopadhyay-Ghosh S., Reaney I.M., Hurrell-Gillingham K., Brook I.M., Hatton P.V. Evaluation of modified fluorcanasite glass-ceramics for bone tissue augmentation // *Key Engineering Materials*. 2005. 284-286. P. 557–560.
35. Basaran N., Capoglu A. The effect of LiF, CaF₂ and MgF₂ addition on the sintering and crystallization behavior of a base glass containing calcined bone ash // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2021. 561. P. 120752.
36. Baur W.H. Framework mechanics: limits to the collapse of tetrahedral frameworks / in *Proc 2nd Polish-German Zeolite Colloquim*. M Rozwadowski (ed) Nicholas Copernicus Univ Press, Torun. 1995. P. 171–185.
37. Baur W.H. Self-limiting distortion by antirotation hinges is the principle of flexible but noncollapsible frameworks // *Journal of Solid State Chemistry*. 1992. 97. P. 243–247.
38. Baur W.H., Joswig W., Müller G. Mechanics of the feldspar framework: crystal structure of Li feldspar // *Journal of Solid State Chemistry*. 1996. 121. P. 12–23.
39. Beckenkamp K., Lutz H. D. Lattice vibration spectra Part LXXII. OH stretching frequencies of solid hydroxides – correlation with structural and bonding data // *Journal of Molecular Structure*. 1992. 270. P. 393–405.
40. Behrens E.A., Poojary D.M., Clearfield A. Syntheses, crystal structures, and ion-exchange properties of porous titanosilicates, HM₃Ti₄O₄(SiO₄)₃·4H₂O (M=H⁺, K⁺, Cs⁺), structural analogues of the mineral pharmacosiderite // *Chemistry of Materials*. 1996. 8. P. 1236–1244

41. Bellatreccia F., Della Ventura G., Piccinini M., Cavallo A., Brilli M. H₂O and CO₂ in minerals of the hauyne-sodalite group: an FTIR spectroscopy study // *Mineralogical Magazine*. 2009. 73 (3). P. 399–413.
42. Belokoneva E.L., David W.I.F., Forsyth J.B., Knight K.S. Structural aspects of the 530 °C phase transition in LaBGeO₅ // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1997. 9. P. 3503–3519.
43. Belokoneva E.L., David W.I.F., Forsyth J.B., Knight K.S. Structures and phase transitions of PrBGeO₅ in the temperature range 20–800 °C // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1998. 10. P. 9975–9989.
44. Belokoneva E.L., Shuvaeva V.A., Antipin M.Yu, Leonyuk N.I. Crystal structure of a high-temperature modification of LaBSiO₅, a synthetic analog of stillwellite // *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 1996. 4. P. 1097–1101.
45. Beran A. Infrared spectroscopy of micas // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2002. 46. 1. P. 351–369.
46. Beran A., Libowitzky E. IR spectroscopy and hydrogen bonding in minerals / in Wright K, Catlow R (eds) *Microscopic Properties and Processes in Minerals*. Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, The Netherlands, 1999. P. 493–508.
47. Beran A., Libowitzky E., Armbruster T. A single-crystal infrared spectroscopic and X-ray diffraction study of untwined San Benito perovskite containing OH groups // *Canadian Mineralogist*. 1996. 34. P. 803–809.
48. Betteridge P.W., Carruthers J.R., Cooper R.I., Prout K., Watkin D.J. Crystals version 12: Software for guided crystal structure analysis // *Journal of Applied Crystallography*. 2003. 36. P. 1487.
49. Birkett T.C., Trzcienski W.E., Stirling J.A.R. Occurrence and compositions of some Ti-bearing minerals in the Strange Lake intrusive complex, Quebec-Labrador boundary // *Canadian Mineralogist*. 1996. 34. P. 779–801.
50. Bish D. L., Carey J. W. Thermal behavior of natural zeolites // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2001. 45 (1). P. 403–452.
51. Bissert G. Verfeinerung der Struktur von Tinaksit, Ca₂K₂NaTiO[Si₇O₁₈(OH)] // *Acta Crystallographica*. 1980. B36. P. 259–263.
52. Blumentritt F., Notari F., Caplan C. Properties and colouration of orange hackmanite from Afghanistan // *Journal of Gemmology*. 2024. 39 (2). P. 160.
53. Bogdanov A., Kaneva E., Shendrik R. New insights into the crystal chemistry of elpidite, Na₂Zr[Si₆O₁₅]·3H₂O and (Na_{1+y}Ca_x□_{1-x-y})_{Σ=2}Zr[Si₆O₁₅]·(3-x)H₂O, and *ab initio* modeling of IR spectra // *Materials*. 2021. 14. P. 2160.
54. Bonaccorsi E., Merlino S. Modular microporous minerals: cancrinite-davyne group and C–S–H phases // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2005. 57 (1). P. 241–290.

55. Borgström L.H. Hackmanit ett nytt mineral i sodalit Gruppen // Geologiska föreningens i Stockholm förhandlingar. Stockholm. 1901. 23. P. 563–569.
56. Borgström L.H. Uvarovite and hackmanite // Geologiska föreningens i Stockholm förhandlingar. Stockholm. 1901. 23. P. 557–566.
57. Borst A.M., Finch A.A., Friis H., Horsburgh N.J., Gamaletsos P.N., Goettlicher J., Steininger R., Geraki K. Structural state of rare earth elements in eudialyte-group minerals // Mineralogical magazine. 2020. 84 (1). P. 19–34.
58. Borst A.M., Friis H., Andersen T., Nielsen T.F., Waight T.E., Smit M.A. Zirconosilicates in the kakortokites of the Ilímaussaq complex, South Greenland: Implications for fluid evolution and high-field-strength and rare-earth element mineralization in agpaitic systems // Mineralogical Magazine. 2016. 80 (1). P. 5–30.
59. Brandão P., Rocha J., Reis M.S., dos Santos A.M., Jin R. Magnetic properties of $\text{KNaMSi}_4\text{O}_{10}$ compounds ($M = \text{Mn, Fe, Cu}$) // Journal of Solid State Chemistry. 2009. 182. P. 253–258.
60. Brauer D., Karpukhina N., Law R., Hill R. Structure of fluoride-containing bioactive glasses // Journal of Materials Chemistry. 2009. 19. P. 5629–5636.
61. Brauer D.S., Anjum M.N., Mneimne M., Wilson R.M., Doweidar H., Hill R.G. Fluoride-containing bioactive glass-ceramics // Journal of Non-Crystalline Solids. 2012. 358. P. 1438–1442.
62. Bray H.J., Redfern S.A.T., Clark S.M. The kinetics of dehydration in Ca-montmorillonite: an in situ X-ray diffraction study // Mineralogical Magazine. 1998. 62. 5. P. 647–656.
63. Breese N.E., O’Keeffe M. Bond-valence parameters for solid // Acta Crystallographica. 1991. B47. P. 192–197.
64. Brigatti M.F., Guggenheim S. Mica crystal chemistry and the influence of pressure, temperature, and solid solution on atomistic models // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2002. 46. 1. P. 1–97.
65. Brow R.K., Schmitt M.L. A survey of energy and environmental applications of glass // Journal of the European Ceramic Society. 2009. 29. 7. P. 1193–1201.
66. Brown I.D. The bond-valence method: an empirical approach to chemical structure and bonding / in Structure and Bonding in Crystals II, M. O’Keeffe, A. Navrotsky, eds; Academic Press, New York, 1981.
67. Brown I.D. The chemical bond in inorganic chemistry: the bond valence model, Oxford University Press, 2006.
68. Brown I.D. Topology and chemistry // Structural Chemistry. 2002. 13. P. 339–355.
69. Brown I.D., Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database // Acta Crystallographica. 1985. B41. P. 244–247.
70. Bruker AXS. APEX2. Version 2014.11-0. Bruker AXS Inc.: Madison, WI, USA, 2014.

71. Bruker AXS. Bruker AXS EVALuation of Powder Diffraction Data, Version 14.0.0.0; Bruker AXS: Madison, WI, USA, 2008a.
72. Bruker AXS. SADABS, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2009.
73. Bruker AXS. SAINT, version 6.0; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, USA, 2007.
74. Bruker AXS. Topas V4. General profile and structure analysis software for powder diffraction data. Bruker AXS Inc., Karlsruhe, 2008b.
75. Buck E.C., McNamara B.K. Precipitation of nitrate-cancrinite in hanford tank sludge // *Environmental Science and Technology*. 2004. 38 (16). P. 4432–4438.
76. Burns P.C. The crystal chemistry of uranium // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 1999. 38. P. 23–90.
77. Burns P.C., Hawthorne F.C., MacDonald D.J., della Ventura G., Parodi G.C. The crystal structure of stillwellite // *The Canadian Mineralogist*. 1993. 31. 1. P. 147–152.
78. Busby M., Kerschbaumer H., Calzaferri G., De Cola L. Orthogonally bifunctional fluorescent zeolite-L microcrystals // *Advanced Materials*. 2008. 20. 9. P. 1614–1618.
79. Byrne C., Fagan R., Hinder S., McCormack D.E., Pillai S.C. New approach of modifying the anatase to rutile transition temperature in TiO₂ photocatalysts // *RSC Advances*. 2016. 6. P. 95232–95238.
80. Cadoni M., Ferraris G. Synthesis and crystal structure of Na₂MnSi₄O₁₀: relationship with the manaksite group // *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*. 2011. 22. P. 225–234.
81. Cametti G., Armbruster T., Nagashima M. Dehydration and thermal stability of elpidite: an in-situ single crystal X-ray diffraction study // *Microporous and mesoporous materials*. 2016. 227. P. 81–87.
82. Cannillo E., Rossi G., Ungaretti L. The crystal structure of delhayelite // *Rendiconti della SIMP*. 1969. 26. P. 63–75.
83. Cannillo E., Rossi G., Ungaretti L. The crystal structure of elpidite // *American Mineralogist*. 1973. 58. P. 106–109.
84. Cannillo E., Rossi G., Ungaretti L. The crystal structure of macdonaldite, locality Fresno County, California, USA // *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Rend Classe Sci Fis Mat Nat, serie VIII*. 1968. 45. P. 399–414.
85. Cardarelli F. Titanium and titanium alloys. *Materials Handbook*, 2nd ed.; Springer: London, UK, 2008.
86. Carlier G., Lorand J.P. Zr-rich accessory minerals (titanite, perrierite, zirconolite, baddeleyite) record strong oxidation associated with magma mixing in the south Peruvian potassic province // *Lithos*. 2008. 104 (1–4). P. 54–70.

87. Carvalho J.M., Norrbo I., Ando R.A., Brito H.F., Fantinia M.C.A., Lastusaarib M. Fast, low-cost preparation of hackmanite minerals with reversible photochromic behavior using a microwave-assisted structure conversion method // *Chemical Communications*. 2018. 54 (53). P. 7326–7329.
88. Casasola R., Pérez J.M., M. Romero, Surface and volume crystallization in fluorrichterite based glasses // *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2020. 8. P. 642–652.
89. Casasola R., Pérez J.M., Romero M. Crystal growth of F-phlogopite from glasses of the $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--K}_2\text{O--F}$ system // *Journal of the American Ceramic Society*. 2016. 99. P. 484–491.
90. Chakoumakos B.C., Hill R.J., Gibbs G.V. A molecular orbital study of rings in silicates and siloxanes // *American Mineralogist*. 1981. 66. P. 1237–1249.
91. Chao G.Y. Carletonite, $\text{KNa}_4\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{CO}_3)_4(\text{F},\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from Mount St. Hilaire, Quebec // *American Mineralogist*. 1971. 56. P. 1855–1865.
92. Chao G.Y. Leucophanite, elpidite, narsarsukite from the Desourdy quarry, Mont St. Hilaire, Quebec // *Canadian Mineralogist*. 1967. 9. P. 286-287.
93. Chao G.Y. The crystal structure of carletonite, $\text{KNa}_4\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{CO}_3)_4(\text{F},\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$, a double-sheet silicate // *American Mineralogist*. 1972. 57. P. 76 –778.
94. Chao, G.Y. Monterejanite, a new hydrous sodium potassium yttrium silicate mineral from Mont St-Hilaire, Québec // *Canadian Mineralogist*. 1978. 16. P. 561–565.
95. Chao, G.Y. The crystal structure of gaidonnayite, orthorhombic $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Canadian Mineralogist*. 1973. 12. P. 143–149.
96. Chaupatnaik A., Srinivasan M., Barpanda P. Narsarsukite $\text{Na}_2\text{TiOSi}_4\text{O}_{10}$ as a low voltage silicate anode for rechargeable Li-ion and Na-ion batteries // *ACS Applied Energy Materials*. 2019. 2. P. 2350–2355.
97. Chen L., Yan B. Luminescent hybrid materials based on zeolite L crystals and lanthanide complexes: host–guest assembly and ultraviolet–visible excitation // *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014. 131. P. 1–8.
98. Chen L., Yan B. Multi-component lanthanide hybrids based on zeolite A/L and zeolite A/L-polymers for tunable luminescence // *Photochemical and Photobiological Sciences*. 2015. 14 (2). P. 358–365.
99. Chen X., Chen X., Brauer D.S., Wilson R.M., Hill R.G., Karpukhina N. Novel alkali free bioactive fluorapatite glass ceramics // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2014. 402. P. 172–177.
100. Cheng J., Deng W., Zheng W., Tian P., Lin M., Ji S. Phase transition of different crystals in canasite-based glass-ceramics // *Journal of the Chinese Ceramic Society*. 2012. 40 (10). P. 1415–1419.
101. Chukanov N.V. Infrared spectra of mineral species: extended library. Springer Geochemistry/Mineralogy, Springer Science+Business Media, Dordrecht, 2014.

102. Chukanov N.V., Aksenov S.M., Pekov I.V. Infrared spectroscopy as a tool for the analysis of framework topology and extra-framework components in microporous cancrinite-and sodalite-related aluminosilicates // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2023a. 287. P. 121993.
103. Chukanov N.V., Aksenov S.M., Rastsvetaeva R.K. Structural chemistry, IR spectroscopy, properties, and genesis of natural and synthetic microporous cancrinite-and sodalite-related materials: A review // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021. 323. P. 111098.
104. Chukanov N.V., Aksenov S.M., Rastsvetaeva R.K., Blass G., Varlamov D., Pekov I.V., Belakovskiy D.I., Gurzhiy V.V. Calcinaxsite, $\text{KNaCa}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\cdot\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from the Eifel volcanic area, Germany // *Mineralogy and Petrology*. 2015. 109. P. 397–404.
105. Chukanov N.V., Kazheva O.N., Fischer R.X., Aksenov S.M. Refinement of the crystal structure of fresnoite, $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$, from Löhley (Eifel district, Germany); Gladstone–Dale compatibility, electronic polarizability and vibrational spectroscopy of minerals and inorganic compounds with pentacoordinated Ti^{IV} and a titanyl bond // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. 2023b. B79. P. 184–194.
106. Chukanov N.V., Pekov I.V. Heterosilicates with tetrahedral-octahedral frameworks: mineralogical and crystal-chemical aspects // *Reviews in mineralogy and geochemistry*. 2005. 57 (1). P. 105–143.
107. Chukanov N.V., Pekov I.V., Khomyakov A.P. Recommended nomenclature for labuntsovite-group minerals // *European Journal of Mineralogy*. 2002. 14. P. 165–173.
108. Chukanov N.V., Pekov I.V., Olysykh 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 // *Canadian Mineralogist*. 2011. 49. P. 1151–1164.
109. Chukanov N.V., Pekov I.V., Rastsvetaeva R.K. Crystal chemistry, properties and synthesis of microporous silicates containing transition elements // *Russian Chemical Reviews*. 2004. 73 (3). P. 205–223
110. Chukanov N.V., Pekov I.V., Rastsvetaeva R.K., Nekrasov A.N. Labuntsovite; solid solutions and features of the crystal structure // *Canadian Mineralogist*. 1999. 37. P. 901–909.
111. Chukanov N.V., Sapozhnikov A.N., Kaneva E.V., Varlamov D.A., Vigasina M.F. 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*. 2023c. 87. 3. 455–464.
112. Chukanov N.V., Sapozhnikov A.N., Shendrik R.Y., Vigasina M.F., Steudel R. Spectroscopic and crystal-chemical features of sodalite-group minerals from gem lazurite deposits // *Minerals*. 2020a. 10. 11. P. 1042.

113. Chukanov N.V., Shchipalkina N.V., Shendrik R.Y., Viggasina M.F., Tauson V.L., Lipko S.V., Varlamov D.A., Shcherbakov V.D., Sapozhnikov A.N., Kasatkin A.V., Zubkova N.V., Pekov I.V. Isomorphism and mutual transformations of S-bearing components in feldspathoids with microporous structures // *Minerals*. 2022a. 12. 11. P. 1456.
114. Chukanov N.V., Shendrik R.Y., Viggasina M.F., Pekov I.V., Sapozhnikov A.N., Shcherbakov V.D., Varlamov D.A. Crystal chemistry, isomorphism, and thermal conversions of extra-framework components in sodalite-group minerals // *Minerals*. 2022b. 12. 7. P. 887.
115. Chukanov N.V., Viggasina M.F., Shendrik R.Y., Varlamov D.A., Pekov I.V., Zubkova N.V. Nature and Isomorphism of Extra-Framework Components in cancrinite-and sodalite-related minerals: New data // *Minerals*. 2022c. 12. 6. P. 729.
116. Chukanov N.V., Viggasina M.F., Zubkova N.V., Pekov I.V., Schäfer C., Kasatkin A.V., Yapaskurt V.O., Pushcharovsky D.Y. Extra-framework content in sodalite-group minerals: Complexity and new aspects of its study using infrared and Raman spectroscopy // *Minerals*. 2020b. 10. 4. P. 363.
117. Chukanov N.V., Zubkova N.V., Pekov I.V., Shendrik R.Y., Varlamov D.A., Viggasina M.F., Belakovskiy D.I., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Pushcharovsky D.Y. Sapozhnikovite, $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{HS})_2$, a new sodalite-group mineral from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula // *Mineralogical Magazine*. 2022d. 86. 1. P. 49–59.
118. Chukanov N.V., Zubkova N.V., Schäfer C., Pekov I.V., Shendrik R.Y., Viggasina M.F., Belakovskiy D.I., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Pushcharovsky D.Y. Bolotinaite, ideally $(\text{Na}_7\Box)(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{F} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a new sodalite-group mineral from the Eifel palaeovolcanic region, Germany // *Mineralogical Magazine*. 2022e. 86. 6. P. 920–928.
119. Clark A.M., Bearne G.S., Fejer E.E., Din V.K., Couper A.G. Additional data on sugilite // *Mineralogical Magazine*. 1980. 43 (331). P. 947–949.
120. Clark J.R., Appleman D.E. Crystal structure refinement of reedmergnerite, the boron analog of albite // *Science*. 1960. 132. 3442. P. 1837–1838.
121. Clearfield A., Bortun L.N., Bortun A.I. Alkali metal ion exchange by the framework titanium silicate $\text{M}_2\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{H}, \text{Na}$) // *Reactive and Functional Polymers*. 2000. 43. P. 85–95.
122. Clearfield A., Bortun L.N., Bortun A.I., Poojary D.M., Khainakov S.A. On the selectivity regulation of $\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -type ion exchangers // *Journal of Molecular Structure*. 1998. 470. P. 207–213
123. Clerici M.G., Bellussi G., Romano U. Synthesis of propylene oxide from propylene and hydrogen peroxide catalyzed by titanium silicate // *Journal of Catalysis*. 1997. 129. P. 159–167.

124. Coelho A.A. TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++ // *Journal of Applied Crystallography*. 2018. 51. P. 210–218.
125. Comboni D., Lotti P., Gatta G.D., Lacalamita M., Mesto E., Merlini M., Hanfland M. Armstrongite at non-ambient conditions: an in-situ high-pressure single-crystal X-ray diffraction study // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. 274. P. 171–175.
126. Cooper M.A., Hawthorne F.C., Grew E.S. The crystal chemistry of sogdianite, a milarite-group mineral // *American Mineralogist*. 1999. 84 (5–6). P. 764–768.
127. Copper R.I., Gould R.O., Parsons S., Watkin D.J. The derivation of non-merohedral twin laws during refinement by analysis of poorly fitting intensity data and the refinement of non-merohedrally twinned crystal structures in the program CRYSTALS // *Journal of Applied Crystallography*. 2002. 35. P. 168–174.
128. Corma A From microporous to mesoporous molecular sieve materials and use in catalysis // *Chemical Reviews*. 1997. 97. P. 2373–2419.
129. CrysAlis PRO. Version 1.171.35.21; Agilent Technologies Ltd.: Yarnton, UK, 2018.
130. Curutchet A., Le Bahers T. Modeling the photochromism of S-doped sodalities using DFT, TDDFT, and SAC-CI methods // *Inorganic Chemistry*. 2016. 56 (1). P. 414–423.
131. Czaja M., Lisiecki R. Luminescence of agrellite specimen from the Kipawa River locality // *Minerals*. 2019. 9. P. 752.
132. Day M., Hawthorne F.C. A structure hierarchy for silicate minerals: chain, ribbon, and tube silicates // *Mineralogical Magazine*. 2020. 84 (2). 165–244.
133. Deb S.K., Gallivan J.B. Photoluminescence of and ions in synthetic sodalites // *Journal of Luminescence*. 1972. 5. P. 348–360.
134. Della Ventura G., Gatta G.D., Redhammer G.J., Bellatreccia F., Loose ., Parodi G.C. Single-crystal polarized FTIR spectroscopy and neutron diffraction refinement of cancrinite // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2009. 36. P. 193–206.
135. Deng B., Zeng F., Chen J., Zhou G., Liu H., Zhang G. Luminescence properties and application of Eu²⁺/Eu³⁺-codoped NaCa₂Si₄O₁₀F phosphor // *Journal of Luminescence*. 2021. 233. P. 117851.
136. Denisov R., Denks V., Dudel'zak A., Osminin V., Ruus T. Optical destructible coloring and luminescence of sodalites // *Journal of Applied Spectroscopy*. 1977. 27 (1). P. 934–938.
137. Denks V., Dudel'zak A., Lushchik C.B., Ruus T. Soshchin N., Trofimova T. Recombination luminescence and color centers of cathodochromic sodalites // *Journal of Applied Spectroscopy*. 1976. 24 (1). P. 23–28.

138. Denks V., Karner T., Murk V. Electron-hole processes in nonstoichiometric I-and Br-sodalite powders and optical ceramics / in *Optical Inorganic Dielectric Materials and Devices*. 1997. 2967. P. 63–68.
139. Denry I.L., Holloway J.A. Effect of sodium content on the crystallization behavior of fluoramphibole glass-ceramics // *Journal of Biomedical Materials Research*. 2002. 63 (1). P. 48–52.
140. Denry I.L., Lejus A.M., Théry J., Masse M. Preparation and characterization of a new lithium-containing glass-ceramic // *Materials Research Bulletin*. 1999. 34. P. 1615–1627.
141. Depmeier W. The sodalite family—a simple but versatile framework structure // *Reviews in mineralogy and geochemistry*. 2005. 57 (1). P. 203–240.
142. Di Muro A., Bonaccorsi E., Principe C. Complex colour and chemical zoning of sodalite-group phases in a hällynophyre lava from Mt. Vulture, Italy // *Mineralogical Magazine*. 2004. 68 (4). P. 591–614.
143. Dimitriadis K., Moschovas D., Tulyaganov D.U., Agathopoulos S. Development of novel bioactive glass-ceramics in the $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2$ system // *Journal of Non Crystalline Solids*. 2020. 533. P. 119936.
144. Dimitriadis K., Tulyaganov D.U., Agathopoulos S. Development of novel alumina-containing bioactive glass-ceramics in the $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ system as candidates for dental implant applications // *Journal of the European Ceramic Society*. 2021. 41. P. 929–940.
145. Dokuchits E.Yu., Jiang S.-Y., Stepanov A.S., Zhukova I.A., Radomskaya T.A., Marfin A.E., Vishnevskiy A.V. Geochemistry of Ca-(K)-(Na) silicates from charoitites in the Sirenevyy Kamen gemstone deposit, Murun Complex, Eastern Siberia // *Ore Geology Reviews*. 2022. 143. P. 104787.
146. Dong B., Liu Y., Han N., Sun H., Xing F., Qin D. Study on the microstructure of cement-based piezoelectric ceramic composites // *Construction and Building Materials*. 2014. 72. P. 133–138.
147. Dong Y., Ren K., Wang Q., Shao G., Wang Y. Interaction of multicomponent disilicate $(\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ with molten calcia-magnesia-aluminosilicate // *Journal of Advanced Ceramics*. 2022. 11. P. 66–74.
148. Dove M.T. Silicates and soft modes / in MF Thorpe, MI Mitkova (eds) *Amorphous Insulators and Semiconductors*. Proc. of the NATO Advanced Study Institute. 1997. 23. P. 349–383.
149. Dove M.T., Heine V., Hammonds K.D. Rigid unit modes in framework silicates // *Mineralogical Magazine*. 1995. 59. P. 629–639.
150. Downs R.T., Andalman A., Hudacsko M. The coordination numbers of Na and K atoms in low albite and microcline as determined from a procrystal electron-density distribution // *American Mineralogist*. 1996. 81. P. 1344–1349.

151. Downs R.T., Hazen R.M., Finger L.W. The high-pressure crystal chemistry of low albite and the origin of the pressure dependency of the Al-Si ordering // *American Mineralogist*. 1994. 79. P. 1042–1052.
152. Downs R.T., Yang H., Hazen R.M., Finger L.W., Prewitt C.T. Compressibility mechanisms of alkali feldspars: new data from reedmergnerite // *American Mineralogist*. 1999. 84. P. 333–340.
153. Dumanska-Słowik M., Pieczka A., Heflik W., Sikorska M. Cancrinite from nepheline syenite (mariupolite) of the Oktiabski massif, SE Ukraine, and its growth history // *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2016. 157. P. 211–219.
154. Dunn P.J., Brummer J.J., Belsky H. Sugilite, a second occurrence: Wessels mine, Kalahari manganese field, Republic of South Africa // *Canadian Mineralogist*. 1980. 18. P. 37–39.
155. Durand G, Vilmont S., Richard-Plouet M., Derory A., Lambour J.P., Drillon M. Magnetic behavior of $\text{Na}_2\text{MSi}_4\text{O}_{10}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) compounds // *Journal of Solid State Chemistry*. 1997. 131. P. 335–340.
156. El Nahrawy A.M., Elzwawy A., Alam M.M., Hemdan B.A., Asiri A.M., Karim M.R., Hammad A.B.A., Rahman M.M. Synthesis, structural analysis, electrochemical and antimicrobial activities of copper magnesium zirconosilicate ($\text{Cu}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Si}_{40}\text{Zr}_{(30-x)}\text{O}_{x(x=0.5,7,10)}\text{Ni}^{2+}$) nanocrystals // *Microchemical Journal*. 2021. 163. P. 105881.
157. El-Ghannam A., Ning C.Q., Mehta J. Cyclosilicate nanocomposite: a novel resorbable bioactive tissue engineering scaffold for BMP and bone-marrow cell delivery // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2004. 71 (3). P. 377–390.
158. El-Meliegy E., van Noort R. Models of bioactive glass ceramics / in *Glasses and glass ceramics for medical applications*. 2012. P. 229–238.
159. Elshehy E. Synthesis and adsorption behavior of microporous iron-doped sodium zirconosilicate with the structure of elpidite // *Surfaces*. 2021. 4 (1). P. 41–53.
160. Emsley J. *Nature's building blocks. An A-Z guide to the elements*. Oxford University Press, Oxford, 2001.
161. Estrade G., Salvi S., Béziat D. Crystallization and destabilization of eudialyte-group minerals in peralkaline granite and pegmatite: a case study from the Ambohimirahavavy complex, Madagascar // *Mineralogical Magazine*. 2018. 82. P. 375–399.
162. Estrade G., Salvi S., Béziat D., Rakotovo S., Rakotondrazafy R. REE and HFSE mineralization in peralkaline granites of the Ambohimirahavavy alkaline complex, Ampasindava peninsula, Madagascar // *Journal of African Earth Sciences*. 2014. 94. P. 141–155.
163. Faber J., Fawcett T. The Powder Diffraction File: present and future // *Acta Crystallographica*. 2002. B58. 325–332.

164. Farag M.M., El-Rashedi A.M.I., Rüssel C. In vitro biocompatibility evaluation of canasite-calcium phosphate glass-ceramics // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018. 488. P. 24–35.
165. Fernández-Rodríguez L., Durán A., Pascual M.J. Silicate-based persistent phosphors // *Open Ceramics*. 2021. 7. P. 100150.
166. Ferraris G. Polysomatism as a tool for correlating properties and structure // *Modular Aspects of Minerals; Eur. Mineral. Union, Notes in Mineral.* 1997. 1. P. 275 – 295.
167. Ferraris G., Belluso E., Gula A., Soboleva S.V., Khomyakov A.P. The crystal structure of seidite-(Ce), $\text{Na}_4(\text{Ce},\text{Sr})_2\{\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{Si}_8\text{O}_{18})\}(\text{O},\text{OH},\text{F})_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a modular microporous titanosilicate of the rhodesite group // *Canadian Mineralogist*. 2003. 41. P. 1183–1192.
168. Ferraris G., Gula A. Polysomatic aspects of microporous minerals – heterophyllosilicates, palysepioles and rhodesite-related structures // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2005. 57. P. 69–104.
169. Ferraris G., Ivaldi G. Bond valence vs. bond length in $\text{O}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds // *Acta Crystallographica*. 1988. B 44. P. 341–344.
170. Fleet M.E. Tetrahedral-site occupancies in reedmergnerite and synthetic boron albite (NaBSi_3O_8) // *American Mineralogist*. 1992. 77. P. 76–84.
171. Fleet S.G., Cann J.R. Vlasovite: a second occurrence and a triclinic to monoclinic inversion // *Mineralogical Magazine*. 1967. 36. P. 233 – 241.
172. Flink G. Part I. On the minerals from Narsarsuk on the Firth of Tunugdliarfik in South Greenland // *Meddelelser om Grønland. Undersøgelser af Mineralier fra Julianehaab indsamlet af G. Flink 1897* (G. Flink, O.B. Bøggild and C. Winther, editors) 1899. 24. P. 7–18.
173. Foit F., Peacor D., Heinrich E.W. Cancrinite with a new superstructure from Bancroft, Ontario // *Canadian Mineralogist*. 1973. 11 (5). P. 940–951.
174. Forbes W.C., Baur W.H., Kahn A.A. Crystal chemistry of milarite-type minerals // *American Mineralogist*. 1972. 57 (3–4). P. 463–472.
175. Franz G., Morteani G. Be-minerals: synthesis, stability, and occurrence in metamorphic rocks // *Reviews in mineralogy and geochemistry*. 2002. 50 (1). P. 551–589.
176. Fritsch E., Shigley J.E. Causes of the purple and pink colours of manganoan sugilites from the Wessels mine, South Africa // *Mineralogical Magazine*. 1994. 58 (393). P. 681–685.
177. Frost R.L., Bahfenne S. Raman and mid-IR spectroscopic study of the magnesium carbonate minerals – brugnatellite and coalingite // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2009. 40 (4). P. 360–365.
178. Frost R.L., Xi Y. Raman spectroscopic study of the minerals apophyllite-(KF) $\text{KCa}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and apophyllite-(KOH) $\text{KCa}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{F},\text{OH})\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ // *Journal of Molecular Structure*. 2012. 1028. P. 200–207.

179. Frost R.L., Xi Y., Scholz R., López A., Belotti F.M. Infrared and Raman spectroscopic characterization of the silicate-carbonate mineral carletonite – $\text{KNa}_4\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{CO}_3)_4(\text{F},\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ // *Journal of Molecular Structure*. 2013. 1042. P. 1–7.
180. Fuertes V., Fernández J., Enríquez E. Enhanced luminescence in rare-earth-free fast-sintering glass-ceramic // *Optica*. 2019. 6 (5). P. 668–679.
181. Fuertes V., Reinoso J.J., Fernández J.F., Enríquez E. Engineered feldspar-based ceramics: A review of their potential in ceramic industry // *Journal of the European Ceramic Society*. 2022. 42. 2. P. 307–326.
182. Gagné O.C., Hawthorne F. Chemographic exploration of the milarite-type structure // *Canadian Mineralogist*. 2016. 54. 5. P. 1229–1247
183. Gagné O.C., Hawthorne F.C. Comprehensive derivation of bond-valence parameters for ion pairs involving oxygen // *Acta Crystallographica*. 2015. B71. P. 562–578.
184. Garcia-Guinea J., Correcher V., Sanchez-Munoz L., Finch A., Hole D., Townsend P. On the luminescence emission band at 340 nm of stressed tectosilicate lattices // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2007. 580 (1). P. 648–651.
185. Gatta G.D. Extreme deformation mechanisms in open-framework silicates at high-pressure: Evidence of anomalous inter-tetrahedral angles // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. 128. 1–3. P. 78–84.
186. Gatta G.D., Lotti P., Kahlenberg V., Haefeker U. The low-temperature behavior of cancrinite: an in situ single-crystal X-ray diffraction study // *Mineralogical Magazine*. 2012. 76 (4). P. 933–948.
187. Gatta G.D., Rotiroti N., McIntyre G.J., Guastoni A., Nestola F. New insights into the crystal chemistry of epididymite and eudidymite from Malosa, Malawi: a single-crystal neutron diffraction study // *American Mineralogist*. 2008. 93. P. 1158–1165.
188. Geiger C.A. A ^{57}Fe Mössbauer spectroscopic study of sugilite, $\text{KNa}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Al})_2\text{Li}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ // *Canadian Mineralogist*. 2009. 47 (4). P. 927–931.
189. Geiger C.A., Grodzicki M. A ^{57}Fe Mössbauer spectroscopic study of sogdianite: an example of a symmetric electric field gradient around Fe^{3+} // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2012. 39. P. 73–78.
190. Ghasemzadeh M., Nemati A. Role of MgF_2 on properties of glass-ceramics // *Bulletin of Materials Science*. 2012. 35. P. 853–858.
191. Gheorghe I. Charge distribution and bond valence sum analysis of sulfosalts – the ECoN21 computer program // *Minerals*. 2022. 12. P. 924.

192. Ghose S., Che'ng W., Chao G.Y. Petarasite, $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{Cl},\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a zeolite-type zirconosilicate // *Canadian Mineralogist*. 1980. 18. P. 503–509.
193. Ghose S., Gupta P.K.S., Campana C.F. Symmetry and crystal structure of montregianite, $\text{Na}_4\text{K}_2\text{Y}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{38}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, a double-sheet silicate with zeolitic properties // *American Mineralogist*. 1987. 72. P. 365–374.
194. Ghose S., Wan C.N. Agrellite, $\text{Na}(\text{Ca},\text{RE})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}$: a layer structure with silicate tubes // *American Mineralogist*. 1979. 64. P. 563–572.
195. Gibbs G. V., Hamil M.M., Louisnathan S.J. Correlation between Si–O bond length, Si–O–Si angle and bond overlap populations calculated using extended Hückel molecular orbital theory // *American Mineralogist*. 1972. 57. P. 1578–1613.
196. Giere R. Hydrothermal mobility of Ti, Zr and REE: examples from the Bergell and Adamello contact aureoles (Italy) // *Terra nova*. 1990. 2 (1). P. 60–67.
197. Gittins G., Gasparrini E.L., Fleet S.G. The occurrence of vlasovite in Canada // *Canadian Mineralogist*. 1973. 12. P. 211 – 214.
198. Gittins J., Bown M.G., Sturman D. Agrellite, a new rock-forming mineral in regionally metamorphosed agpaitic alkalic rocks // *Canadian Mineralogist*. 1976. 14. P. 120–126.
199. Goettlicher J., Kotelnikov A., Suk N., Kovalski A., Vitova T., Steininger R. Sulfur *K* X-ray absorption near edge structure spectroscopy on the photochrome sodalite variety hackmanite // *Zeitschrift für Kristallographie*. 2013. 228. P. 157–171.
200. Gössner B., Strunz H. Die chemische Zusammensetzung von Narsarsukit // *Zeitschrift für Kristallographie*. 1932. 82. P. 150–151.
201. Graham W.A.P. An occurrence of narsarsukite in Montana // *American Mineralogist*. 1935. 20. P. 598–601.
202. Grew E.S. Mineralogy, petrology and geochemistry of berrilium: an introduction and list of beryllium minerals // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2002. 50. 1. P. 1–76.
203. Grew E.S., Belakovskiy D.I., Fleet M.E., Yates M.G., McGee J.J., Marquez N. Reedmergnerite and associated minerals from peralkaline pegmatite, Dara-i-Pioz, southern Tien Shan, Tajikistan // *European Journal of Mineralogy*. 1993. 5. P. 971–984.
204. Grew E.S., Hazen R.M. Beryllium mineral evolution // *American Mineralogist*. 2014. 99. P. 999–1021.
205. Grew E., Krivovichev S., Hazen R., Hystad G. Evolution of structural complexity in boron minerals // *Canadian Mineralogist*. 2016. 54 (1). P. 125–143.
206. Grice J.D. The role of beryllium in beryllosilicate mineral structures and zeolite formation // *The Canadian Mineralogist*. 2010. 48. 1493–1518.

207. Grice J.D., Rowe R., Poirier G. Hydroterskite: a new mineral species from the Saint-Amable sill, Quebec, and comparison with terskite and elpidite // *Canadian Mineralogist*. 2015. 53. P. 821–832.
208. Griffen D.T., Ribbe P.H. Distortions in the tetrahedral oxyanions of crystalline substances // *Neues Jahrbuch für Mineralogie (Abhandlungen)*. 1979. 137. P. 54–73
209. Griggs J., Anusavice K. Influence of thermal processing on microstructural coarsening in baria-fluormica glass-ceramic // *Journal of Dental Research*. 1996. 75–66. Abstract 389.
210. Grundy H.D., Hassan I. The crystal structure of a carbonate-rich cancrinite // *Canadian Mineralogist*. 1982. 20. P. 239–251.
211. Guo P., Yan N., Wang L., Zou X. Database mining of zeolite structures // *Crystal Growth & Design*. 2017. 17 (12). P. 6821–6835.
212. Hackwell T.P., Angel R.J. The comparative compressibility of reedmergnerite, danburite and their aluminum analogues // *European Journal of Mineralogy*. 1992. 4. P. 1221–1227.
213. Hadzi D., Bratos S. Vibrational spectroscopy of the hydrogen bond / in Schuster P. et al (eds) *The Hydrogen Bond – Recent developments in theory and experiments, Vol 2*. North-Holland Publ Co, Amsterdam, 1976. P. 565–611.
214. Haile S.M., Wuensch B.J. Comparison of the crystal chemistry of selected MSi_6O_{15} -based silicates // *American Mineralogist*. 1997. 82. P. 1141–1149.
215. Hamedani M.T., Marghussian V.K., Sarpoolaky H. Effect of compositional and heat treatment on the phase evolution and mechanical properties oftough miserite-based glass ceramics // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2013. 382. P. 112–120.
216. Hammonds K.D., Heine V., Dove M.T. Rigid-unit modes and the quantitative determination of the flexibility possessed by the zeolite frameworks // *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998. 102. P. 1759–1767.
217. Hamzawy E.M.A., Ferrari A.M., Leonelli C. Crystallization of some modified fluor-miserite $K_x(Ca,Ce)_{5-x}Si_8O_{22}F_2$ glasses // *Materials Chemistry and Physics*. 2014. 147 (1-2). P. 113–119.
218. Handke M., Jastrzębski W. Vibrational spectroscopy of the double 4-, 6-membered rings in silicates and siloxanes // *Journal of Molecular Structure*. 2005. 744–747. P. 671–675.
219. Hanus R., Štubňa J., Jungmannová K. Frankamenite as an ornamental gem material // *Journal of Gemmology*. 2020. 37 (2). P. 132–133.
220. Harrison W.T.A., Gier T.E., Stucky G.D. Single-crystal structure of $Cs_3HTi_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 4H_2O$, A titanosilicate pharmacosiderite analog // *Zeolites*. 1995. 15. P. 408–412
221. Hashimoto S. Zeolite photochemistry: impact of zeolites on photochemistry and feedback from photochemistry to zeolite science // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2003. 4 (1). P. 19–49.

222. Hassan I., Antao S.M., Parise J.B. Cancrinite: crystal structure, phase transitions, and dehydration behavior with temperature // *American Mineralogist*. 2006. 91. P. 1117–1124.
223. Hassan, I.; Buseck, P.R. The origin of the superstructure and modulations in cancrinite // *Canadian Mineralogist*. 1992. 30. P. 49–59.
224. Hawthorne F. C., Huminicki D. M. C. The crystal chemistry of beryllium // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2002. 50 (1). P. 333–403.
225. Hawthorne F. C., Krivovichev S. V., Burns P. C. The crystal chemistry of sulfate minerals // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2000. 40 (1). P. 1–112.
226. Hawthorne F.C. On the definition of distinct species: A critique of current IMA-CNMNC procedures // *Mineralogical Magazine*. 2023. 87 (3). P. 494–504.
227. Hawthorne F.C. The use of end-member charge-arrangements in defining new mineral species and heterovalent substitutions in complex minerals // *Canadian Mineralogist*. 2002. 40 (2). P. 699–710.
228. Hawthorne F.C., Burns P.C., Grice J.D. The crystal chemistry of boron // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 1996. 33. 1. P. 41–115.
229. Hawthorne F.C., Grice J.D. Crystal structure analysis as a chemical analytical method: application to light elements // *Canadian Mineralogist*. 1990. 28. P. 693–702.
230. Hawthorne F.C., Kimata M., Cerny P., Ball N., Rossman G.R., Grice J.D. The crystal chemistry of the milarite-group minerals // *American Mineralogist*. 1991. 76 (11–12). P. 1836–1856.
231. Hawthorne F.C., Sokolova E., Pautov L.A., Agakhanov A.A., Karpenko V.Y. Refinement of the crystal structure of berezanskite, $Ti_2\Box_2KLi_3(Si_{12}O_{30})$ // *Mineralogical Magazine*. 2016. 80 (5). P. 733–738.
232. Hawthorne F.C., Uvarova Y.A., Sokolova E. A structure hierarchy for silicate minerals: sheet silicates // *Mineralogical Magazine*. 2019. 83. P. 3–55.
233. Hayase K., Dristas J., Tsutsumi S., Otsuka R., Tanabe S., Sudo T., Nishiyama T. Surite, a new Pb-rich layer silicate mineral // *American Mineralogist*. 1978. 63. P. 1175 – 1181.
234. Hazen R.M., Downs R.T., Prewitt C.T. Principles of comparative crystal chemistry // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2000. 41 (1). P. 1–33.
235. Hazen R.M., Ewing R.C., Sverjensky D.A. Evolution of uranium and thorium minerals // *American Mineralogist*. 2009. 94. P. 1293–1311.
236. Hazen R.M., Finger L.W. *Comparative Crystal Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, New York, 1982.
237. Heaman L.M., LeCheminant A.N. Paragenesis and U-Pb systematics of baddeleyite (ZrO_2) // *Chemical Geology*. 1993. 110 (1–3). P. 95–126.

238. Henderson C.B.M., Taylor D. Infrared spectra of aluminogermanate- and aluminate-sodalites and a re-examination of the relationship between T–O bond length, T–O–T angle and the position of the main i.r. absorption band for compounds with framework structures // *Spectrochimica Acta*. 1979. 35. P. 929–935.
239. Henderson C.M.B. Composition, thermal expansion and phase transitions in framework silicates: revisitation and review of natural and synthetic analogues of nepheline-feldspar-and leucite-mineral groups // *Solids*. 2021. 2. 1. P. 1–49.
240. Henry J., Hill R. Influence of alumina content on the nucleation crystallization and microstructure of barium fluorphlogopite glass-ceramics based on $8\text{SiO}_2 \cdot \text{YAl}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MgO} \cdot 2\text{MgF}_2 \cdot \text{BaO}$. Part II microstructure, microhardness and machinability // *Journal of Materials Science*. 2004. 39. P. 2509–2515.
241. Henry J., Hill R.G. The influence of lithia content on the properties of fluorphlogopite glass-ceramics. II. Microstructure hardness and machinability // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003. 319. P. 13–30.
242. Hesse K.-F., Liebau F. Crystal structure of rhodesite, $\text{HK}_{1-x}\text{Na}_{x+2y}\text{Ca}_{2-y}\{\text{IB},3,2^2_\infty\}[\text{Si}_8\text{O}_{19}] \cdot (6-z)\text{H}_2\text{O}$, from three localities and its relation to other silicates with drier double layer // *Zeitschrift für Kristallographie*. 1992. 199. P. 25–48.
243. Hoda N., Beall G.H. Alkaline earth mica glass-ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 1982. 4. P. 287.
244. Hoffmann S.K., Goslar J., Lijewski S., Olejniczak I., Jankowska A., Zeidler S., Koperska N., Kowalak S. S^{3-} radicals in ϵ -cages of cancrinite and zeolite L: Spectroscopic and magnetic resonance studies // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012. 151. P. 70–78.
245. Hoppe R. Effective coordination numbers (ECoN) and mean fictive ionic radii (MEFIR) // *Zeitschrift für Kristallographie*. 1979. 150. P. 23–52.
246. Hoppe R., Voigt S., Glaum H., Kissel J., Müller H.P., Bernet K. A new route to charge distributions in ionic solids // *Journal of the Less-Common Metals*. 1989. 156. P. 105–122.
247. Horváth L., Horváth E. Turkestanite from Mont Saint-Hilaire // *Micronews*. 2012. 46 (3). P. 22–25.
248. Hoy S.M. Sodium zirconium cyclosilicate: a review in hyperkalaemia // *Drugs*. 2018. 78. P. 1605–1613.
249. Huang E., Chen C.H., Huang T., Lin E.H., Xu J. Raman spectroscopic characteristics of Mg-Fe-Ca pyroxenes // *American Mineralogist*. 2000. 85. P. 473–479.
250. Huang Y., Jiang Z., Schwieger W. Vibrational spectroscopic studies of layered silicates // *Chemistry of Materials*. 1999. 11 (5). P. 1210–1217.

251. Huber S., Calzaferri G. Light-harvesting host-guest antenna materials for solar energy conversion devices / in *Photonics for Solar Energy Systems*. 2006. 6197. P. 619708.
252. Huminicki D.M., Hawthorne F.C. The crystal chemistry of the phosphate minerals // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2002. 48 (1). P. 123–253.
253. Huynh H.L., Yu Z. CO₂ methanation on hydrotalcite-derived catalysts and structured reactors: a review // *Energy Technology*. 2020. 8 (5). P. 1901475.
254. ICDD. The Powder Diffraction File. International Center for Diffraction Data: Newton Square, PA, USA, 2007.
255. Isupova D., Ida A., Kihara K., Morishita T., Bulka G. Asymmetric thermal vibrations of atoms and pyroelectricity in cancrinite // *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*. 2010. 105. P. 29–41.
256. Jale S.R., Ojo A., Fitch F.R. Synthesis of microporous zirconosilicates containing ZrO₆ octahedra and SiO₄ tetrahedra // *Chemical Communications*. 1999. 5. P. 411–412.
257. Jambor J.L., Roberts A.L., Grice J.D. Armstrongite from the Strange Lake alkalic complex, on the Quebec-Labrador Boundary, Canada // *Powder Diffraction*. 1987. 2. P. 2–4.
258. Janeczek J. Chemistry, optics, and crystal growth of milarite from Strzegom, Poland // *Mineralogical Magazine*. 1986. 50. P. 271–277.
259. Jarchow O. Atomanordnung und Strukturverfeinerung von Cancrinit // *Zeitschrift für Kristallographie*. 1965. 122. P. 407–422.
260. Jeffery A.J., Gertisser R., Jackson R.A., O'Driscoll B., Kronz A. On the compositional variability of dalyite, K₂ZrSi₆O₁₅: a new occurrence from Terceira, Azores // *Mineralogical Magazine*. 2016. 80. P. 547–565.
261. Jin G.B., Soderholm L. Solid-state syntheses and single-crystal characterizations of three tetravalent thorium and uranium silicates // *Journal of Solid State Chemistry*. 2015. 221. P. 405–410.
262. Johnsen O., Grice J.D. The crystal chemistry of the eudialyte group // *Canadian Mineralogist*. 1999. 37. P. 865–891.
263. Jones J.R. Reprint of: Review of bioactive glass: from Hench to hybrids // *Acta Biomaterialia*. 2015. 23 P. S53–S82.
264. Joswig W., Drits V.A., Sokolova G.V. Refinement of the structure of fedorite // *Soviet Physics, Crystallography*. 1988. 33. P. 763–765.
265. Kabalov Yu.K., Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu., Schneider J., Sapozhnikov A.N. Powder Rietveld refinement of armstrongite, CaZr[Si₆O₁₅]·3H₂O // *Zeitschrift für Kristallographie*. 2000. 215. P. 757–761.

266. Kahlenberg V., Manninger T., Perfler L., Többens D.M. One-pot occurrence of two polymorphs of $\text{Rb}_2\text{Sc}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}$ and their structural, spectroscopic and computational characterization // *Journal of Solid State Chemistry*. 2014. 220. P. 79–90.
267. Kaiheriman M., Maimaitinaisier A., Rehiman A., Sidike A. Photoluminescence properties of green and red luminescence from natural and heat-treated sodalite // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2014. 41. P. 227–235.
268. Kamitakahara M., Ohtsuki C., Inada H., Tanihara M., Miyazaki T. Effect of ZnO addition on bioactive $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaF}_2$ glass-ceramics containing apatite and wollastonite // *Acta Biomaterialia*. 2006. 2. P. 467–471.
269. Kanchanarat N., Bandyopadhyay-Ghosh S., Reaney I.M., Brook I.M., Hatton P.V. Microstructure and mechanical properties of fluorcanasite glass-ceramics for biomedical applications // *Journal of Materials Science*. 2008. 43. P. 759–765.
270. Kaneva E. The crystal chemistry of fedorite from Murun massif and its relationship to the structure of martinite // *Zeitschrift für Kristallographie / Supplement – Joint Polish-German Crystallographic Meeting, Wrocław, Poland*. 2020. P. 112.
271. Kaneva E., Belozerova O., Radomskaya T., Shendrik R. Crystal chemistry, Raman and FTIR spectroscopy, optical absorption, and luminescence study of Fe-dominant sogdianite // *Zeitschrift für Kristallographie*. 2024a. 239 (5-6). P. 183–197.
272. Kaneva E., Bogdanov A., Radomskaya T., Belozerova O., Shendrik R. Crystal-chemical characterisation and spectroscopy of fluorcarletonite and carletonite // *Mineralogical Magazine*. 2023a. 87 (3). P. 356–368.
273. Kaneva E., Bogdanov A., Shendrik R. Structural and vibrational properties of agrellite // *Scientific Reports*. 2020a. 10. P. 15569.
274. Kaneva E., Lacalamita M., Mesto E., Schingaro E., Scordari F., Vladykin N. Structure and modeling of disorder in miserite from the Murun (Russia) and Dara-i-Pioz (Tajikistan) massifs // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2014. 41. P. 49–63.
275. Kaneva E., Mesto E., Scordari F., Vladykin N. Improvement of the crystal structural model of tinaksite // *Book of Abstracts, VIII Forum Italiano di Scienze della Terra “Geoitalia 2011”*, Torino. 2011. 4. P. 320–321.
276. Kaneva E., Radomskaya T. Petrographic, mineragraphic and crystal-chemical methods integration: charoititic rocks of Murun massif (Russia) case // *Book of abstracts of the VII International conference of young scientists and students “Information technologies in solving modern problems of geology and geophysics”*, Baku, Azerbaijan. 2018. P. 34–36.
277. Kaneva E., Radomskaya T., Belozerova O., Shendrik R. Crystal chemistry of turkestanite, Dara-i-Pioz massif, Tajikistan // *Mineralogical Magazine*. 2023b. 87 (2). P. 252–261.

278. Kaneva E., Radomskaya T., Belozeroва O., Shendrik R. Spectroscopic and structural properties of natural turkestanite crystals // Book of abstracts of XVIII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions (IFS-2022), Moscow. 2022a. P. 139–140.
279. Kaneva E., Radomskaya T., Shendrik R. Fluorcarletonite – a new blue gem material // The Journal of Gemmology. 2022b. 38 (4). P. 342–351.
280. 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. 2021a. 11. P. 1049.
281. Kaneva E., Radomskaya T., Suvorova L., Sterkhova I., Kozlov A., Mitichkin M. Second occurrence of carletonite, Murun massif (Russia): SCXRD, powder XRD, EPMA, FTIR and TG-DSC study // Scientific Research Abstracts, Applied Mineralogy & Advanced Materials, Bari, Italy. 2018a. 9. P. 40.
282. Kaneva E., Radomskaya T., Suvorova L., Sterkhova I., Mitichkin M. Crystal chemistry of fluorcarletonite, a new mineral from the Murun alkaline complex (Russia) // European Journal of Mineralogy. 2020b. 32. P. 137–146.
283. Kaneva E., Sapozhnikov A. Low temperature single crystal X-ray diffraction study of bystrite and sulfhydrylbystrite // Proceedings of the 8th International Siberian early career Geoscientists conference, Novosibirsk. 2016. P. 146–147.
284. Kaneva E., Shendrik R. Radiation defects and intrinsic luminescence of cancrinite // Journal of Luminescence. 2022a. 243. P. 118628.
285. Kaneva E., Shendrik R. Tinaksite and tokkoite: X-ray diffraction, optical and vibrational properties // Crystals. 2022b. 12. P. 377.
286. Kaneva E., Shendrik R., Mesto E., Bogdanov A., Vladykin N. Spectroscopy and crystal chemical properties of $\text{NaCa}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}$ natural agrellite with tubular structure // Chemical Physics Letters. 2020c. 738. P. 136868.
287. Kaneva E., Shendrik R., Pankrushina E., Dokuchits E., Radomskaya T., Pechurin M., Ushakov A. Frankamenite: relationship between the crystal–chemical and vibrational properties // Minerals. 2023c. 13. P. 1017.
288. Kaneva E., Vladykin N., Scordari F., Mesto E. Structural disorder in tokkoite from Murun massif (Russia) // Book of Abstracts, XLI Congresso AIC, Verona. 2012. P. 134.
289. Kaneva E.V., Bogdanov A.I., Radomskaya T.A., Shendrik R.Y. Rare cyclosilicate odintsovite $\text{K}_2\text{Na}_4\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{Be}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{38}$: new crystal-chemical data. Mineralogy and Petrology. 2024b. <https://doi.org/10.1007/s00710-024-00864-3>

290. Kaneva E.V., Radomskaya T.A., Shendrik R.Y., Chubarov V.M., Amosova A.A., Mitichkin M.A. FTIR, XRF and powder XRD experimental study of charoite: crystal chemical features of two associated generations / in *Minerals: Structure, Properties, Methods of Investigation* (eds. Votyakov, S., Kiseleva, D., Grokhovsky, V., Shchapova, Y.). Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. Springer, Cham. 2020d. P. 97–104.
291. Kaneva E.V., Radomskaya T.A., Suvorova L.F., Mitichkin M.A. Fluorcarletonite, IMA 2019-038. CNMNC Newsletter No. 51 // *European Journal of Mineralogy*. 2019a. P. 31.
292. Kaneva E.V., Radomskaya T.A., Uzhegova Y. Fedorite in Charoite and Brookite-Feldspar-Quartz Rocks of the Alkaline Murun Complex / In: Marin, Y. (eds) XIII General Meeting of the Russian Mineralogical Society and the Fedorov Session. GMRMS 2021. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. Springer, Cham. 2023d. P. 628–636.
293. Kaneva E.V., Shendrik R.Y., Radomskaya T.A., Suvorova L.F. Fedorite from Murun alkaline complex (Russia): spectroscopy and crystal chemical features // *Minerals*. 2020e. 10. P. 702.
294. Kaneva E.V., Shendrik R.Y., Vladykin N.V., Mesto E. Agrellite from Dara-i-Pioz (Tajikistan) and Murun (Russia) massifs: a comparative EPMA, SCXRD, FTIR, EPR and luminescence study // *Book of abstracts “XIX International meeting on crystal chemistry, X-ray diffraction and spectroscopy of minerals, АПАТИТЫ*. 2019b. P. 79.
295. Kaneva E.V., Shendrik R.Y., Vladykin N.V., Radomskaya T.A. Crystal-chemical features of rare and complex silicates from charoite rocks of the Malyy Murun volcano-plutonic alkaline complex / in *Alkaline Rocks, Kimberlites and Carbonatites: Geochemistry and Genesis: Proceedings of the XV International Seminar "Deep-seated magmatism, its sources and plumes"*, Eds. Vladykin N. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. Springer, Cham, 202b1. P. 115–129.
296. Kaneva E.V., Smelyy R.V. New insights into the silicates with tubular structures (Murun massif): properties and applications // *Book of abstracts of Second International scientific conference of young scientists and specialists “Multidisciplinary approaches in solving modern problems of fundamental and applied sciences”*, Baku, Azerbaijan. 2020. P. 261–263.
297. Kaneva E.V., Suvorova L.F., Tauson V.L. Crystal structures of novel synthesized potassium silicates and aluminosilicates with rare earth elements: $K_3REESi_6O_{15} \cdot nH_2O$ (REE = Tm, Eu) and $K_2REEAlSi_4O_{12} \cdot nH_2O$ (REE = Pr, Tb, Dy) // *Journal of Chemical Crystallography*. 2020f. 50. P. 219–224.
298. Kaneva E.V., Vladykin N.V., Mesto E., Lacalamita M., Scordari F., Schingaro E. Refinement of the crystal structure of vlasovite from Burpala Massif (Russia) // *Crystallography Reports*. 2018b. 63. P. 1092–1098.

299. Kanmani G.V., Ponnusamy V., Rajkumar G., Kennedy S.M.M. A new milarite type KMLS:Eu³⁺ orange-red-emitting phosphor for pc-white LEDs and Forensic applications // *Ceramics International*. 2023, in press.
300. Karimova O., Burns P.C. Silicate tubes in the crystal structure of manaksite / in *Minerals as Advanced Materials I* (ed. Krivovichev S.V.), Springer-Verlag, New York, 2007. P. 153–156.
301. Karthikeyani A., Sathriya N., Anbukumaran K. Photo luminescence studies of stillwellite type Eu³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ co-doped lanthanum borosilicate up conversion luminescent materials for solar energy applications // *Materials Today: Proceedings*. 2020. 23. P. 123–130.
302. Kasatkin A.V., Cámara F., Chukanov N., Škoda R., Nestola F., Agakhanov A., Belakovskiy D.I., Lednyov V.S. Patynite, NaKCa₄[Si₉O₂₃], a new mineral from the Patynskiy massif, Southern Siberia, Russia // *Minerals*. 2019. 9. P. 611.
303. Kasay G.M., Bolarinwa A.T., Aromolaran O.K., Nzolang C., Mambo V.S. A review of the geological settings, ages and economic potentials of carbonatites in the Democratic Republic of Congo // *Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy, Section B: Applied Earth Science*. 2021. 130 (3). P. 143–160.
304. Kato T., Miúra Y., Murakami N. Crystal structure of sugilite // *Mineralogical Journal*. 1976. 8. 3. P. 184–192.
305. Kawamura K., Kawahara A. The crystal structure of synthetic copper sodium silicate: CuNa₂Si₄O₁₀ // *Acta Crystallographica*. 1977. B 33. P. 1071–1075.
306. Keppler H., Wyllie P.J. Role of fluids in transport and fractionation of uranium and thorium in magmatic processes // *Nature*. 1990. 348. 6301. P. 531–533.
307. Khomyakov A.P. *Mineralogy of hyperagpaitic alkaline rocks*. Clarendon Press, Oxford, UK, 1995.
308. Kimata M. Synthesis and properties of reedmergnerite // *The Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists*. 1977. 72. 4. P. 162–172.
309. Kirk R.D. The luminescence and tenebrescence of natural and synthetic sodalite // *American Mineralogist*. 1955. 40. P. 22–31.
310. Kirm M., Demidenko V., Denks V., Feldbach E., Lushchik A., Lushchik C., Martinson I. Excitations in halogen-containing aluminosilicate optical ceramics // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 1999. 101. P. 593–597.
311. Knyazev A.V., Chernorukov N.G., Komshina M.E. Synthesis and study of some thorium-containing silicates of the ekanite group // *Radiochemistry*. 2012. 54 (5). P. 431–434.
312. Knyazev A.V., Smirnova N.N., Manyakina M.E., Shushunov A.N., Bulanov E.N., Lelet M.I., Savushkin I.A. Thermodynamic properties of synthetic turkestanite KNaCaTh(Si₈O₂₀) // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2016. 92. P. 8–11.

313. Kokubo T. A–W glass-ceramic: processing and properties / in: Hench LL, Wilson J (eds) *An introduction to bioceramics*, World Scientific, London. 1993. P. 75–88.
314. Kolitsch U., Tillmanns E. The structural relation between the new synthetic silicate $\text{K}_2\text{ScFSi}_4\text{O}_{10}$ and narsarsukite, $\text{Na}_2(\text{Ti},\text{Fe}^{3+})(\text{O},\text{F})\text{Si}_4\text{O}_{10}$ // *European Journal of Mineralogy*. 2004. 16. P. 143–149.
315. Kolitsch U., Weil M., Kovrugin V.M., Krivovichev S.V. Crystal chemistry of the variscite and metavariscite groups: crystal structures of synthetic $\text{CrAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and natural bonacinaite, $\text{ScAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Mineralogical Magazine*. 2020. 84. 568–583.
316. Konev A.A., Vorobyev Y.I., Bulakh A.G. Charoit – der Schmuckstein aus Sibirien und seine seltenen Begleit-minerale // *Lapis*. 1993. P. 13–20.
317. Kord M., Marghussian V.K., Eftekhari-yekta B., Bahrami A. Effect of ZrO_2 addition on crystallization behaviour, porosity and chemical–mechanical properties of a $\text{CaO-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ microporous glass ceramic // *Materials Research Bulletin*. 2009. 44. P. 1670–1675.
318. Kostov-Kytin V.V., Kerestedjian T.N. Rietveld analysis of elpidite framework flexibility using in situ powder XRD data of thermally treated samples // *Minerals*. 2020. 10. P. 639.
319. Kraipok A., Intawin P., Bintachitt P., Leenakul W., Khamman O., Eitssayeam S., Tunkasiri T., Pengpat K. Influence of heat treatment temperature on the properties of the lithium disilicate-fluorcanasite glass-ceramics // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2021. P. 1–13.
320. Krivovichev S.V. Feldspar polymorphs: diversity, complexity, stability // *Записки Российского минералогического общества*. 2020. 149 (4). С.16–66.
321. Krivovichev S.V. Symmetry and structural complexity of minerals of deep geospheres of the Earth (Pyrolite Model) // *Doklady Earth Science*. 2024. <https://doi.org/10.1134/S10283334X24603791>
322. Krivovichev S. Topological complexity of crystal structures: quantitative approach // *Acta Crystallographica*. 2012. A68. P. 393–398.
323. Krivovichev S. Structural and topological complexity of zeolites: an information-theoretic analysis // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013a. 171. P. 223–229.
324. Krivovichev S. Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world // *Mineralogical Magazine*. 2013b. 77 (3). P. 275–326.
325. Krivovichev S. Structural diversity and complexity of antiperovskites // *Coordination Chemistry Reviews*. 2024. 498. P. 215484.

326. Krivovichev S. Hydrogen bonding and structural complexity of the $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3$ polymorphs (clinoclase, gilmarite): a theoretical study // *Journal of Geosciences*. 2017a. 62 (2). P. 79–85.
327. Krivovichev S. Structure description, interpretation and classification in mineralogical crystallography // *Crystallography Reviews*. 2017b. 23 (1). P. 2–71.
328. Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Hazen R.M., Aksenov S.M., Avdontseva M.S., Banaru A.M., Gorelova L.A., Ismagilova .M., Korniyakov I.V., Kuporev I.V., Morrison S.M., Panikorovskii T.L., Starova G.L. Structural and chemical complexity of minerals: an update // *Mineralogical Magazine*. 2022. 86 (2). P. 183–204.
329. Krivovichev S., Zolotarev A., Popova V. Hydrogen bonding and structural complexity in the $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ polymorphs (pseudomalachite, ludjibaite, reichenbachite): combined experimental and theoretical study // *Structural Chemistry*. 2016. 27 (6). P. 1715–1723.
330. Krivovichev V.G., Krivovichev S.V., Starova G.L. Structural and chemical diversity and complexity of sulfur minerals // *Minerals*. 2023. 13 (8). P. 1069.
331. Krzhizhanovskaya M. G., Kopylova Y.O., Obozova E.D., Zalesskii V.G., Lushnikov S.G., Gorelova L.A., Shilovskikh V.V., Ugolkov V.L., Britvin S.N., Pekov I.V. Thermal evolution of stillwellite, CeBSiO_5 , a natural prototype for a family of NLO-active materials // *Journal of Solid State Chemistry*. 2023. 318. P. 123786.
332. Krzhizhanovskaya M.G., Gorelova L.A., Bubnova R.S., Pekov I.V., Krivovichev S.V. High-temperature crystal chemistry of layered calcium borosilicates: $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ (datolite), $\text{Ca}_4\text{B}_5\text{Si}_3\text{O}_{15}(\text{OH})_5$ ('bakerite') and $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ (synthetic analogue of okayamalite) // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2018. 45. P. 463–473.
333. Krzhizhanovskaya M.G., Vereshchagin O.S., Kopylova Yu.O., Gorelova L.A., Pankin D.V., Yukhno V.A., Vlasenko N.S., Bocharov V.M., Britvin S.N. The structural origin and boundaries of thermal transitions in stillwellite-type LnBSiO_5 // *Optical Materials*. 2024. 147. P. 114651.
334. Kudryavtseva I., Liblik P., Lushchik A., Lushchik C., Nagirnyi V., Vasil'chenko E. Color center formation by synchrotron radiation in the $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Na})_{1.6}$ optical ceramic // *Physics of the Solid State*. 2001. 43 (5). P. 830–835.
335. Kumawat V.S. Bandhu Ghosh S., Bandyopadhyay-Ghosh S. Microporous biocomposite scaffolds with tunable degradation and interconnected microarchitecture-A synergistic integration of bioactive chain silicate glass-ceramic and poly (ϵ -caprolactone) // *Polymer Degradation and Stability*. 2019. 165. P. 20–26.
336. Kumawat V.S. Vyas A., Bandyopadhyay-Ghosh S., Bandhu Ghosh S. Selectively modified nanostructured fluorcanasite glass-ceramic with enhanced micromechanical properties // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2020. 547. P. 120303.

337. Kuznicki S.M., Bell V.A., Nair S., Hillhouse H.W., Jacobinas R.M., Braunbarth C.M., Toby B.H., Tsapatsis M. A titanosilicate molecular sieve with adjustable pores for size-selective adsorption of molecules // *Nature*. 2001. 412. P. 720–724.
338. Lacalamita M. Micro-FTIR and EPMA characterisation of charoite from Murun massif (Russia) // *Journal of Spectroscopy*. 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/9293637>.
339. Lacalamita M., Cametti G., Mesto E., Schingaro E. Armstrongite at non ambient conditions: an in-situ high temperature single crystal X-ray diffraction study // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. 275. P. 180–190.
340. Lacalamita M., Mesto E., Kaneva E., Merli M., Schingaro E. High temperature studies of fedorite and fluorcarletonite from the Murun alkaline complex (Russia) // *Abstract book of Congresso congiunto SIMP, SGI, SOGEI, AIV – The Geoscience paradigm: resources, risk and future perspectives*. 2023a. Potenza (Italy). P. 500.
341. Lacalamita M., Mesto E., Kaneva E., Radomskaya T., Shendrik R., Schingaro E. High-temperature behavior of fedorite, a rare alkaline calcium phyllosilicate // *Abstract book of the 3rd European mineralogical conference (EMC2020), Cracow, Poland*. 2021. P. 222.
342. Lacalamita M., Mesto E., Kaneva E., Scordari F., Pedrazzi G., Vladykin N., Schingaro E. Structure refinement and crystal chemistry of tokkoite and tinaksite from the Murun massif (Russia) // *Mineralogical Magazine*. 2017. 81 (2). P. 251–272.
343. Lacalamita M., Mesto E., Kaneva E., Shendrik R., Radomskaya T., Schingaro E. High-temperature behaviour of fedorite, $\text{Na}_{2.5}(\text{Ca}_{4.5}\text{Na}_{2.5})[\text{Si}_{16}\text{O}_{38}]\text{F}_2 \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$, from the Murun alkaline complex, Russia // *Mineralogical Magazine*. 2023b. 87 (4). P. 542–553.
344. Langreiter T., Kahlenberg V. TEV – a program for the determination of the thermal expansion tensor from diffraction data // *Crystals*. 2015. 5 (1). P. 143–153.
345. Lavarde S., Chiappino L., Alves P., Astolfi M. Les Minéraux du massif volcanique du Fogo, Ile de São Miguel, Açores, Portugal // *Le Règne Mineral*. 2019. 145. P. 30–50.
346. Le Page Y., Perrault G. Structure cristalline de la lemoynite $(\text{Na,K})_2\text{CaZr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{26} \cdot 5\text{--}6\text{H}_2\text{O}$ // *Canadian Mineralogist*. 1976. 14. P. 132–138.
347. Levinson A.A. A system of nomenclature for rare-earth minerals // *American Mineralogist*. 1966. 51. 1–2. P. 152–158.
348. Li H., Wu Y., Chen F., Cheng J. Influence of heat treatment on crystallization properties of colored RcS glass-ceramics // *Journal of the Chinese Ceramic Society*. 2011. 39 (1). P. 143–146.
349. Li Y., Krivovichev S.V., Burns P.C. The crystal structure of thornasite, $\text{Na}_{12}\text{Th}_3[\text{Si}_8\text{O}_{19}]_4(\text{H}_2\text{O})_{18}$: A novel interrupted silicate framework // *American Mineralogist*. 2000. 85. 10. P. 1521–1525.

350. Li Y., Li L., Yu J. Applications of zeolites in sustainable chemistry // *Inside Chemistry*. 2017. 3 (6). P. 928–949.
351. Libowitzky E. Correlation of O–H stretching frequencies and O–H...O hydrogen bond lengths in minerals // *Monatshefte für Chemie*. 1999. 130. P. 1047–1059.
352. Liebau F. Structural chemistry of silicates: structure, bonding, and classification. Springer, New York, 2012.
353. Lin Z., Domingues J.P., Rocha J., Carlos L.D. A zirconosilicate system suitable for lanthanide framework incorporation // *Journal of luminescence*. 2007. 122. P. 902–904.
354. Linthout K. Alkali-zirconosilicates in peralkaline rocks // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1984. 86. P. 155–158.
355. Liu Y., Li W., Xia Y. Recent progress in polyanionic anode materials for Li (Na)-ion batteries // *Electrochemical Energy Reviews*. 2021. 4 (3). P. 447–472.
356. Livingstone A., Atkin D., Hutchison D., Al-Hermezi H.M. Iraqite, a new rare-earth mineral of the ekanite group // *Mineralogical Magazine*. 1976. 40. P. 441–445.
357. Lotarev S.V. Lipatiev A.S., Lipateva T.O., Fedotov S.S., Naumov A.S., Moiseev I.A., Sigaev V.N. Ultrafast-laser vitrification of laser-written crystalline tracks in oxide glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2019. 516. P. 1–8.
358. Lushchik A., Kirm M., Kudryavtseva I., Lushchik C., Martinson I., Nagirnyi V., Vasil'chenko E. Creation of electronic excitations and defects by VUV radiation (6–40 eV) in wide-gap solids // *Radiation Effects and Defects in Solids*. 2002a. 157. 6–12. P. 537–543.
359. Lushchik A., Kirm M., Lushchik C., Martinson I., Nagirnyi V., Vasil'chenko E. Nano-scale radiation effects in wide-gap crystals under irradiation by VUV photons // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2002b. 191. 1–4. P. 135–143.
360. Lushchik C., Demidenko V., Kirm M., Kudryavtseva I., Lushchik A., Martinson I., Nagirnyi V., Vasil'chenko E. Creation of F centres and multiplication of electronic excitations in $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{NaBr})_{2x}$ optical ceramics under VUV irradiation // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2001. 13. 27. P. 6133.
361. Lv P., Wang C., Stevansson B., Yu Y., Wang T., Edén M. Impact of the cation field strength on physical properties and structures of alkali and alkaline-earth borosilicate glasses // *Ceramics International*. 2022. 48. 13. P. 18094–18107.
362. Lyalina L.M., Selivanova E.A., Zozulya D.R., Ivanyuk G.Yu. Beryllium mineralogy of the Kola peninsula, Russia – a review // *Minerals*. 2019. 9. P. 12.
363. Majzlan J., Dachs E., Benisek A., Plášil J., Sejkora J. Thermodynamics, crystal chemistry and structural complexity of the $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x$ phases: $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH})$, metahohmannite, butlerite,

parabutlerite, amarantite, hohmannite, and fibroferrite // *European Journal of Mineralogy*. 2018. 30. P. 259–275.

364. Makovicky E., Balić-Žunić T. New measure of distortion for coordination polyhedral // *Acta Crystallographica*. 1998. B54. P. 766–773.

365. Mann J.M., McMillen C.D., Kolis J.W. Crystal chemistry of alkali thorium silicates under hydrothermal conditions // *Crystal Growth & Design*. 2015. 15 (6). P. 2643–2651.

366. Marchuk M.V., Medvedev V.Ya., Ivanova L.A., Sokolova T.S., Danilov B.S., Gladkochub D.P. Charoite. Experimental studies // *Geodynamic and Tectonophysics*. 2016. 7 (1). P. 105–118.

367. Marks M.A., Hettmann K., Schilling J., Frost B.R., Markl G. The mineralogical diversity of alkaline igneous rocks: critical factors for the transition from miaskitic to agpaitic phase assemblages // *Journal of Petrology*. 2011. 52 (3). P. 439–455.

368. Martin Pozas J.M., Rossi G., Tazzoli V. Re-examination and crystal structure analysis of litidionite // *American Mineralogist*. 1975. 60. P. 471–474.

369. Martins T., Kressall R., Medici L., Chakhmouradian A.R. Cancrinite–vishnevite solid solution from Cinder Lake (Manitoba, Canada): crystal chemistry and implications for alkaline igneous rocks // *Mineralogical Magazine*. 2017. 81 (5). P. 1261–1277.

370. Mason R.A. The ordering behaviour of reedmergnerite, NaBSi_3O_8 // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1980. 72. 3. P. 329–333.

371. Matsueda H., Miura Y., Rucklidge J. Natroapophyllite, a new orthorhombic sodium analog of apophyllite I. Description, occurrence, and nomenclature // *American Mineralogist*. 1981. 66. P. 410–423.

372. McAndrew J., Scott T.R. Stillwellite, a new rare-earth mineral from Queensland // *Nature*. 1955. 176. P. 509–510.

373. McCusker L.B. IUPAC nomenclature for ordered microporous and mesoporous materials and its application to non-zeolite microporous mineral phases // *Reviews in mineralogy and geochemistry*. 2005. 57. 1. P. 1–16.

374. 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. P. 3–13.

375. 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) // *Pure and Applied Chemistry*. 2001. 73. 2. P. 381–394.

376. McDonald A.M., Chao G.Y. Lalondeite, a new hydrated Na-Ca fluorosilicate species from Mont Saint-Hilaire, Quebec: description and crystal structure // *Canadian Mineralogist*. 2009. 47. P. 181–191.
377. McDonald A.M., Chao, G.Y. Martinite, a new hydrated sodium calcium fluorborosilicate species from Mont Saint-Hilaire, Quebec: description, structure determination and genetic implication // *Canadian Mineralogist*. 2007. 45. P. 1281–1292.
378. Medved D.B. Hackmanite and its tenebrescent properties // *American Mineralogist*. 1954. 39. P. 615–629.
379. Melo P., Kotlarz M., Marshall M., Magallanes M., Ferreira A.M., Gentile P., Dalgarno K. Effects of alumina on the thermal processing of apatite-wollastonite: changes in sintering, microstructure and crystallinity of compressed pellets // *Journal of the European Ceramic Society*. 2020. 40. P. 6107–6113.
380. Merízio L.G., Machado I.P., Vastamäki R., de Camargo A.S.S., Lastusaari M. Multifunctional persistent luminescent and photochromic hackmanite-based materials prepared by microwave-assisted solid-state synthesis // *Optical Materials*. 2024. 155. P. 115826.
381. Mesto E., Kaneva E., Lacalamita M., Schingaro E., Scordari F., Vladykin N. Structural disorders in narsarsukite structure // *Abstract book, Rendiconti Online della Societa' Geologica Italiana*. 2015a. 35. 2. P. 242.
382. Mesto E., Kaneva E., Lacalamita M., Schingaro E., Scordari F., Vladykin N. Structural disorders in narsarsukite from Murun (Russia) // *Periodico di Mineralogia. ECMS*. 2015b. P. 123–124.
383. Mesto E., Kaneva E., Schingaro E., Vladykin N., Lacalamita M., Scordari F. Armstrongite from Khan Bogdo (Mongolia): crystal structure determination and implications for zeolite-like cation exchange properties // *American Mineralogist*. 2014. 99. P. 2424–2432.
384. Mesto E., Lacalamita M., Kaneva E., Shendrik R., Bogdanov A., Merli M., Schingaro E. High temperature behavior of fluorcarletonite, $\text{KNa}_4\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{CO}_3)_4(\text{F},\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, from Murun Alkaline Complex (Russia) appraised by experimental and theoretical methods // *Mineralogical Magazine*. 2024. 88 (4). P. 493–502.
385. Meutzner F., Nestler T., Zschornak M., Canepa P., Gautam G.S., Leoni S., Adams S., Leisegang T., Blatov V.A., Meyer D.C. Computational analysis and identification of battery materials // *Physical Sciences Reviews*. 2018. P. 20180044.
386. Miller C.A., Kokubo T., Reaney I.M., Hatton P.V., James P.F. Formation of apatite layers on modified canasite glass-ceramics in simulated body fluid // *Journal of Biomedical Materials Research*. 2001. 59 (3). P. 473–480.
387. Miller C.A., Reaney I.M., Hatton P.V., James P.F. Crystallization of canasite/frankamenite-based glass-ceramics // *Chemistry of Materials*. 2004. 16. P. 5736–5743.

388. Milnes A.R., Fitzpatrick R.W. Titanium and zirconium minerals // Minerals in soil environments. 1989. 1. P. 1131–1205.
389. Milton C., Axelrod J.M., Grimaldi F.S. New minerals, reedmergnerite ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$) and eitelite ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{CO}_2$) associated with leucosphenite, shortite, searlesite, and crocidolite in the Green River formation, Utah // American Mineralogist. 1955. 40. P. 326–327.
390. Milton C., Chao E.C.T., Axelrod J.M., Grimaldi F.S. Reedmergnerite, NaBSi_3O_8 , the boron analogue of albite, from the Green River formation, Utah // American Mineralogist. 1960. 45. P. 188–199.
391. Mintova S., Jaber M., Valtchev V. Nanosized microporous crystals: emerging applications // Chemical Society Reviews. 2015. 44 (20). P. 7207–7233.
392. Mitchell R.H., Burns P.C. The structure of fedorite: a re-appraisal // Canadian Mineralogist. 2001. 39. P. 769–777.
393. Miyake M., Akachi T., Matsuda M. Preparation, structure and photocatalytic properties of cancrinite encapsulating lead and sulfide ions // Journal of Materials Chemistry. 2005. 15 (7). P. 791–797.
394. Mollazadeh S., Eftekhari Yekta B., Javadpour J., Yusefi A., Jafarzadeh T.S. The role of TiO_2 , ZrO_2 , BaO and SiO_2 on the mechanical properties and crystallization behavior of fluorapatite–mullite glass–ceramics // Journal of Non-Crystalline Solids. 2013. 361. P. 70–77.
395. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // Journal of Applied Crystallography. 2011. 44. P. 1272–1276.
396. Moore P.B., Shen J. Crystal structure of steenstrupine: a rod structure of unusual complexity // Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. 1983. 31. P. 47–67.
397. Moreno-Torres J.A., Flores-Acosta M., Ramírez-Bon R., Coutino-Gonzalez E. Lead confinement and fluorimetric detection using zeolites: towards a rapid and cost-effective detection of lead in water // Journal of Physics: Photonics. 2021. 3 (3). P. 034003.
398. Mucalo M.R. Animal-bone derived hydroxyapatite in biomedical applications / in: Hydroxyapatite (Hap) for Biomedical Applications, Mucalo (Ed.), Woodhead Publ. Ser. Biomater., Ed., Woodhead Publishing, 2015. P. 307–342.
399. Muhammed F.K., Moorehead R., van Noort R., Pollington S. Factors controlling crystallization of miserite glass-ceramic // Dental Materials. 2015. 31. 1469–1473.
400. Muhammed F.K., Pollington S., Liu Y. A brief review of miserite glass-ceramics // Transactions of the Indian Ceramic Society. 2018. 77. 4. P. 181–187.
401. Mukherjee D.P., Das S.K. Synthesis and characterization of machinable glass-ceramics added with B_2O_3 // Ceramics International. 2014. 40. P. 12459–12470.

402. Murakami N., Kato T., Miura Y., Hirowatari F. Sugilite, a new silicate mineral from Iwagi Islet, Southwest Japan // *Mineralogical Journal*. 1976. 8 (2). P. 110–121.
403. Nagashima M., Fukuda C., Matsumoto T., Imaoka T., Odicino G., Armellino G. Aluminosugilite, $\text{KNa}_2\text{Al}_2\text{Li}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$, an Al analogue of sugilite, from the Cerchiara mine, Liguria, Italy // *European Journal of Mineralogy*. 2020. 32. P. 57–66.
404. 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. 233–241.
405. Nakamoto K., Fujita J., Tanaka S., Kobayashi M. Infrared spectra of metallic complexes. IV. Comparison of the infrared spectra of Unidentate and Bidentate metallic complexes // *Journal of the American Chemical Society*. 1957. 79 (18). P. 4904–4908.
406. Nasdala L., Sameera K.A., Fernando G.W.A., Wildner M., Habler G., Erlacher A., Škoda R. The shape of ekanite // *Gems & Gemology*. 2022. 58. P. 156–167.
407. Nedel'ko V.V., Chukanov N.V., Pekov I.V. Dehydration kinetics of the microporous zirconosilicate elpidite // *Inorganic Materials*. 2011. 47. P. 502–505.
408. Nespolo M., Ferraris G., Ohashi H. Charge distribution as a tool to investigate structural details: meaning and application to pyroxenes // *Acta Crystallographica*. 1999. B55. P. 902–916.
409. Neumann H., Bergstol S., Nilssen B. Stillwellite in the Langesundfjord nepheline syenite pegmatite dykes // *Norsk Geologisk Tidsskrift*. 1966. 46. P. 327–334.
410. Novak A. Hydrogen bonding in solids. Correlation of spectroscopic and crystallographic data / in: *Large Molecules. Structure and Bonding*, Springer, Berlin, Heidelberg. 1974. 18. P. 177–216.
411. Olivier C., Gihwala D., Peisach M., Pineda C., Pienaar H. Determination of lithium in the gem mineral sugilite // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1983. 76 (1). P. 241–248.
412. Omar A.A., Hamzawy E.M.A., Farag M.M. Crystallization of fluorcanasite-fluorrichterite glasses // *Ceramics International*. 2009. 35. P. 301–307.
413. Ottolini L., Oberti R. Accurate quantification of H, Li, Be, B, F, Ba, REE, Y, Th, and U in complex matrixes: a combined approach based on SIMS and single-crystal structure refinement // *Analytical Chemistry*. 2000. 72. P. 3731–3738.
414. Palatinus L., Chapuis G. SUPERFLIP - a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions // *Journal of Applied Crystallography*. 2007. 40. P. 786–790.
415. Park S.-H., Hoelzel M., Boysen H., Schmidbauer E. Lithium conductivity in an Li-bearing double-ring silicate mineral, sogdianite // *Journal of Solid State Chemistry*. 2007. 180 (4). P. 1306–1317.

416. Park S.-H., Paulmann C., Hoelzel M., Hochleitner R. Mechanism for the combined Li–Na ionic conductivity in sugilite ($\text{Fe}_2\text{Na}_2\text{K}[\text{Li}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$)-type compounds // *Minerals*. 2023. 13. P. 620.
417. Pasero M (2023) The New IMA List of minerals. International Mineralogical Association. Commission on new minerals, nomenclature and classification (IMA-CNMNC). <http://cnmnc.units.it/>
418. Pauling L. The structure of some sodium and calcium aluminosilicates // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 1930. 16. P. 453–459.
419. Peacor D.R., Buerger M.J. The determination and refinement of the structure of narsarsukite, $\text{Na}_2\text{TiOSi}_4\text{O}_{10}$ // *American Mineralogist*. 1962. 47. P. 539–556.
420. Pekkan G., Pekkan K., Park J., Oztürk A. A study on microstructural characterization of the interface between apatite-wollastonite based glass ceramic and feldspathic dental porcelain // *Ceramics International*. 2016. 42. P. 19245–19249.
421. Pekov I.V., Chukanov N.V. Microporous framework silicate minerals with rare and transition elements: minerogenetic aspects // *Reviews in mineralogy and geochemistry*. 2005. T. 57 (1). P. 145–171.
422. Pekov I.V., Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Yakovenchuk V.N., Armbruster T., Pakhomovsky Y.A. Crystal chemistry and nomenclature of the lovozerite group // *European Journal of Mineralogy*. 2009. 21. P. 1061–1071.
423. Pekov I.V., Nikolaev A.P. Minerals of the pegmatites and hydrothermal assemblages of the Koashva deposit (Khibiny, Kola peninsula, Russia) // *Mineralogical Almanac*. 2013. 18. 2. P. 6–65.
424. Pekov I.V., Olysyh L.V., Chukanov N.V., Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu., Van K.V., Giester G., Tillmanns E. Crystal chemistry of cancrinite-group minerals with an AB-type framework: a review and new data. I. Chemical and structural variations // *Canadian Mineralogist*. 2011. 49. P. 1129–1150.
425. Perks C., Mudd G. Titanium, zirconium resources and production: a state of the art literature review // *Ore Geology Reviews*. 2019. 107. P. 629–646.
426. Perrault G., Richard P. L'ekinite de Saint-Hilaire, P.Q. // *Canadian Mineralogist*. 1973. 11. P. 913–929.
427. Perrault G., Semenov E.I., Bikova A.V., Capitonova T.A. La lemoynite, un nouveau silicate hydraté de zirconium et de sodium de St. Hilaire, Québec // *Canadian Mineralogist*. 1969. 9. P. 585–596.
428. Perrault G., Szymański J.T. Steacyite, a new name, and a re-evaluation of the nomenclature of "ekinite"-group minerals // *The Canadian Mineralogist*. 1982. 20. P. 59–63.

429. Petersen O.V., Gault R.A., Balić-Žunić T. Odintsovite from the Ilímaussaq alkaline complex, South Greenland // *Contribution to the mineralogy of Ilímaussaq*, no. 105. *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Monatshefte*. 2001. 5. P. 235–240.
430. Petersen O.V., Johnsen O., Micheelsen H.I. Turkestanite from the Ilímaussaq alkaline complex, south Greenland // *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*. 1999. 9. P. 424–432.
431. Peterson R.C. The structure of hackmanite, a variety of sodalite, from Mont St-Hilaire, Quebec // *Canadian Mineralogist*. 1983. 21. P. 549–552.
432. Phillips M.L., Shea L.E., Tallant D.R., Walko R.J., Nenoff T.M. Reduced sulfoaluminates as cathodoluminescent phosphors / in *Physics and Chemistry of Luminescent Materials: Proceedings of the Eighth International Symposium, The Electrochemical Society*. 2000. 99. P. 45.
433. Pinckney L.R., Beall G.H., Andrus R.L. Strong sintered miserite glass-ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 1999. 82 (9). P. 2523–2528.
434. Plášil J., Petříček V., Majzlan J. A commensurately modulated structure of parabutlerite, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{SO}_4(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Acta Crystallographica*. 2017. B73. P. 856–862.
435. Pohwat P.W., Cook R.B. Carletonite, Mont Saint-Hilaire, La Vallée-du-Richelieu RCM, Montérégie, Québec, Canada // *Rocks and Minerals*. 2016. 91. P. 48–51.
436. Pollington S., van Noort R. Manufacture, characterization and properties of novel fluorcanasite glass-ceramics // *Journal of Dentistry*. 2012. 40. P. 1006–1017.
437. Poojary D.M., Bortun A.I., Bortun L.N., Clearfield A. Structural studies on the ion-exchanged phases of a porous titanosilicate, $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Inorganic Chemistry*. 1996. 35. P. 6131–6139.
438. Poojary D.M., Cahill R.A., Clearfield A. Synthesis, crystal-structures, and ion-exchange properties of a novel porous titanosilicate // *Chemistry of Materials*. 1994. 6. P. 2364–2368.
439. Post J.E., Bish D.L., Heaney P.J. Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of sepiolite // *American Mineralogist*. 2015. 92. P. 91–97.
440. Pouchou J.L., Pichoir F. Electron Probe Quantitation / in Eds. Heinrich K., Newbury D., New-York: Plenum Press, 1991.
441. Powers J., Abbott R., Fratoni M., Kramer K., Latkowski J., Seifried J., Taylor J. Neutronics design of a thorium-fueled fission blanket for LIFE (Laser Inertial Fusion-Based Energy) // *Proceedings of the 2010 International Congress on Advances in Nuclear Power Plants (ICAPP'10)*, San Diego, CA. 2010. P. 10134.
442. Rahaman M.N., Day D.E., Bal B.S., Fu Q., Jung S.B., Bonewald L.F., Tomsia A.P. Bioactive glass in tissue engineering // *Acta biomaterialia*. 2011. 7. 6. P. 2355–2373.
443. Rajasekaran K.C. Narsarsukite from Mont St. Hilaire, Quebec, Canada // *Canadian Mineralogist*. 1966. 8. P. 506–514.

444. Rashwan M., Cattell M.J., Hill R.G. The effect of barium content on the crystallization and microhardness of barium fluormica glass-ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 2019. 39. P. 2559–2565.
445. Raut S.K., Dhoble N.S., Park K., Dhoble, S.J. Precipitation based synthesis and luminescence of Ln^{3+} (Eu, Ce, Dy, Sm, Tb) activated $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ – walstromite cyclosilicate phosphors // *Materials Chemistry and Physics*. 2014. 147 (3). P. 594–603.
446. Read A.J. Narsarsukite from Mayor Island, New Zealand // *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*. 1991. 34. 337–340.
447. Reguir E.P., Chakhmouradian A.R., Evdokimov M.D. The mineralogy of a unique baratovite- and miserite-bearing quartz – albite – aegirine rock from the Dara-i-Pioz complex, Northern Tajikistan // *Canadian Mineralogist*. 1999. 37. P. 1369–1384.
448. Renner B., Lehmann G. Correlation of angular and bond length distortions in TO_4 units in crystals // *Zeitschrift für Kristallographie*. 1986. 175. P. 43–59.
449. Richard P.P., Perrault G. Structure cristalline de l'ekanite de St.-Hilaire, P.Q. // *Acta Crystallographica*. 1972. B28. P. 1994–1999.
450. Richet P., Mysen B., Andrault D. Melting and premelting of silicates: Raman spectroscopy and X-ray diffraction of Li_2SiO_3 and Na_2SiO_3 // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1996. 23 (3). P. 157–172.
451. Robinson K., Gibbs G.V., Ribbe P.H. Quadratic elongation: A quantitative measure of distortion in coordination polyhedral // *Science*. 1971. 172. P. 567–570.
452. Rocha J., Anderson M.W. Microporous titanosilicates and other novel mixed octahedral-tetrahedral framework oxides // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2000. 2000. 801–818.
453. Rocha J., Ferreira P., Lin Z., Agger J.R., Anderson M.W. Synthesis and characterisation of a microporous zirconium silicate with the structure of petarasite // *Chemical Communications*. 1998. 12. P. 1269–1270.
454. Rocha J., Lin Z. Microporous mixed octahedral-pentahedral-tetrahedral framework silicates // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2005. 57 (1). P. 173–201.
455. Roelofsen J.N., Veblen D.R. Relationships among zirconosilicates: examination by cathodoluminescence and transmission electron microscopy // *Mineralogy and Petrology*. 1999. 67. P. 71–84.
456. 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. P. 40–45.
457. Röska B., Akter I., Hoelzel M., Park S.-H. Na^+/Li^+ -ionic conductivity in $\text{Fe}_2\text{Na}_2\text{K}[\text{Li}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$ // *Journal of Solid State Chemistry*. 2018. 264. 98–107.

458. Ross N.L. Framework structures // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2000. 41 (1). P. 257–287.
459. Rouquérol J., Avnir D., Fairbridge C.W., Everett D.H., Haynes J.H., Pericone N., Ramsay J.D.F., Sing K.S.W., Unger K.K. Recommendations for the characterization of porous solids // *Pure and Applied Chemistry*. 1994. 66. P. 1739–1758
460. Rozhdestvenskaya I., Mugnaioli E., Czank M., Depmeier W., Kolb U., Reinholdt A., Weirich T. The structure of charoite, $(K,Sr,Ba,Mn)_{15-16}(Ca,Na)_{32}[Si_{70}(O,OH_{180})(OH,F)_4 \cdot nH_2O]$, solved by conventional and automated electron diffraction // *Mineralogical Magazine*. 2010. 74 (1). P. 159–177.
461. Rozhdestvenskaya I., Mugnaioli E., Czank M., Depmeier W., Kolb U., Merlino S. Essential features of the polytypic charoite-96 structure compared to charoite-90 // *Mineralogical Magazine*. 2011. 75 (6). P. 2833–2846.
462. Rozhdestvenskaya I.V., Nikishova L.V., Lazebnik K.A. The crystal structure of frankamenite // *Mineralogical Magazine*. 1996. 60. P. 897–905.
463. Rozhdestvenskaya I.V., Nikishova L.V., Lazebnik Yu.D., Lazebnik K.A. The crystal structure of tokkoite and its relation to the structure of tinaksite // *Zeitschrift für Kristallographie*. 1989. 189. P. 195–204.
464. Saadaldin S.A., Dixon S.J., Costa D.O., Rizkalla A.S. Synthesis of bioactive and machinable miserite glass-ceramics for dental implant applications // *Dental Materials*. 2013. 29 (6). 645–655.
465. Salama S.N., Darwish H., Abo-Mosallam H.A. HA forming ability of some glass-ceramics of the $CaMgSi_2O_6-Ca_5(PO_4)_3F-CaAl_2SiO_6$ system // *Ceramics International*. 2006. 32. P. 357–364.
466. Salinas A.J., Román J., Vallet-Regi M., Oliveira J.M., Correia R.N., Fernandes M.H. In vitro bioactivity of glass and glass-ceramics of the $3CaO \cdot P_2O_5-CaO \cdot SiO_2-CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ system // *Biomaterials*. 2000. 21 P. 251–257.
467. Salinas-Sanchez A., Garcia-Muñoz J.L., Rodriguez-Carvajal J., Saez-Puche R., Martinez J.L. Structural characterization of R_2BaCuO_5 ($R = Y, Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Gd, Eu$ and Sm) oxides by X-ray and neutron diffraction // *Journal of Solid State Chemistry*. 1992. 100. P. 201–211.
468. Salman S.M., Salama S.N., Abo-Mosallam H.A. Contributions of CaO and SrO in crystallization and properties of some glasses based on stoichiometric tetra-silicic fluoromica // *Ceramics International*. 2017. 43. P. 9424–9430.
469. Salvi S., Williams-Jones A.E. Zirconosilicate phase relations in the Strange Lake (Lac Brisson) pluton, Quebec-Labrador, Canada // *American Mineralogist*. 1995. 80. P. 1031–1040.

470. Sapozhnikov A.N., Kaneva E.V. Deformation mechanism of the LOSOD-type framework in minerals of bystrite subgroup with a change in temperature and chemical composition // *Crystallography Reports*. 2018. 63. 7. P. 1099–1103.
471. Sapozhnikov A.N., Kaneva E.V., Suvorova L.F., Levitsky V.I., Ivanova L.A. Sulfhydrylbystrite, $\text{Na}_5\text{K}_2\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{S}_5)(\text{SH})$, 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. P. 383–402.
472. Sapozhnikov A.N., Tauson V.L., Lipko S.V., Shendrik R.Y., Levitskii V.I., Suvorova L.F., Chukanov N.V., Vigasina M.F. On the crystal chemistry of sulfur-rich lazurite, ideally $\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)(\text{S}_3)^-\cdot n\text{H}_2\text{O}$ // *American Mineralogist*. 2021. 106 (2). P. 226–234.
473. Schaller W.T. Miserite from Arkansas: a renaming of natroxonolite // *American Mineralogist*. 1950. 35. P. 911–921.
474. Schingaro E., Lacalamita M., Mesto E., Della Ventura G. Thermal stability and dehydration of armstrongite, a microporous zirconium silicate // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018. 272. P. 137–142.
475. Schingaro E., Mesto E., Lacalamita M., Scordari F., Kaneva E., Vladykin N. Single-crystal diffraction, EMPA, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy study of narsarsukite from Murun massif, Russia // *Mineralogical Magazine*. 2017. 81 (2). P. 339–354.
476. Schmidmair D., Kahlenberg V., Grießer A. $\text{K}_2\text{CaSi}_4\text{O}_{10}$: a novel phase in the ternary system $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ and member of the litidionite group of crystal structures // *Journal of the American Ceramic Society*. 2017. 101 (2). P. 919–927.
477. Scott J.D. Crystal structure of miserite, a zoltai type 5 structure // *Canadian Mineralogist*. 1976. 14. P. 515–528.
478. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica*. 1976. A32. P. 751–767.
479. Shaw S., Henderson M.B., Clark S. In-situ synchrotron study of the kinetics, thermodynamics, and reaction mechanisms of the hydrothermal crystallization of gyrolite, $\text{Ca}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{60}(\text{OH})_8\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ // *American Mineralogist*. 2002. 87. P. 533–541.
480. Sheldrick G.M. CELL_NOW, program for unit cell determination. University of Göttingen, Germany, 2003.
481. Sheldrick G.M. SADABS, Program for empirical absorption correction of area detector data. University of Göttingen, Germany, 2003.
482. Sheldrick G.M. XPREP, version 2008/2. Bruker-AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2008.
483. Shendrik R., Kaneva E., Radomskaya T., Sharygin T., Marfin A. Relationship between the structural, vibrational and optical properties of microporous cancrinite // *Crystals*. 2021. 11. P. 280.

484. Shi Y., Liang J.K., Zhang H., Yang J.L., Zhuang W.D., Rao G.H. Crystal structure and vibrational spectra studies of stillwellite compounds NdBSiO_5 // *Journal of alloys and compounds*. 1997. 259. 1–2. P. 163–169.
485. Shigley J.E., Koivula J.I., Fryer C.W. The occurrence and gemological properties of Wessels mine sugilite // *Gems & Gemmology*. 1987. P. 78–89.
486. Sidike A., Sawuti A., Wang X.-M., Zhu H.-J., Kobayashi S., Kusachi I., Yamasita N. Fine structure in photoluminescence spectrum of center in sodalite // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2007. 34. P. 477–484.
487. Sigaev V.N., Stefanovich S.Y., Sarkisov P.D., Lopatina E.V. Stillwellite glass-ceramics with ferroelectric properties // *Materials Science and Engineering: B*. 1995. 32. 1–2. P. 17–23.
488. Siidra O.I., Krivovichev S.V., Depmeier W. Crystal structure of $\text{Pb}_6\text{O}[(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{20}]$ // *Glass Physics and Chemistry*. 2009. 35. P. 406–410.
489. Skomurski F.N., Shuller L.C., Ewing R.C., Becker U. Corrosion of UO_2 and ThO_2 : A quantum-mechanical investigation // *Journal of Nuclear Materials*. 2008. 375. 3. P. 290–310.
490. Smet S., Verlooy P., Duerinckx K., Breynaert E., Taulelle F., Martens J.A. Double-four-ring $[\text{Si}_8\text{O}_{12}][\text{OH}]_8$ cyclosilicate and functionalized spherosilicate synthesis from $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4][\text{H}_7[\text{Si}_8\text{O}_{20}] \cdot 5.33\text{H}_2\text{O}]$ cyclosilicate hydrate crystals // *Chemistry of Materials*. 2017. 29 (12). P. 5063–5069.
491. Socrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts. John Wiley & Sons Ltd., 2001.
492. Sokolova E., Cámara F. From structure topology to chemical composition. III. Titanium silicates: the crystal chemistry of barytolamprophyllite // *Canadian Mineralogist*. 2008. 46 (2). P. 403–412.
493. Sokolova E., Hawthorne F.C. From structure topology to chemical composition. V. Titanium silicates: the crystal chemistry of nacreniobsite-(Ce) // *Canadian Mineralogist*. 2008. 46 (5). P. 1333–1342.
494. Sokolova E., Hawthorne F.C. The crystal chemistry of silicate minerals with chains of $[\text{TiO}_6]$ octahedra // *Canadian Mineralogist*. 2004. 42. P. 807–824.
495. Sokolova E., Hawthorne F.C., Ball N.A., Mitchell R.H., Della Ventura G. Vlasovite, $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{Si}_4\text{O}_{11})$, from the Kipawa alkaline complex, Quebec, Canada: crystal-structure refinement and infrared spectroscopy // *Canadian Mineralogist*. 2006. 44. P. 1349 – 1356.
496. Sokolova E.V., Hawthorne F.C., Pautov L.A. The crystal chemistry of Li-bearing minerals with the milarite-type structure: the crystal structure of end-member sogdianite // *Canadian Mineralogist*. 2000. 38 (4). P. 853–859.

497. Sokolova G.V., Kashaev A.A., Drits V.A., Ilyukhin V.V. The crystal structure of fedorite // *Soviet Physics, Crystallography*. 1983. 28. P. 95–97.
498. Song C., Guo Q., Liu Y., Rao Y., Liao L. Photochromism, UV-Vis, vibrational and fluorescence spectroscopy of differently colored hackmanite // *Crystals*. 2023. 13 (11). P. 1607.
499. Spek A.L. Structure validation in chemical crystallography // *Acta Crystallographica D*. 2009. 65. P. 148–155.
500. Stewart D.B. Narsarsukite from Sage Greek, Sweetgrass Hills, Montana // *American Mineralogist*. 1959. 44. P. 265–273.
501. Stroud C.E., Stencel J.M., Todd Jr. L.T. Infrared spectra of cathodochromic sodalite // *Journal of Chemical Physics*. 1979. 83. P. 2378–2382.
502. Su Y., Balmer M.L. Raman spectroscopic studies of silicotitanates // *Journal of Physical Chemistry B*. 2000. 104. P. 8160–8169.
503. Szymański J.T., Owens D.R., Roberts A.C., Ansell H.G., Chao G.Y. A mineralogical study and crystal-structure determination of nonmetamict ekanite, $\text{ThCa}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$ // *The Canadian Mineralogist*. 1982. 20. P. 65–75.
504. Takav P., Banijamali S., Sedaghat Ahangari Hossein Zadeh A., Mobasherpour I. Influence of TiO_2 content on phase evolution, microstructure and properties of fluorcanasite glass-ceramics prepared through sintering procedure for dental restoration applications // *Ceramics International*. 2018. 44 (6). P. 7057–7066.
505. Taroev V.K., Kashaev A.A., Malcherek T., Goettlicher J., Kaneva E.V., Vasiljev A.D., Suvorova L.F., Suvorova D.S., Tauson V.L. Crystal structures of new potassium silicates and aluminosilicates of Sm, Tb, Gd, and Yb and their relation to the armstrongite ($\text{CaZr}(\text{Si}_6\text{O}_{15})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) structure // *Journal of Solid State Chemistry*. 2015. 227. P. 196–203.
506. Tauson V., Sapozhnikov A., Kaneva E., Lipko S. Reversion of incommensurate modulation in cubic lazurite: Example of reversible forced equilibrium? // *Natural Resources*. 2014. 5. P. 761–771.
507. Taylor M., Brown G.E. High-temperature structural study of the $P2_1/a \leftrightarrow A2/a$ phase transition in synthetic titanite, CaTiSiO_5 // *American Mineralogist*. 1976. 61. P. 435–447.
508. Taylor M.J., Marshall D.J., Forrester P.A., McLaughlan S.D., Forrester P. A. Colour centres in sodalites and their use in storage displays // *Radio Electronic Engineer*. 1970. 40 (1). P. 17–24.
509. Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: its composition and evolution. An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks. Blackwell, Oxford, 1985.
510. Taylor S.R., McLennan S.M. The geochemical evolution of the continental crust // *Reviews of Geophysics*. 1995. 33. P. 241–265.

511. Tchernev D.I. Natural zeolites in solar energy heating, cooling, and energy storage // *Reviews in mineralogy and geochemistry*. 2001. 45 (1). P. 589–617.
512. Thompson F.C., Matsumoto M.A., Biguetti C.C., Rennó A.C.M., de Andrade Holgado L., Santiago Junior J.F., Munerato M.S., Saraiva P.P. Distinct healing pattern of maxillary sinus augmentation using the vitroceraamic Biosilicate®: study in rabbits // *Materials Science and Engineering C*. 2019. 99. P. 726–734.
513. Tostanoski N.J., Möncke D., Youngman R., Sundaram S.K. Structure-terahertz property relationship in sodium borosilicate glasses // *International Journal of Applied Glass Science*. 2023. 14. 2. P. 288–306.
514. Tyutyunnik A.P., Leonidov I.I., Surat L.L., Berger I.F., Zubkov V.G. Crystal structure, morphotropic phase transition and luminescence in the new cyclosilicates $\text{Sr}_3\text{R}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$, R= Y, Eu–Lu // *Journal of Solid State Chemistry*. 2013. 197. P. 447–455.
515. Uno T., Kasuga T., Nakajima K. High-strength mica-containing glass-ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 1991. 74. P. 3139–3141.
516. Upton B.G., Macdonald R., Hill P.G., Jefferies B., Ford C.E. Narsarsukite: a new occurrence in peralkaline trachyte, south Greenland // *Mineralogical Magazine*. 1976. 40. P. 737–746.
517. Uvarova Y.A., Sokolova E., Hawthorne F.C., Liferovich R.P., Mitchell R.H. The crystal chemistry of shcherbakovite from the Khibina massif, Kola Peninsula, Russia // *Canadian Mineralogist*. 2003. 41. P. 1193–1201.
518. Uvarova Yu. A., Sokolova E., Hawthorne F.C., Agakhanov A.A., Pautov L.A. The crystal structure of arapovite $\text{U}^{4+}(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{K}_{1-x}\square_x)[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$, $x \approx 0.5$, a new mineral species of the steacyite group from the Dara-i-Pioz moraine, Thien-Shan mountains, Tajikistan // *Canadian Mineralogist*. 2004. 42. P. 1005–1011.
519. Uvarova Yu.A., Sokolova E., Hawthorne F.C., Agakhanov A.A., Pautov L.A., Karpenko V.Yu. The crystal chemistry of senkevichite, $\text{CsKNaCa}_2\text{TiO}[\text{Si}_7\text{O}_{18}(\text{OH})]$ // *Canadian Mineralogist*. 2006. 44. P. 1341–1348.
520. van der Stok J., Lieshout E., El-Massoudi Y., Kralingen G., Patka P. Bone substitute in the Netherlands – a systematic literature review // *Acta Biomaterialia*. 2011. 7. P. 739–750.
521. Vigier M., Fritsch E., Cavignac T., Latouche C., Jobic S. Shortwave UV blue luminescence of some minerals and gems due to titanate groups // *Minerals*. 2023. 13 (1). P. 104.
522. Vilalva F.C.J., Vlach S.R.F. Major- and trace-element composition of REE-rich turkestanite from peralkaline granites of the Morro Redondo Complex, Graciosa Province, south Brazil // *Mineralogical Magazine*. 2010. 74 (4). P. 645–658.
523. Voronkov A.A., Pyatenko Y.A. X-ray diffraction study of the atomic structure of stillwellite $\text{CeBO}[\text{SiO}_4]$ // *Soviet physics. Crystallography*. 1967. 12. P. 258–265.

524. Vuori S., Colinet P., Lehtiö J.-P., Lemiere A., Norrbo I., Granström M., Konu J., Ågren G., Laukkanen P., Petit L., Airaksinen A.J. van Goethem L., Le Bahers T., Lastusaari M. Reusable radiochromic hackmanite with gamma exposure memory // *Materials Horizons*. 2022. 9 (11). P. 2773–2784.
525. Vyas A., Bandhu Ghosh S., Bandyopadhyay-Ghosh S., Agrawal A. K., Khare D., Dubey, A. K. Digital light processing mediated 3D printing of biocomposite bone scaffolds: Physico-chemical interactions and in-vitro biocompatibility // *Polymer Composites*. 2022. 43 (5). P. 3175–3188.
526. Vyas A., Kumawat V.S., Bandhu Ghosh S., Bandyopadhyay-Ghosh S. Microstructural analysis and bioactive response of selectively engineered glass-ceramics in simulated body fluid // *Materials Technology*. 2020. P. 1–9.
527. Wagner C., Parodi G.C., Semet M., Robert J.-L., Berrahma M., Velde D. Crystal chemistry of narsarsukite // *European Journal of Mineralogy*. 1991. 3. P. 575–585.
528. Waitzman M.D. Grape's the color, sugilite's the stone // *Lapidary Journal*. 1982. 36. P. 1334–1338.
529. Wan H., Ma W., Zhou K., Cao Y., Liu X., Ma R. Advanced silicon nanostructures derived from natural silicate minerals for energy storage and conversion // *Green Energy & Environment*. 2022. 7 (2). P. 205–220.
530. Wang D.Y., Wang L.L., Lee T.J., Chen T.M., Cheng B.M. Charge-transfer luminescence and energy transfer in Eu²⁺-doped barium zirconosilicates // *Journal of The Electrochemical Society*. 2011. 158 (12). P. J377.
531. Wang X., Chen Y., Liu F., Pan Z. Solar-blind ultraviolet-C persistent luminescence phosphors // *Nature communications*. 2020. 11. P. 2040.
532. Warner T.E. Artificial hackmanite Na₈[Al₆Si₆O₂₄]Cl_{1.8}S_{0.1} by a structure-conversion method with annealing under a reducing atmosphere / in: *Synthesis, properties and mineralogy of important inorganic materials*. Wiley, Hoboken. 2011. P. 240–253.
533. Warner T.E., Hutzen A.J.H. The effects of sulfur intercalation on the optical properties of artificial 'hackmanite', Na₈[Al₆Si₆O₂₄]Cl_{1.8}S_{0.1}; 'sulfosodalite', Na₈[Al₆Si₆O₂₄]S; and natural tugtupite, Na₈[Be₂Al₂Si₈O₂₄](Cl,S)_{2-δ} // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2012. 39. P. 163–168.
534. Warren B.E., Amberg C.R. X-ray study of narsarsukite, Na₂(Ti,Fe)Si₄O₁₁ // *American Mineralogist*. 1934. 19. P. 546–548.
535. Wedepohl K.H. The composition of the continental crust // *Geochimica et cosmochimica Acta*. 1995. 59 (7). P. 1217–1232.
536. Wierzbicka-Wieczorek M., Göckeritz M., Kolitsch U., Lenz C., Giester G. Two structure types based on Si₆O₁₅ rings: synthesis and structural and spectroscopic characterisation of

$\text{Cs}_{1.86}\text{K}_{1.14}\text{DySi}_6\text{O}_{15}$ and $\text{Cs}_{1.6}\text{K}_{1.4}\text{SmSi}_6\text{O}_{15}$ // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2015. 14. P. 2426–2436.

537. Williams E.R., Simmonds A., Armstrong J.A., Weller M.T. Compositional and structural control of tenebrescence // *Journal of Materials Chemistry*. 2010. 20. P. 10883–10887.

538. Williams J.F. The igneous rocks of Arkansas // *Arkansas Geological Survey Annual Report for 1890*. 1891. 2. P. 358.

539. Wunder B., Stefanski J., Wirth R., Gottschalk M. Al-B substitution in the system albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)–reedmergnerite (NaBSi_3O_8) // *European Journal of Mineralogy*. 2013. 25. 4. P. 499–508.

540. Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Y.A., Selivanova E.A., Mikhailova J.A., Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Zalkind O.A. Ellingsenite, $\text{Na}_5\text{Ca}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{38}(\text{OH})_{13}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a new martinite-related mineral species from phonolite of the Aris alkaline complex, Namibia // *Canadian Mineralogist*. 2011. 49. P. 1099–1107.

541. Yang H., Prewitt C.T. Chain and layer silicates at high temperatures and pressures // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2000. 41 (1). P. 211–255.

542. Yang S.-Y., Zhang R.-X., Jiang S.-Y., Xie J. Electron probe microanalysis of variable oxidation state oxides: protocol and pitfalls // *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2018. 42. P. 131–137.

543. Yarovoy, P.N. *Laser-Induced Luminescence Identification of Materials*. 1996. Available online: <https://luminescence.csiro.au/> (accessed on 17 February 2022).

544. Zahoransky T., Friis H., Marks M.A.W. Luminescence and tenebrescence of natural sodalites: a chemical and structural study // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2016. 43. P. 459–480.

545. Zeitner J.C. Any way it's royal – the story of sugilite // *Lapidary Journal*. 1982. 36. P. 1316–1324.

546. Zema M., Ventruti G., Lacalamita M., Scordari F. Kinetics of Fe-oxidation/deprotonation process in Fe-rich phlogopite under isothermal conditions // *American Mineralogist*. 2010. 95. 10. P. 1458–1466.

547. Zema M., Ventruti G., Tarantino S., Micelli C. A new thermal and atmospheric conditioning device for in situ single-crystal diffraction is up and running // *Geosciences for a sustainable future*. Torino, 19-21 September, 2022. S18–21.

548. Zhang Y., Zhao Y., Otroshchenko T., Han S., Lund H., Rodemerck U., Linke D., Jiao H., Jiang G., Kondratenko E.V. The effect of phase composition and crystallite size on activity and selectivity of ZrO_2 in non-oxidative propane dehydrogenation // *Journal of Catalysis*. 2019. 371. P. 313–324.

549. Zhang Z., Yuan X., Wang M., Zhou C., Tang Y., Chen X., Lin M., Cheng D. Alkaline-lacustrine deposition and paleoenvironmental evolution in Permian Fengcheng formation at the Mahu sag, Junggar Basin, NW China // *Petroleum Exploration and Development*. 2018. 45. P. 1036–1049.
550. Zhou O., Dolgov L., Srivastava A.M., Zhou L., Wang Z., Shi J., Drami'canin M.D., Brik M.G.; Wu M. Mn^{2+} and Mn^{4+} red phosphors: synthesis, luminescence and applications in WLEDs. A review // *Journal of Materials Chemistry C*. 2018. 11. P. 2652–2671.
551. Zhu S., Qin Y., Liu X., Wei C., Zhu X., Zhang W. Origin of dolomitic rocks in the lower Permian Fengcheng formation, Junggar Basin, China: evidence from petrology and geochemistry // *Mineralogy and Petrology*. 2017. 111. P. 267–282.
552. Zilio S.C., Bagnato V.S. Infrared spectra of natural sodalite // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1984. 88 (7). P. 1373–1376.
553. Zolotarev A.A., Krivovichev S.V., Panikorovskii T.L., Gurzhiy V.V., Bocharov V.N., Rassomakhin M.A. Dmisteinbergite, $CaAl_2Si_2O_8$, a metastable polymorph of anorthite: crystal-structure and Raman spectroscopic study of the holotype specimen // *Minerals*. 2019. 9. P. 570.
554. Zubkova N.V., Nikolova R.P., Chukanov N.V., Kostov-Kytin V.V., Pekov I.V., Varlamov D.A., Larikova T.S., Kazheva O.N., Chervonnaya N.A., Shilov G.V., Pushcharovsky D.Yu. Crystal chemistry and properties of elpidite and its Ag-exchanged forms // *Minerals*. 2019. 9. P. 420.
555. Zubkova N.V., Pekov I.V., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O., Turchkova A.G., Larikova T.S., Pushcharovsky D.Y. A highly hydrated variety of elpidite from the Khibiny alkaline complex, Kola Peninsula, Russia // *Mineralogical Magazine*. 2020. 85 (4). 1–7.
556. Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu. New data on the crystal structures of natural zirconosilicates: structure refinements and ion-exchange behavior // *Zeitschrift für Kristallographie*. 2008. 223. P. 98–108.
557. Бакакин В.В., Балко В.П., Соловьева Л.П. Кристаллические структуры миларита, арменита и согдианита // *Кристаллография*. 1974. 19 (4). С. 741–745.
558. Богданов А.И., Шендрик Р.Ю., Канева Е.В. Квантовохимическое моделирование колебательных спектров природных минералов // *Материалы XVIII молодежной конференции с международным участием по люминесценции и лазерной физике, Иркутск*. 2021. С. 26.
559. Владыкин Н.В., Матвеева Л.Н., Богачева Н.Г., Алексеев Ю.А. Новые данные о чароите и чароитовых породах / В кн.: *Минералогия и генезис цветных камней Восточной Сибири*. Новосибирск: Наука. 1983. С. 41–56.
560. Владыкин, Н.А., Коваленко, В.И., Кашаев, А.А., Сапожников, А.Н., Писарская, В.А. Новый силикат кальция и циркония – армстронгит // *Доклады АН СССР*. 1973. 209 (5). С. 1185–1188.

561. Владыкин, Н.В., Коваленко, В.И. Циркониевые силикаты. Армстронгит / В кн.: Минералы Монголии, под ред. Новгородовой М.И., ЭКОСТ. 2006. С. 250 – 256.
562. Власов К.А., Кузьменко М.В., Еськова Е.М. Ловозерский щелочной массив. Москва, издательство АН СССР, 1959.
563. Воробьёв Е.И. Чароит. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео». 2008.
564. Воронков А.А., Жданова Т.А., Пятенко Ю.А. Уточнение структуры власовита, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{11}$ и некоторые особенности состава и строения цирконосиликатов // Кристаллография. 1974. 19. С. 252–259.
565. Воронков А.А., Пятенко Ю.А. Кристаллическая структура власовита // Кристаллография. 1961. 6. С. 937–943.
566. Гобечия Е.Р., Пеков И.В., Пушаровский Д.Ю., Феррарис Дж., Гула А., Зубкова Н.В., Чуканов Н.В. Новые данные о власовите: уточнение кристаллической структуры и эффект радиационного повреждения кристалла в ходе рентгеновского эксперимента // Кристаллография. 2003. 48 (5). С. 808–812.
567. Григорьева А.А., Зубкова Н.В., Пеков И.В., Колич У., Пушаровский Д.Ю., Вигасина М.Ф., Гистер Г., Джорджевич Т., Тиллманнс Е., Чуканов Н.В. Кристаллохимия эльпидита из Хан-Богдо (Монголия) и его К- и Rb-замещенных форм // Кристаллография. 2011. 56 (5). С. 890–899.
568. Гриценко Ю.Д., Ерёмин Е.Н., Вигасина М.Ф., Вяткин С.В., Огородова Л.П., Мальцев В.В., Мельчакова Л.В. Содалит: спектроскопические и термохимические исследования // Геохимия. 2023. 68 (7). С. 720–729.
569. Деркачева Е.С., Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С. Термическое поведение ридмерджерита NaBSi_3O_8 и сирлезита $\text{NaBSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ // Физика и химия стекла. 2017. 43. 5. С. 516–521.
570. Дорфман М.Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит-уртитах горы Юкспор Хибинского массива. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1962.
571. Дорфман М.Д., Рогачев Д.Л., Горощенко З.И., Успенская Е.И. Канасит, новый минерал. // Труды Минералогического музея АН СССР. 1959. 9. С. 158–166.
572. Дорфман М.Д., Чирагов М.И. Гидродельхайелит, продукт гипергенного изменения дельхайелита // Труды Минералогического музея АН СССР. 1979. 28. С. 172–175.
573. Дусматов В.Д., Ефимов А.Ф., Катаева З.Т., Хорошилова Л.А., Янулов К.П. Согдианит – новый минерал // ДАН СССР. 1968. 182 (5). С. 1176–1177.
574. Дусматов В.Д., Ефимов А.Ф., Семенов Е.И. Первые находки стиллвеллита в СССР // Доклады академии наук СССР. 1963. 153. 4. С. 913–915.

575. Дусматов В.Д., Попова Н.А., Кабанова Л.К. О первой находке ридмерджнерита в СССР // ДАН Тадж. ССР. 1967. 10. С. 51–53.
576. Евдокимов М.Д., Регир Е.П. Канасит в чароититах Мурунского щелочного комплекса (месторождение «Сиреневый камень») // ЗВМО. 1994. 123 (1). С. 104–118.
577. Зубкова Н.В., Ксенофонтов Д.А., Кабалов Ю.К., Чуканов Н.В., Неделько В.В., Пеков И.В., Пушаровский Д.Ю. Структурные превращения при дегидратации микропористого цирконосиликата эльпидита // Неорганические материалы. 2011. 47 (5). С. 575–581.
578. Зубкова Н.В., Чуканов Н.В., Пеков И.В., Пушаровский Д.Ю. Низководный канкринит: структура и индикаторное значение // ДАН. 2011. 439 (2). С. 248–251.
579. Илюшин Г.Д., Воронков А.А., Илюхин В.В., Невский Н.Н., Белов Н.В. Кристаллическая структура природного моноклинного катаплеита $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // ДАН СССР. 1981. 260 (3). С. 623–627.
580. Илюшин Г.Д., Воронков А.А., Невский Н.Н., Илюхин В.В., Белов Н.В. Кристаллическая структура хилаирита, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // ДАН СССР. 1981. 260 (3). С. 1118–1120.
581. Кабалов Ю.К., Соколова Е.В., Паутов Л.А., Шнайдер Ю. Кристаллическая структура нового минерала туркестанита – кальциевого аналога стисиита // Кристаллография. 1998. 43 (4). С. 632–636.
582. Кабалов Ю.К., Соколова Е.В., Паутов Л.А. Уточнение кристаллической структуры согдианита методом Ритвельда // ДАН. 1993. 332 (5). С. 571–574.
583. Канева Е., Шендрик Р., Радомская Т., Богданов А. Редкие силикаты щелочных пород Мурунского массива: кристаллохимические и оптические особенности // Материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции «Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России», Якутск. 2023а. С. 80–83.
584. Канева Е.В. Revision of the crystal structural model of triclinic polymorph of lazurite // Материалы Международной молодёжной научно-практической конференции Россия-Монголия, Иркутск, Россия, Улан-Батор, Монголия. 2016. С. 135–136.
585. Канева Е.В. Редкие силикаты со сложными структурами (Мурунский массив): кристаллохимический обзор // Материалы XI Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования», Екатеринбург. 2020. С. 113–115.
586. Канева Е.В., Lacalamita M., Mesto E., Schingaro E., Шендрик Р. Высокотемпературная кристаллохимия сложных слоистых силикатов щелочных пород Мурунского массива // Материалы XIV Всероссийской научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования, Екатеринбург. 2024а. С. 61.

587. Канева Е.В., Белозерова О.Ю., Радомская Т.А., Шендрик Р.Ю. Ридмерджерит и стиллуэллит-(Ce) из щелочного массива Дара-й-Пиоз: к вопросу о высокотемпературном поведении боросиликатов // Литосфера. 2024b. 24. 2. С. 326–340.

588. Канева Е.В., Богданов А.И., Шендрик Р.Ю. Интерпретация ИК-спектров сложных силикатов тинаксита и токкоита с использованием сочетания ИК-спектроскопии и *ab initio* расчетов // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2023), ГЕОХИ РАН, Москва. 2023b. С. 361–364.

589. Канева Е.В., Владыкин Н.В., Радомская Т.А., Шендрик Р.Ю., Суворова Л.Ф., Митичкин М.А., Mesto E. Кристаллохимические особенности редких и сложных силикатов из чароитовых пород Маломурунского вулcano-плутонического щелочного комплекса // Труды XV Международного семинара «Глубинный магматизм, его источники и Плюмы», Саки, Крым. 2019a. С. 285 – 305.

590. Канева Е.В., Владыкин Н.В., Место Э., Скордари Ф. Рентгеноструктурное и кристаллохимическое исследование агреллита из месторождений Дара-й-Пиоз (Таджикистан) и Мурун (Россия) // Материалы V Международной конференции молодых учёных и специалистов памяти академика А.П. Карпинского, Санкт-Петербург. 2017a. С. 755–757.

591. Канева Е.В., Левицкий И.В. Уточнение средней структуры лазурита фиолетовой окраски из Тултуйского месторождения // Материалы Юбилейного съезда Российского минералогического общества «200 лет РМО», Санкт-Петербург. 2017. 1. С. 69–71.

592. Канева Е.В., Левицкий И.В., Сапожников А.Н., Суворова Л.Ф. Кристаллохимические особенности высокосернистого кубического лазурита из Мало-Быстринского месторождения (ЮЗ Прибайкалье, Россия) // Сборник материалов Международной конференции молодых учёных «Молодёжь в науке–2017», Минск. 2017. 2. С. 354–359.

593. Канева Е.В., Место Э., Владыкин Н.В., Скордари Ф., Лакаламита М., Скингаро Э. Сравнительный кристаллохимический и топологический анализ цирконосиликатов из щелочных пород Бурпалинского (Россия) и Хан-Богдинского (Монголия) месторождений // Материалы VII Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования», Екатеринбург. 2015. С. 61–63.

594. Канева Е.В., Панкратов В., Радомская Т.А., Белозерова О.Ю., Панкратова В., Шендрик Р.Ю. Оптическая спектроскопия боросиликатных минералов из щелочного месторождения Дара-й-Пиоз (Таджикистан) при возбуждении синхротронным излучением // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. 2023c. С. 365–368.

595. Канева Е.В., Радомская Т.А., Богданов А.И., Шендрик Р.Ю. Кольцевой бериллосиликат одинцовит из щелочных пород Мурунского массива: новые данные и кристаллохимические особенности // Сборник статей международной научной конференции «Щелочной и кимберлитовый магматизм Земли и связанные с ним месторождения стратегических металлов и алмазов», Апатиты. 2023d. С. 190–192.
596. Канева Е.В., Радомская Т.А., Богданов А.И., Шендрик Р.Ю. Особенности кристаллохимии редких силикатов щелочных пород Мурунского массива // Материалы XIII Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования», Екатеринбург. 2023е. С. 153–154.
597. Канева Е.В., Радомская Т.А., Суворова Л.Ф. Карлтонит в чароититах Мурунского массива (вторая находка в мире) // Материалы конференции «Минералогические музеи – 2019. Минералогия вчера, сегодня, завтра», Санкт-Петербург. 2019b. С. 120–121.
598. Канева Е.В., Радомская Т.А., Суворова Л.Ф., Шендрик Р.Ю. Федорит в чароитовых и брукиит-анатаз-кварцевых породах щелочного Мурунского комплекса // Труды к 90-летию ИГЕМ РАН «Породо-, минерало- и рудообразование: достижения и перспективы исследований, научное электронное издание ИГЕМ РАН. 2020а. С. 562–565.
599. Канева Е.В., Радомская Т.А., Шендрик Р.Ю., Чубаров В.М., Амосова А.А., Митичкин М.А., Соболева Е.А., Левицкий И.В. Кристаллохимические особенности «генераций» чароита // Материалы X Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования», Екатеринбург. 2019с. С. 109–111.
600. Канева Е.В., Сапожников А.Н. Исследование кристаллической структуры триклинного лазурита при низкой температуре // Материалы Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Геонауки-2016», Иркутск. 2016а. С. 317–321.
601. Канева Е.В., Сапожников А.Н. Исследование форм вхождения серы в минералы канкринитовой группы с помощью монокристалльного рентгеноструктурного анализа // Вопросы естествознания. 2015. 2. 6. Р. 44–48.
602. Канева Е.В., Сапожников А.Н. Кристаллохимические особенности минералов подгруппы быстрина группы канкринита // Труды XX Международного научного симпозиума студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр», Томск, ТПУ. 2016b. С. 149–151.
603. Канева Е.В., Сапожников А.Н. Механизм деформации LOS- и SOD- каркаса в минералах // Сборник тезисов Первого Российского кристаллографического конгресса «От конвергенции наук к природоподобным технологиям». Москва. 2016с. С. 81.
604. Канева Е.В., Сапожников А.Н. Фельдшпатоиды канкринит-содалитовой группы: новые кристаллохимические данные // Материалы Международной научной конференции,

посвященной 300-летию Минералогического музея имени А.Е. Ферсмана РАН, Москва. 2016d. С. 68–69.

605. Канева Е.В., Сапожников А.Н., Левицкий И.В. Сравнительный структурный анализ образцов кубического лазурита // Материалы XXVII Всероссийской молодежной конференции с участием исследователей из других стран, Иркутск. 2017с. С. 113–114.

606. Канева Е.В., Сапожников А.Н., Суворова Л.Ф. Кристаллическая структура хлорсодержащего минерала группы канкринита с быстриновым каркасом // Кристаллография. 2017d. 62. 4. Р. 579–586.

607. Канева Е.В., Сапожников А.Н., Суворова Л.Ф., Таусон В.Л. Средняя структура кубического лазурита до и после высокотемпературного отжига // Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Современные направления развития геохимии», посвященной 60-летию Института геохимии СО РАН и 100-летию со дня рождения академика Л.В. Таусона, Иркутск. 2017f. С. 182.

608. Канева Е.В., Суворова Л.Ф., Таусон В.Л. Кристаллические структуры новых синтезированных КDu- и КТb- алюмосиликатов // Журнал структурной химии. 2018. 59. 2. С. 391–397.

609. Канева Е.В., Суворова Л.Ф., Таусон В.Л. Кристаллические структуры новых синтезированных KREE- силикатов и алюмосиликатов // Материалы IX Сибирской конференции молодых учёных по наукам о Земле, Новосибирск. 2018b. С. 242–244.

610. Канева Е.В., Суворова Л.Ф., Таусон В.Л. Синтез и кристаллохимические особенности новых силикатных соединений К и редкоземельных элементов // Сборник тезисов XII Всероссийской молодёжной научной конференции с элементами научной школы «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», Санкт-Петербург. 2018с. С. 116–117.

611. Канева Е.В., Суворова Л.Ф., Таусон В.Л. Синтез и уточнение кристаллической структуры новых Тb- и Du-содержащих алюмосиликатов // Материалы IV Всероссийской молодежной научной конференции по геологии и геофизике, Улан-Удэ. 2017g. С. 144–145.

612. Канева Е.В., Черепанов Д.И., Суворова Л.Ф., Сапожников А.Н., Левицкий В.И. Ромбический лазурит Тултуйского месторождения (Прибайкалье) // ЗРМО. 2010. 139. 4. С. 95–101.

613. Канева Е.В., Шендрик Р.Ю. Кристаллохимические, колебательные и оптические особенности тинаксита и токкоита (Мурунский массив, Россия) // Материалы XII Международной школы по наукам о Земле имени профессора Л.Л. Перчука (ISES-2022), Петропавловск-Камчатский. 2022. С. 50.

614. Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Богданов А.И., Радомская Т.А., Белозерова О.Ю. Кристаллохимия и высокотемпературное поведение Fe-обогащенного согдианита // Материалы XIII Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования», Екатеринбург. 2023f. С. 155–157.

615. Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Радомская Т.А. Кристаллохимия сложных слоистых силикатов щелочных пород Мурунского массива // Материалы Годичного собрания РМО «Минералого-геохимические исследования для решения проблем петро- и рудогенеза, выявления новых видов минерального сырья и их рационального использования» и Федоровской сессии. 2023g. Санкт-Петербург. С. 278–279.

616. Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Радомская Т.А. Сравнительная кристаллохимия и природа окраски карлтонита (Мон-Сент-Илер, Канада) и фторкарлтонита (Мурун, Россия) // Тезисы X национальной кристаллохимической конференции, Приэльбрусье. 2021a. С. 159–160.

617. Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Радомская Т.А., Lacalamita M., Mesto E., Schingaro E. Особенности высокотемпературной дегидратации редких слоистых Ca-(Na)-(K)- силикатов // Тезисы докладов XX Международного совещания по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов и VI Международного совещания по органической минералогии, Санкт-Петербург. 2024с. С. 156.

618. Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Радомская Т.А., Белозерова О.Ю. Необычно богатый железом согдианит из месторождения Дара-й-Пиоз (Таджикистан) // Материалы XVI Международной научно-практической конференции «Новые идеи в науках о Земле». Т. 2. «Развитие новых идей и тенденций в науках о Земле: Геология, поиски, разведка и подсчет запасов месторождений углеводородов, минералогия, геохимия и петрография», Москва. 2023h. С. 71–74.

619. Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Радомская Т.А., Белозерова О.Ю. Новые данные о слоистом силикате – туркестаните: применение мультиметодного подхода в исследовании минералов // Материалы Всероссийской конференции (с участием зарубежных ученых) «Современные направления развития геохимии», Иркутск. 2022. 1. С. 224–225.

620. Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Радомская Т.А., Богданов А.И., Ужегова Ю.А. Кристаллохимия и спектроскопия микропористых минералов: взаимосвязь структурных, колебательных и оптических свойств // Сборник трудов XII Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования», Екатеринбург. 2021b. С. 65–67.

621. Карташов П.М. О новой находке нарсарсукиита в фенитизированных породах Ловозерского массива // ЗВМО. 1994. 123 (4). С. 58–66.

622. Кашаев А.А., Сапожников А.Н. Кристаллическая структура армстронгита // Кристаллография. 1978. 23 (5). С. 539–542.
623. Кирюхина Г.В., Якубович О.В., Довгалюк Ю.Н., Димитрова О.В., Волков А.С. Кристаллическая структура высококалиевого манаксита $K(K_{0.72}Na_{0.28})Mn[Si_4O_{10}]$ по данным низкотемпературного синхротронного эксперимента // Кристаллография. 2020. 65 (1). С. 38–45.
624. Князев А.В., Комшина М.Е., Жидков А.В., Плесовских А.С. Кристаллическая структура и тепловое расширение $RbNaCaTh(Si_8O_{20})$ // Журнал неорганической химии. 2013. 58 (10). С. 1311–1315.
625. Козлова П.С. Мизерит из Таласского хребта // Труды Минералогического музея АН СССР. 1962. 13. С. 198–204.
626. Конев А.А., Воробьев Е.И., Лазебник К.А. Минералогия Мурунского щелочного массива. Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГТМ. 1996.
627. Конев А.А., Воробьев Е.И., Сапожников А.Н., Парадина Л.Ф., Лапидес И.Л., Ущাপовская З.Ф. Стронцийсодержащий агреллит из района Мурунского щелочного массива // Минералогический журнал. 1987. 9 (3). С. 73–79.
628. Конев А.А., Воробьев Е.И., Сапожников А.Н., Пискунова Л.Ф., Ущাপовская З.Ф. Одинцовит – $K_2Na_4Ca_3Ti_2Be_4Si_{12}O_{38}$ – новый минерал (Мурунский массив) // ЗВМО. 1995. 124. 5. С. 92–96.
629. Костылева-Лабунцова Е.Е., Боруцкий Б.Е., Соколова М.Н., Шлюкова З.В., Дорфман М.Д., Дудкин О.Б., Козырева Л.В. Минералогия Хибинского массива (минералы). Том 2, Наука, Москва, 1978.
630. Кравченко С.М., Быкова А.В. Мизерит из южной Якутии. Минералогия пегматитов гидротермальных щелочных массивов. АН СССР, ИМГРЕ. 1967. С. 160–167.
631. Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С., Филатов С.К. Кристаллография и высокотемпературная кристаллохимия безводных боросиликатов щелочных и щелочноземельных металлов // Журнал структурной химии. 2014. 55. С. S163–S177.
632. Кривовичев С.В. Метастабильная кристаллизация и структурная сложность минералов // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. 2022. 507 (2). С. 224–228.
633. Куприянова И.И., Васильева З.В. О редкоземельном мизерите, дополнительные сведения о минералогии месторождений редких элементов // Геология месторождений редких элементов. 1961. 9. С. 139–147.
634. Кухаренко А.А., Орлова М.П., Булах А.Г., Багдасаров Е.А., Римская-Корсакова О.М., Нефедов Е.И., Ильинский Г.А., Сергеев А.С., Абакумова Н.Б. Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии. Изд-во Недр, 1965.

635. Лазебник К.А., Лазебник Ю.Д. Редкие силикаты – мизерит, канасит и федорит в чароитовых породах /В кн.: Минералогия и геохимия ультраосновных и щелочных пород Якутии. Якутск, 1981. С. 32–50.
636. Лазебник К.А., Никишова Л.В., Лазебник Ю.Д. Токкоит – новый минерал чароититов // Минералогический журнал. 1986. 8 (3). С. 85–89.
637. Либау Ф. Структурная химия силикатов. Пер. с англ., М.: Мир, 1988.
638. Мамедов Х.С., Белов Н.В. Кристаллическая структура ксонотлита // ДАН СССР. 1955. 104. С. 615 – 618.
639. Минералы. Справочник. Т. V. Каркасные силикаты. Выпуск 1. Силикаты с разорванными каркасами. Полевые шпаты / Отв. ред. Мозгова Н.Н., Соколова М.Н. М.: Наука, 2003.
640. Неделько В.В., Чуканов Н.В., Пеков И.В. Кинетика дегидратации микропористого цирконосиликата эльпидита // Неорганические материалы. 2011. 47 (5). С. 570–574.
641. Неронова Н.Н., Белов Н.В. Кристаллическая структура эльпидита. Диморфизм диметасиликатных радикалов // ДАН СССР. 1963. 150 (3). С. 642–645.
642. Неронова Н.Н., Белов Н.В., Кристаллическая структура эльпидита // Кристаллография. 1964. 9 (6). С. 828–834.
643. Никитин А.В., Белов Н.В. Кристаллическая структура батисита $\text{Na}_2\text{BaTi}_2\text{Si}_4\text{O}_{14} = \text{Na}_2\text{BaTi}_2\text{O}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ // ДАН СССР. 1962. 142 (6). С. 1401–1403.
644. Никишова Л.В., Лазебник К.А., Рождественская И.В., Емельянова Н.Н., Лазебник Ю.Д. Триклинный канасит из чароититов Якутии // Минералогический журнал. 1992. 14 (1). С. 71 – 77.
645. Никишова Л.В., Лазебник К.А., Рождественская И.В., Емельянова Н.Н., Лазебник Ю.Д. Франкаменит $\text{K}_3\text{Na}_3\text{Ca}_5(\text{Si}_{12}\text{O}_{30})\text{F}_3(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – новый минерал. Триклинный аналог канасита из чароититов // ЗВМО. 1996. 125 (2). С. 106–108.
646. Огородова Л.П., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Олысыч Л.В., Пеков И.В. Канкринит и канкрисилит Хибино-Ловозерского щелочного комплекса: термохимическое и термическое исследования // Геохимия. 2009. 3. С. 275–282.
647. Орлов М.М., Савинков А.В. Патент RU 2743371: Минеральная кормовая добавка на основе агреллита для повышения продуктивности и улучшения обменных процессов свиней (А23К50/30 – Корма), 2020.
648. Паутов Л.А., Агаханов А.А. Березанскит $\text{KLi}_3\text{Ti}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ – новый минерал // ЗВМО. 1997. 4. С. 75–80.

649. Паутов Л.А., Агаханов А.А., Соколова Е.В., Кабалов Ю.К. Туркестанит $\text{Th}(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{K}_{1-x}\square_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ – новый минерал со сдвоенными четверными кремний-кислородными кольцами // ЗВМО. 1997. 126 (6). С. 45–55.
650. Пеков И.В., Зубкова Н.В., Чуканов Н.В., Шарыгин В.В., Пушаровский Д.Ю. Кристаллохимия дельхайелита и гидродельхайелита // ДАН. 2009. 428 (4). С. 519–525.
651. Пеков И.В., Чуканов Н.В., Вигасина М.Ф., Зубкова Н.В., Щербаков В.Д. Необычные формы нахождения углерода, серы и водорода в породообразующих силикатах щелочных пород: идентификация, химико-структурная специфика и геохимическое значение // Материалы Годичного собрания РМО «Минералого-геохимические исследования для решения проблем петро- и рудогенеза, выявления новых видов минерального сырья и их рационального использования» и Федоровской сессии-2023. 2023. С. 51–52.
652. Петрунина А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. Кристаллическая структура тинаксита $\text{NaK}_2\text{Ca}_2\text{TiSi}_7\text{O}_{19}(\text{OH})$ // ДАН СССР. 1971. 198 (3). С. 575–580.
653. Петрунина А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. О кристаллической структуре тинаксита // Конституция и свойства минералов, Киев, Наукова думка. 1973. 7. С. 10–18.
654. Плечов П.Ю., Ушакова С.А., Щербаков В.Д. Минералогия и генезис каритов Мурунского комплекса // Новые данные о минералах. 2023. 1. 1. С. 5–13.
655. Пятенко Ю.А., Курова Т.А., Черницова Н.М., Пудовкина З.В., Блинов В.А., Максимова Н.В. Ниобий, тантал и цирконий в минералах. Москва, Изд. ИМГРЭ, 1999.
656. Пятенко Ю.А., Пудовкина З.В. Кристаллическая структура нарсарсукита // Кристаллография. 1960. 5 (4). С. 563–573.
657. Радомская Т., Канева Е., Докучиц Э., Шендрик Р., Митичкин М. Франкаменит в чароитовых породах Мурунского массива (Алданский щит) // Материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции «Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России», Якутск. 2023а. С. 216–222.
658. Радомская Т.А., Гавриленко В.В., Канева Е.В., Докучиц Э.Ю., Шендрик Р.Ю., Митичкин М.А., Белозерова О.Ю. К-Na-Ca силикаты в чароититах и карбонатитах Мурунского комплекса (Алданский щит) // Материалы Годичного собрания РМО «Минералого-геохимические исследования для решения проблем петро- и рудогенеза, выявления новых видов минерального сырья и их рационального использования» и Федоровской сессии 2023, Санкт-Петербург. 2023b. С. 57–58.
659. Радомская Т.А., Гавриленко В.В., Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Белозерова О.Ю., Митичкин М.А. Тинаксит в чароитовых породах и карбонатитах Мурунского массива (Алданский щит) // Материалы XIII Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования», Екатеринбург. 2023с. С. 238–240.

660. Радомская Т.А., Канева Е.В., Докучиц Э.Ю., Шендрик Р.Ю., Митичкин М.А. Сравнительная характеристика зелёного и серого франкаменита в чароитовых породах Мурунского массива (Алдан) // Сборник статей международной научной конференции «Щелочной и кимберлитовый магматизм Земли и связанные с ним месторождения стратегических металлов и алмазов», Апатиты. 2023d. С. 341–344.

661. Радомская Т.А., Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Белозерова О.Ю., Митичкин М.А. Токкоит в Sr-Ba-Ca-карбонатах Мурунского массива (СЗ Алдан, Россия) // Материалы XVI Международной научно-практической конференции «Новые идеи в науках о Земле». Т. 2. «Развитие новых идей и тенденций в науках о Земле: Геология, поиски, разведка и подсчет запасов месторождений углеводородов, минералогия, геохимия и петрография», Москва. 2023e. С. 139–142.

662. Радомская Т.А., Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Суворова Л.Ф., Владыкин Н.В. Серосодержащий содалит – гакманиит в щелочных пегматитах массива Инагли (Алданский щит): кристаллохимические особенности, фотохромизм и люминесценция // ЗРМО. 2020. 149 (2). С. 42–54.

663. Радомская Т.А., Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Чубаров В.М., Владыкин Н.В. Гакманиит в пегматитах массива Инагли (Алданский щит) // Материалы конференции «Минералогические музеи – 2019. Минералогия вчера, сегодня, завтра», Санкт-Петербург. 2019. С. 161–163.

664. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М. Кристаллохимия силикатов с трёхслойными ТОТ- и НОН- модулями слоистого, ленточного и смешанного типа // Кристаллография. 2011. 56 (6). С. 910–934.

665. Расцветаева Р.К., Евсюнин В.Г., Кашаев А.А. Кристаллическая структура нового представителя кольцевых силикатов // Доклады академии наук. 1995. 340. 5. С. 64–648.

666. Расцветаева Р.К., Евсюнин В.Г., Кашаев А.А. Кристаллическая структура нового природного K,Na,Ca-титанобериллосиликата // Кристаллография. 1995. 40. 2. С. 253–257.

667. Расцветаева Р.К., Михеева М.Г., Ямнова Н.А., Пушаровский Д.Ю., Хомяков А.П. Кристаллическая структура ревидита $\text{Na}_{16}[\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_5]_2[\text{Si}_8\text{O}_{15}(\text{OH})_6](\text{OH})_{10} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ // Кристаллография. 1992. 37. С. 1177–1184.

668. Расцветаева Р.К., Пеков И.В., Чуканов Н.В., Розенберг К.А., Олысыч Л.В. Кристаллические структуры низкосимметричных разновидностей канкринита и канкрисилита // Кристаллография. 2007. 52 (5). С. 840–846.

669. Расцветаева Р.К., Розенберг К.А., Хомяков А.П., Рождественская И.В. Кристаллическая структура F-канасита // ДАН. 2003. 391 (1–3). С. 177–180.

670. Решетняк Н.Б., Соседко Т.А., Третьякова Л.И. Комбинированное рассеяние света в минералах // Минералогический журнал. 1988. 10. С. 69–73.
671. 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 // ДАН СССР. 1965. 162 (3). С. 658–661.
672. Рогова В.П., Рогов Ю.Г., Дриц В.А., Кузнецова Н.Н. Чароит – новый минерал и новый ювелирно-поделочный камень // ЗВМО. 1978. 107 (1). С. 94–99.
673. Рождественская И.В., Баннова И.И., Никишова Л.В., Соболева Т.В. Уточнение кристаллической структуры фенаксита $\text{K}_2\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$ // ДАН. 2004. 398 (4). С. 524–528.
674. Рождественская И.В., Дриц В.А. Особенности порошковой дифракционной картины чароита // ЗРМО. 2013. 142 (4). С. 101–112.
675. Рождественская И.В., Евдокимов М.Д. Уточнение кристаллической структуры майзерита $(\text{K}_{1.29}\square_{0.21})[\text{Ca}_{5.51}\text{M}^{3+}_{0.49}][\text{Si}_6(\text{O},\text{OH})_{15}](\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{F},\text{OH})_2 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Y}, \text{REE}, \text{Fe}, \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Na}$) из месторождения Дара-и-Пиёз, Памир, Таджикистан // ДАН. 2006. 406 (2). С. 236–240.
676. Рождественская И.В., Кривовичев С.В. Трубочатые фрагменты в структурах природных и синтетических силикатов // Кристаллография. 2011. 56 (6). С. 1076–1087.
677. Рождественская И.В., Никишова Л.В. Кристаллическая структура стронциевого агреллита $\text{Na}(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}$ из чароитов Якутии. Политипия агреллитов // Кристаллография. 1998. 43 (4). С. 637–645.
678. Рождественская И.В., Никишова Л.В. Кристаллохимические особенности кальциевых щелочных силикатов чароитов // Кристаллография. 2002. 47 (4). С. 602–611.
679. Рождественская И.В., Никишова Л.В., Баннова И.И., Лазебник Ю.Д. Канасит: уточнение и особенности кристаллической структуры, структурный типоморфизм // Минералогический журнал. 1988. 10 (4). С. 31–44.
680. Рождественская И.В., Никишова Л.В., Лазебник К.А. Диагностика политипов агреллита по рентгеновским порошковым дифракционным данным // ЗВМО. 1998. 127 (1). С. 89–94.
681. Рождественская И.В., Никишова Л.В., Лазебник К.А. Особенности кристаллической структуры минералов группы тинаксита // Минералогический журнал. 1991. 13 (4). С. 3–12.
682. Рыжов Б.И., Молева В.А. Находка мизерита в СССР // ДАН СССР. 1960. 131. С. 396–397.
683. Сапожников А.Н., Канева Е.В. Особенности определения параметров элементарной ячейки ромбического лазурита по порошковым рентгеновским данным // Материалы II Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования», Миасс, ИМ УрО РАН. 2010. С. 188–189.

684. Сапожников А.Н., Канева Е.В., Черепанов Д.И., Суворова Л.Ф., Левицкий В.И., Иванова Л.А., Резницкий Л.З. Владимиривановит $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4, \text{S}_3, \text{S}_2, \text{Cl})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – новый минерал группы содалита // ЗРМО. 2011. 140. 5. С. 36–45.
685. Сапожников А.Н., Кашаев А.А. Особенности кристаллической структуры Са-содержащего эльпидита // Кристаллография. 1978. 23 (1). С. 52–56.
686. Сапожников А.Н., Таусон В.Л., Канева Е.В. Структурные и химические превращения в сульфидном содалите при высокотемпературном отжиге // Труды II Международного Симпозиума «Плавление, кристаллизация металлов и оксидов», Ростов-на-Дону. 2009. С. 126–128.
687. Серёткин Ю.В., Бакакин В.В., Пеков И.В. Структурная эволюция микропористого цирконосиликата эльпидита при высоком давлении // Журнал структурной химии. 2014. 55 (7). С. S69–S76.
688. Соколова М.Н., Забавникова Н.И., Яковлевская Т.А., Рудницкая Е.С. Тинаксит из пегматитов апатитового месторождения Расвумчорр (Хибинский массив) / В кн.: Минеральные парагенезисы минералов эндогенных месторождений. 1975. С. 39–43.
689. Суворова Л.Ф., Канева Е.В., Тароев В.К., Кашаев А.А., Таусон В.Л. Исследование синтезированных щелочных редкоземельных алюмосиликатов методами РСМА и монокристалльной рентгеновской дифракции // Сборник тезисов докладов Третьего съезда аналитиков России, Москва. 2017. С. 202.
690. Сычев В.Ю., Владыкин Н.В., Канева Е.В., Радомская Т.А. Гидротермальные месторождения Мурунского массива // Материалы Международной молодёжной научно-практической конференции Россия-Монголия, Иркутск, Улан-Батор. 2016. С. 124–125.
691. Таусон В.Л., Липко С.В., Сапожников А.Н., Канева Е.В. Михлин Ю.Л. Прибайкальские лазуриты как природные клатрасилы, их структурный и химический типоморфизм, индикаторные свойства // Материалы Всероссийской конференции (с участием зарубежных ученых) «Современные направления развития геохимии», посвящённой 65-летию Института геохимии им. А.П. Виноградова и 105-летию со дня рождения академика Л.В. Таусона, Иркутск. 2022. 2. С. 167–171.
692. Таусон В.Л., Сапожников А.Н., Шинкарева С.Н., Липко С.В., Лустенберг Э.Е., Канева Е.В. Несоразмерно 3D-модулированный кубический лазурит как диссипативная структура // Материалы международного минералогического семинара “Минералогическая интервенция в микро- и наномир”, Сыктывкар. 2009. С. 161–163.
693. Тихоненкова Р.П., Казакова М.Е. Власовит – новый силикат циркония из Ловозерского массива // ДАН СССР. 1961. 137 (4). С. 944 – 946.

694. Ульянова Т.П., Ильинский Г.А. Новые данные о Ходжаачканском мизерите (Алайская область) / Минералогия и Геохимия – сборник статей, Ленинградский Государственный Университет. 1964. С. 40–46.
695. Халилов А.Д., Хомяков А.П., Махмудов С.А. Кристаллическая структура келдышита $\text{NaZr}[\text{Si}_2\text{O}_6\text{OH}]$ // ДАН СССР. 1978. 238 (3). С. 573–575.
696. Хомяков А.П., Лапин А.В., Казаков М.Е. Новые данные о федорите // Новые данные по минералогии месторождений щелочных формаций. 1979. С. 3–7.
697. Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Кривоконева Г.К., Расцветаева Р.К., Розенберг К.А., Рождественская И.В. Фторканасит, $\text{K}_3\text{Na}_3\text{Ca}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{F},\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – новый минерал из Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров, Россия) и новые данные о канасите // ЗРМО. 2009. 138 (2). С. 52–66.
698. Хомяков А.П., Проценко Е.Г. Находка стилвеллита в щелочных пегматитах Сыннырского массива // Новые данные о минералах СССР. 1974. 23. С. 229–230.
699. Хомяков А.П., Рогачев Д.Л. Сирлезит и ридмерджнерит из Ловозерского щелочного массива // Известия АН СССР. Серия геологическая. 1991. 11. С. 149–152.
700. Чирагов М.И., Мамедов Х.С., Белов Н.В. О кристаллической структуре канасита $\text{Ca}_5\text{Na}_4\text{K}_2[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}](\text{OH},\text{F})_4$ // ДАН СССР. 1969. 185 (3). С. 672–674.
701. Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаева Р.К. Кристаллохимия, свойства и синтез микропористых силикатов, содержащих переходные элементы // Успехи химии. 2004. 73 (3). С. 227–246.
702. Шендрик Р.Ю., Богданов А.И., Радомская Т.А., Митичкин М.А., Канева Е.В. Инфракрасная микроспектроскопия для идентификации изоструктурных минералов // Материалы XII Международной школы по наукам о Земле имени профессора Л.Л. Перчука (ISES-2022), Петропавловск-Камчатский. 2022а. С. 103.
703. Шендрик Р.Ю., Канева Е.В. Радиационные дефекты и кристаллохимические особенности канкринита // Тезисы X национальной кристаллохимической конференции, Приэльбрусье. 2021. С. 396–397.
704. Шендрик Р.Ю., Канева Е.В., Панкрушина Е.А., Белозёрова О.Ю., Радомская Т.А. Многометодный подход к исследованию сложных минералов на примере франкаменита // Материалы XIII Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования», Екатеринбург. 2023а. С. 320.
705. Шендрик Р.Ю., Канева Е.В., Радомская Т.А. О природе окраски некоторых сложных силикатов щелочных пород // Материалы XVI Международной научно-практической конференции «Новые идеи в науках о Земле». Т. 2. «Развитие новых идей и тенденций в науках

о Земле: Геология, поиски, разведка и подсчет запасов месторождений углеводородов, минералогия, геохимия и петрография», Москва. 2023b. С. 198–201.

706. Шендрик Р.Ю., Канева Е.В., Радомская Т.А. Природа синей окраски микропористых минералов // Материалы научного семинара «Минералогия и музеи: синергия науки и искусства», посвященного году минералогии, объявленному Международной минералогической ассоциацией (ИМА), и 205-летию со дня основания Российского минералогического общества Иркутск, Изд-во ИРННТУ. 2022b. С. 100–101.

707. Шендрик Р.Ю., Канева Е.В., Радомская Т.А., Богданов А.И. Фторкарлтонит из щелочных пород Мурунского массива: спектроскопия и кристаллохимические особенности // Сборник статей международной научной конференции «Щелочной и кимберлитовый магматизм Земли и связанные с ним месторождения стратегических металлов и алмазов». 2023c. Апатиты. С. 444–446.

708. Шендрик Р.Ю., Канева Е.В., Радомская Т.А., Богданов А.И., Сапожников А.Н., Чуканов Н.В., Логинова П.С. Спектроскопия синих хромофоров $S3^{-}$ и $(CO_3)^{-}$ в минералах // Сборник трудов XII Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования», Екатеринбург. 2021. С. 169.

709. Шендрик Р.Ю., Канева Е.В., Радомская Т.А., Панкратова В., Панкратов В. Спектроскопия стиллуэллита–(Се) и ридмерджерита из щелочного месторождения Дара-й-Пиоз (Таджикистан) // Материалы Годичного собрания РМО «Минералого-геохимические исследования для решения проблем петро- и рудогенеза, выявления новых видов минерального сырья и их рационального использования» и Федоровской сессии 2023. СПб. 2023d. С. 337.

710. Шендрик Р.Ю., Канева Е.В., Радомская Т.А., Чачанагова О.И., Сукнёва М.О., Демонтерова Е.И., Богданов А.И., Митичкин М.А., Логинова П.С., Власюк И.А., Сасим С.А. База данных инфракрасных спектров отражения минералов // Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2024624496 от 16.10.2024.

711. Шендрик Р.Ю., Чуканов Н.В., Вигасина М.Ф., Сапожников А.Н., Канева Е.В., Радомская Т.А., Пеков И.В. Оптическая спектроскопия внекаркасных компонентов в микропористых материалах со структурой содалита и канкринита // Материалы XIX Международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике, Иркутск. 2023e. С. 222–223.

712. Широнова А.Ф., Рагимов К.Г., Чирагов М.И. Кристаллохимия силикатов и алюмосиликатов с трубчатыми (Si, Al)-O радикалами // Bakı Universitetinin Xəbərləri. 2007. 3. С. 102–111.

713. Якубович О.В., Каримова О.В., Иванова А.Г., Япаскурт В.О., Чуканов Н.В., Карташов П.М. Упорядочение катионов в пустотах анионного каркаса кристаллической структуры катаплеита // Кристаллография. 2013. 58 (3). С. 388–399.
714. Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Пеков И.В., Щеголькова Л.В. Кристаллическая структура тисиналита // Кристаллография. 2003. 48 (4). С. 602–607.
715. Ярмолук В.В., Коваленко В.И., Сальникова Е.Б., Никифоров А.В., Котов А.Б., Владыкин Н.В. Позднерифейский рифтогенез и распад Лавразии: данные геохронологических исследований щелочно-ультраосновных комплексов южного обрамления Сибирской платформы // ДАН. 2005. 404 (3). С. 400–406.

Приложение

Таблица 1. Кристаллографические координаты, заселенности позиций и эквивалентные параметры смещения атомов (\AA^2) в структуре изучаемого власовита из Бурпалы (образец vl-1), пр. гр. *Cc*

Положение	Тип атома	x/a	y/b	z/c	Заселенность	U(экв)
Zr	Zr ⁴⁺	0.2501(1)	0.2500(1)	-0.0003(1)	1.016(1)	0.0093
Si1	Si ⁴⁺ , Si	0.2643(1)	0.0722(1)	0.6383(1)	1.000(1)	0.0100
Si11	Si ⁴⁺ , Si	-0.2646(1)	0.0727(1)	-0.1390(2)	1.000(1)	0.0107
Si2	Si ⁴⁺ , Si	0.0502(1)	0.2171(1)	0.4269(2)	1.000(1)	0.0114
Si21	Si ⁴⁺ , Si	-0.0498(1)	0.2162(1)	0.0724(2)	1.000(1)	0.0106
O1	O ²⁻ , O	0.0012(4)	0.1599(1)	0.2484(4)	1.000(1)	0.0171
O2	O ²⁻ , O	0.1459(3)	0.1039(3)	0.5012(3)	1.000(1)	0.0260
O21	O ²⁻ , O	-0.1417(3)	0.1021(3)	-0.0090(3)	1.000(1)	0.0275
O3	O ²⁻ , O	0.1156(3)	0.3591(3)	0.4174(3)	1.000(1)	0.0226
O31	O ²⁻ , O	-0.1150(3)	0.3579(2)	0.0862(3)	1.000(1)	0.0314
O4	O ²⁻ , O	0.0575(3)	0.2301(3)	0.9703(4)	1.000(1)	0.0173
O41	O ²⁻ , O	-0.0556(3)	0.2311(3)	-0.4702(3)	1.000(1)	0.0160
O5	O ²⁻ , O	0.2369(3)	0.1338(3)	0.8000(3)	1.000(1)	0.0184
O51	O ²⁻ , O	-0.2432(3)	0.1348(3)	-0.3024(3)	1.000(1)	0.0242
O6	O ²⁻ , O	0.2877(3)	0.0826(3)	0.1474(2)	1.000(1)	0.0146
O61	O ²⁻ , O	-0.2896(2)	0.0840(3)	0.3586(3)	1.000(1)	0.0145
Na1	Na ⁺	-0.0030(3)	0.0759(1)	0.7475(4)	0.983(2)	0.0279
Na2	Na ⁺	-0.0012(4)	0.3989(1)	0.7484(5)	0.769(2)	0.0384
Na3	Na ⁺	-0.0132(5)	0.4259(6)	0.8293(7)	0.186(2)	0.0384

Таблица 2. Выборочные параметры искажения, рассчитанные по результатам уточнения структуры власовита из Бурпалинского массива (образец vl-1), сопоставленные с результатами расчета данных, опубликованных в работе Е. Соколовой с соавторами (Sokolova et al., 2006).

Параметр	Власовит, Бурпала	Sokolova et al., 2006	Параметр	Власовит, Бурпала	Sokolova et al., 2006
TAV _{Si1} (°) ²	5.71	7.89	BLD _{Si1} (%)	0.95	1.16
TAV _{Si11} (°) ²	11.85		BLD _{Si11} (%)	1.27	
TAV _{Si2} (°) ²	17.47	14.74	BLD _{Si2} (%)	0.78	0.57
TAV _{Si21} (°) ²	12.46		BLD _{Si21} (%)	0.46	
TQE _{Si1}	0.9993	1.0019	ELD _{Si1} (%)	1.26	1.19
TQE _{Si11}	1.0033		ELD _{Si11} (%)	1.63	
TQE _{Si2}	1.0040	1.0040	ELD _{Si2} (%)	1.50	1.72
TQE _{Si21}	1.0027		ELD _{Si21} (%)	1.77	
V _{Si1} (Å) ³	2.147	2.147	OAV _{Zr} (°) ²	14.51	13.92
V _{Si11} (Å) ³	2.154		OQE _{Zr}	1.0043	
V _{Si2} (Å) ³	2.120	2.132	V _{Zr} (Å) ³	12.011	12.013
V _{Si21} (Å) ³	2.155		BLD _{Zr} (%)	1.28	
			ELD _{Zr} (%)	2.91	2.70

Таблица 3. Средний химический состав (мас. %) исследованных кристаллов эльпидита в сравнении с литературными данными.

	Данная работа				ЭМСИ ^(а)	ЭМСИ ^(б)	ЭЛ	ЭХБ ^(в)
	ЭБ-1	ЭБ-2	ЭХБ-1	ЭХБ-2				
SiO ₂	60.2(6)	60.7(2)	60.4(7)	61.1(7)	59.82	58.45(53)	59.02	61.05
Al ₂ O ₃	0.02(2)	0.01(1)	0.03(3)	0.04(2)	0.08	0.04(6)	0.15	—
Na ₂ O	9.6(5)	9.5(6)	6.3(7)	5.5(5)	7.82	9.9(1)	10.17	8.64
MgO	0.02(1)	0.01(1)	н.п.о.	0.02(2)	0.01	0.01(1)	—	—
K ₂ O	0.06(4)	0.12(3)	0.08(3)	0.06(4)	0.07	0.02(3)	0.04	0.08
CaO	0.03(1)	0.02(2)	2.9(3)	3.8(2)	0.62	0.01(1)	0.04	1.41
TiO ₂	0.01(1)	0.02(1)	0.07(5)	0.07(2)	1.15	0.1(1)	0.04	—
V ₂ O ₃	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	—	0.03(5)	—	—
Cr ₂ O ₃	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	—	0.06(8)	—	—
MnO	н.п.о.	0.02(2)	0.08(5)	н.п.о.	0.71	0.06(6)	—	—
FeO	0.04(4)	0.05(5)	0.36(5)	0.14(4)	0.89	—	—	—
Fe ₂ O ₃	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	—	0.08(9)	0.02	—
NiO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	—	0.03(6)	—	—
CuO	0.05(3)	0.08(7)	0.12(6)	0.06(4)	—	—	—	—
SrO	0.06(6)	0.02(2)	н.п.о.	н.п.о.	—	0.03(4)	—	—
ZrO ₂	19.3(6)	19.2(4)	19.4(5)	19.8(6)	15.00	20.0(4)	20.89	20.94
Nb ₂ O ₅	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.12	0.2(2)	0.62	—
BaO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	—	0.2(2)	—	—
La ₂ O ₃	н.п.о.	0.04(4)	н.п.о.	н.п.о.	0.12	—	—	—
Ce ₂ O ₃	0.09(9)	0.06(6)	0.08(7)	н.п.о.	0.24	—	—	—
Pr ₂ O ₃	0.04(4)	0.10(6)	н.п.о.	н.п.о.	—	—	—	—
Nd ₂ O ₃	0.06(6)	0.03(3)	0.06(6)	н.п.о.	—	—	—	—
Sm ₂ O ₃	0.04(4)	н.п.о.	н.п.о.	0.09(9)	—	—	—	—
Eu ₂ O ₃	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	—	—	—	—
Gd ₂ O ₃	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	—	—	—	—
Dy ₂ O ₃	0.1(1)	0.05(5)	н.п.о.	н.п.о.	—	—	—	—
Ho ₂ O ₃	н.п.о.	н.п.о.	0.06(6)	0.12(9)	—	—	—	—
Er ₂ O ₃	н.п.о.	н.п.о.	0.07(7)	0.07(7)	—	—	—	—
Yb ₂ O ₃	0.08(8)	0.09(9)	0.2(1)	0.08(8)	—	—	—	—
Lu ₂ O ₃	0.08(8)	н.п.о.	0.11(7)	н.п.о.	—	—	—	—
HfO ₂	0.8(1)	0.6(2)	0.5(1)	0.4(1)	0.11	—	0.43	—
F	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.11	0.04(7)	—	—
Cl	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.01	0.01(2)	—	—
P ₂ O ₅	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	—	0.01(3)	—	—
Сумма	90.68	90.72	91.12	91.49	88.05	89.38	91.42	92.12

н.п.о. = ниже предела обнаружения. н.о. = не обнаружено. ЭБ – эльпидит из Бурпалинского массива (Россия) (данная работа); ЭХБ – эльпидит из массива Хан-Богдо (Монголия) (данная работа); ЭМСИ^(а) – эльпидит из массива Мон-Сент-Илер (Канада) (Grice et al., 2015); ЭМСИ^(б) – эльпидит из массива Мон-Сент-Илер (Канада) (Cametti et al., 2016); ЭЛ – эльпидит из Ловозерского массива (Россия) (Зубкова и др., 2011а); ЭХБ^(в) – эльпидит из Хан-Богдо (Монголия) (Zubkova et al., 2019).

Условия выполнения анализа: JEOL JXA-8200, ускоряющее напряжение – 15 кВ, ток образца – 5 нА, размере пятна ~ 1 мкм, время счета – 40 с; используемые стандарты: волластонит (Si), анортит (Ca, Al), омфациит (Na), фторапатит (F), оливин (Mg), калиевый полевой шпат (K), родонит (Mn, Zn), фаялит (Fe), целестин (Sr), Zr-ярозит (Zr, Hf), санборнит (Ba), La-фосфат (La), Ce-фосфат (Ce), Pr-фосфат (Pr), Nd-фосфат (Nd), Sm-фосфат (Sm), Eu-фосфат (Eu), Gd-фосфат (Gd), Dy-фосфат (Dy), Ho-фосфат (Ho), Er-фосфат (Er), Yb-фосфат (Yb), Lu-фосфат (Lu), ильменит (Ti), Y-фосфат (Y), а также металлический Cu, V, Cr, Co, Ni, Nb.

Таблица 4. Положения полос (см^{-1}) в ИК-спектрах эльпидита из литературных источников.

	Модель 1	Модель 2	ЭМСИ ⁽¹⁾	ЕiLov ⁽²⁾	ЭХБ ⁽³⁾	ЭЛ ⁽⁴⁾ ЭХБ ⁽⁵⁾	ЭЛ ⁽⁶⁾	ЭХ ⁽⁷⁾	ЭЛ ⁽⁸⁾	ЭХБ ⁽⁹⁾
$\nu(\text{H-O-H})$	3517–3347	3605–3308	3533, 3506, 3454	3540, 3490, 3435	3551, 3505, 3453	3551, 3506, 3453, 3250				
$\delta(\text{H-O-H})$	1594–1589	1604–1584	1638	1660, 1640, 1620	1647, 1638	1639				
$\nu(\text{Si-O-Si})$	1171–976	1178–948	1200–1100							
$\nu(\text{Si-O})$					1167, 1117,	1170–1115				
$\delta(\text{Si-O-Si})$	800–400	800–400	800–500		1011, 495, 434	Ниже 550				
$\delta(\text{Si-O-Zr})$							1050–1010			
$\nu(\text{Zr-O})$					642, 629	700–600				
$\delta(\text{O-Si-O})$						810–770				
Не отнесены				1168, 1117, 1050, 1035, 1010, 935, 808, 779, 708, 674, 646, 626, 597, 543, 520, 490, 450, 430,	809, 779, 737, 710		3550, 3505, 3450, 3245w, 1645, 1168s, 1114s, 1050sh, 1031s, 1009s, 808w, 778, 741w, 709, 645, 626, 599, 542, 522, 490sh, 460sh, 450sh, 430	3555, 3445, 3260sh, 1655sh, 1637, 1165sh, 1124s, 1018s, 802w, 780, 706w, 642, 630sh, 600sh, 535sh, 510sh, 450sh, 431s	3550, 3505, 3450, 3235w, 1640, 1169s, 1117s, 1050sh, 1034s, 1010s, 808w, 778, 737w, 708w, 680sh, 646, 626, 596, 542, 520w, 491w, 465sh, 450sh, 429s	3545, 3500sh, 3445, 3250w, 1640, 1166s, 1116s, 1030sh, 1020sh, 1012s, 809w, 780, 710w, 642, 627, 596, 541, 500sh, 450sh, 423s

Примечание: ν – валентные колебания, δ – деформационные колебания, w – слабая линия, sh – плечо.

Модель 1 – $\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Bogdanov et al., 2021); Модель 2 – $\text{Na}_{1.5}\text{Ca}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{15} \cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ (Bogdanov et al., 2021);

ЭМСИ⁽¹⁾ – эльпидит из Мон-Сент-Илера (Канада) (Grice et al., 2015); ЭЛ⁽²⁾ – эльпидит из Ловозеро (Россия) (Зубкова и др., 2011a); ЭХБ⁽³⁾ – эльпидит из Хан-Богдо (Монголия) (Григорьева и др., 2011); ЭЛ⁽⁴⁾ – эльпидит из Ловозеро (Россия) и ЭХБ⁽⁵⁾ – эльпидит из Хан-Богдо (Монголия) (Zubkova et al., 2019); ЭЛ⁽⁶⁾ – эльпидит из Ловозеро (Россия) (Chukanov, 2014); ЭХ⁽⁷⁾ – эльпидит из Хибин (Россия) (Chukanov, 2014); ЭЛ⁽⁸⁾ – эльпидит из Ловозеро (Россия) (Chukanov, 2014); ЭХБ⁽⁹⁾ – эльпидит из Хан-Богдо (Монголия) (Chukanov, 2014).

Таблица 5. Координаты атомов, заселенности и эквивалентные параметры смещений атомов (\AA^2) образца эльпидита ЭБ-1.

Позиция	x/a	y/b	z/c	Зас-ть	Уэқв
Zr	0.49564(6)	0.25	0.5	1.035(3)	0.0084
Si1	0.7721(1)	0.38579(5)	0.64609(6)	1.00(6)	0.0096
Si2	0.5077(1)	0.04737(4)	0.64171(4)	1.00(6)	0.0093
Si3	0.2187(1)	0.39216(5)	0.64406(6)	1.00(6)	0.0087
O1	0.9945(3)	0.4042(1)	0.6392(1)	1.00(7)	0.0156
O2	0.7179(4)	0.3550(2)	0.75	1.0(1)	0.0148
O3	0.7079(3)	0.3090(2)	0.5771(2)	1.00(7)	0.0139
O4	0.6764(3)	0.4840(2)	0.6255(2)	1.00(8)	0.0164
O5	0.5251(4)	0.0712(2)	0.75	1.0(1)	0.0156
O6	0.4905(4)	0.1406(1)	0.5883(1)	1.00(7)	0.0152
O7	0.3055(3)	0.4899(1)	0.6117(2)	1.00(7)	0.0134
O8	0.2838(4)	0.3766(2)	0.75	1.0(1)	0.0129
O9	0.2904(3)	0.3097(2)	0.5828(2)	1.00(7)	0.0151
Na1	0.4424(3)	0.2315(1)	0.75	1.014(9)	0.0332
Na2	-0.0045(3)	0.25	0.5	0.990(7)	0.0213
Ow1	0.0094(4)	0.1130(2)	0.5811(2)	0.995(8)	0.0308
Ow2	0.1225(7)	0.1889(3)	0.75	1.03(1)	0.0474

Таблица 6. Координаты атомов, заселенности и эквивалентные параметры смещений атомов (\AA^2) образца эльпидита ЭХБ-1.

Позиция	x/a	y/b	z/c	Зас-ть	Уэқв
Zr	0.49668(4)	0.25	0.5	1.0232(9)	0.0076
Si1	0.77341(7)	0.38608(4)	0.64617(4)	1.0000(7)	0.0092
Si2	0.50611(8)	0.04743(3)	0.64196(3)	1.0000(7)	0.0088
Si3	0.21942(7)	0.39118(4)	0.64446(4)	1.0000(7)	0.0090
O1	0.9960(2)	0.4036(1)	0.6385(1)	1.0000(7)	0.0171
O2	0.7203(3)	0.3559(2)	0.75	1.0000(7)	0.0172
O3	0.7100(2)	0.3089(1)	0.5772(1)	1.0000(7)	0.0168
O4	0.6779(2)	0.4843(1)	0.6247(1)	1.0000(7)	0.0174
O5	0.5193(3)	0.0715(1)	0.75	1.0000(7)	0.0171
O6	0.4926(2)	0.13969(9)	0.5874(1)	1.0000(7)	0.0171
O7	0.3073(2)	0.4891(1)	0.6136(1)	1.0000(7)	0.0151
O8	0.2816(3)	0.3737(2)	0.75	1.0000(7)	0.0158
O9	0.2888(2)	0.3098(1)	0.5815(1)	1.0000(7)	0.0170
Na1	0.4416(3)	0.2313(1)	0.75	0.775(1)	0.0312
Na2	-0.0028(2)	0.25	0.5	0.605(1)	0.0230
Ca2	-0.0028(2)	0.25	0.5	0.330(1)	0.0230
Ow1	0.0078(3)	0.1135(1)	0.5822(2)	0.947(1)	0.0323
Ow2	0.1206(6)	0.1883(3)	0.75	0.747 (1)	0.0410

Таблица 7. Выборочные геометрические параметры (межатомные расстояния (Å) в полиэдрах) исследуемых образцов эльпидита.

	ЭБ-1	ЭБ-2	ЭХБ-1	ЭХБ-2
Si1-O1	1.609(3)	1.612(2)	1.611(1)	1.610(2)
Si1-O2	1.630(1)	1.631(1)	1.627(1)	1.627(1)
Si1-O3	1.580(3)	1.583(2)	1.581(2)	1.583(2)
Si1-O4	1.625(3)	1.629(2)	1.623(2)	1.624(2)
<Si1-O>	1.611(6)	1.614(4)	1.611(2)	1.611(4)
Si2-O4	1.623(3)	1.621(2)	1.625(2)	1.624(2)
Si2-O5	1.6245(9)	1.6271(9)	1.6221(6)	1.6203(6)
Si2-O6	1.581(2)	1.579(2)	1.573(1)	1.573(1)
Si2-O7	1.636(3)	1.638(2)	1.635(2)	1.635(2)
<Si2-O>	1.616(5)	1.616(4)	1.614(2)	1.613(2)
Si3-O1	1.607(3)	1.608(2)	1.606(1)	1.607(2)
Si3-O7	1.634(3)	1.635(2)	1.629(1)	1.627(2)
Si3-O8	1.631(1)	1.635(1)	1.6267(9)	1.6263(9)
Si3-O9	1.590(3)	1.594(2)	1.585(2)	1.589(2)
<Si3-O>	1.616(6)	1.618(4)	1.612(2)	1.612(4)
Zr-O3 ^(×2)	2.074(3)	2.080(2)	2.082(2)	2.082(2)
Zr-O6 ^(×2)	2.062(2)	2.068(2)	2.061(1)	2.058(1)
Zr-O9 ^(×2)	2.090(3)	2.090(2)	2.095(2)	2.093(2)
<Zr-O >	2.075(7)	2.079(5)	2.079(4)	2.078(4)
Na1-O2	2.672(4)	2.675(4)	2.699(3)	2.715(4)
Na1-O5	2.429(4)	2.431(3)	2.407(3)	2.402(3)
Na1-O6 ^(×2)	2.734(3)	2.739(2)	2.755(2)	2.758(2)
Na1-O8	2.413(4)	2.416(4)	2.378(5)	2.364(4)
Na1-O9 ^(×2)	2.907(3)	2.921(3)	2.930(2)	2.935(2)
Na1-Ow2	2.362(6)	2.375(6)	2.374(5)	2.358(7)
<Na1-O >	2.645(9)	2.652(8)	2.654(8)	2.653(9)
Na2-O3 ^(×2)	2.492(3)	2.493(3)	2.493(2)	2.493(2)
Na2-O9 ^(×2)	2.577(3)	2.581(3)	2.552(2)	2.540(2)
Na2-Ow1 ^(×2)	2.338(3)	2.339(2)	2.334(2)	2.325(2)
<Na2-O >	2.469(7)	2.471(5)	2.460(4)	2.453(4)

Таблица 8. Выборочные геометрические параметры (углы между атомами (°) в полиэдрах) исследованных образцов эльпидита.

	ЭБ-1	ЭБ-2	ЭХБ-1	ЭХБ-2
O1-Si1-O2	109.74(8)	109.57(8)	109.72(6)	109.72(6)
O1-Si1-O3	111.4(1)	111.2(1)	110.56(8)	110.36(8)
O1-Si1-O4	104.6(1)	104.9(1)	104.97(8)	105.00(8)
O2-Si1-O3	109.1(1)	109.3(1)	109.56(7)	109.69(8)
O2-Si1-O4	108.7(1)	108.8(1)	108.91(7)	109.03(8)
O3-Si1-O4	113.3(1)	113.1(1)	113.00(9)	112.93(9)
<O-Si1-O>	109.5(2)	109.5(2)	109.5(2)	109.5(2)

	ЭБ-1	ЭБ-2	ЭХБ-1	ЭХБ-2
O4-Si2-O5	109.1(1)	109.2(1)	108.78(7)	108.87(8)
O4-Si2-O6	111.2(1)	111.3(1)	111.15(8)	111.05(8)
O4-Si2-O7	108.7(1)	108.6(1)	108.66(8)	108.80(8)
O5-Si2-O6	107.40(8)	107.49(8)	108.15(6)	108.34(5)
O5-Si2-O7	108.08(9)	107.95(9)	108.30(7)	108.07(7)
O6-Si2-O7	112.2(1)	112.1(1)	111.74(8)	111.63(8)
<O-Si2-O>	109.4(2)	109.4(2)	109.5(2)	109.5(2)
O1-Si3-O7	105.4(1)	105.6(1)	105.47(8)	105.48(8)
O1-Si3-O8	108.86(8)	109.86(8)	109.85(6)	109.96(6)
O1-Si3-O9	112.2(1)	112.2(1)	111.31(8)	110.95(8)
O7-Si3-O8	106.85(9)	106.91(9)	107.29(7)	107.28(7)
O7-Si3-O9	112.7(1)	112.4(1)	112.39(9)	112.66(8)
O8-Si3-O9	109.6(1)	109.7(1)	110.35(7)	110.33(7)
<O-Si3-O>	109.3(2)	109.4(2)	109.4(2)	109.4(2)
O3-Zr-O3	86.50(9)	86.37(9)	86.14(9)	86.07(6)
O3-Zr-O6 ^(x2)	91.52(9)	91.37(8)	91.26(6)	91.12(6)
O3-Zr-O6 ^(x2)	89.96(9)	89.99(8)	89.93(7)	89.92(6)
O3-Zr-O9 ^(x2)	91.11(9)	91.22(9)	91.98(6)	92.34(6)
O6-Zr-O9 ^(x2)	87.30(9)	87.54(8)	87.98(7)	88.10(6)
O6-Zr-O9 ^(x2)	91.28(9)	91.16(8)	90.87(6)	90.89(6)
O9-Zr-O9	91.30(9)	91.22(9)	89.92(9)	89.27(6)
<O-Zr-O>	90.0(3)	90.0(3)	90.0(3)	90.0(2)
O2-Na1-O6 ^(x2)	103.89(4)	104.11(4)	103.44(3)	103.27(3)
O2-Na1-O9 ^(x2)	90.27(4)	90.31(4)	90.46(3)	90.45(3)
O5-Na1-O6 ^(x2)	59.70(4)	59.65(4)	59.71(3)	59.76(3)
O6-Na1-O9 ^(x2)	60.97(6)	60.99(6)	60.94(5)	60.84(4)
O6-Na1-Ow2 ^(x2)	89.49(6)	89.35(4)	89.88(3)	90.08(4)
O8-Na1-O9 ^(x2)	58.43(5)	58.36(4)	58.47(3)	58.57(3)
O9-Na1-Ow2 ^(x2)	75.28(4)	75.15(4)	75.27(3)	75.31(3)
O2-Na1-O5	118.8(1)	119.2(1)	119.3(1)	119.7(1)
O2-Na1-O8	75.1(1)	75.3(1)	76.1(1)	76.1(1)
O5-Na1-Ow2	88.6(1)	88.4(2)	87.9(1)	87.6(2)
O8-Na1-Ow2	77.5(1)	77.1(2)	76.7(1)	76.6(2)
<O-Na1-O >	79.8(4)	79.8(4)	79.8(4)	79.8(4)
O3-Na2-O9 ^(x2)	109.79(7)	109.84(8)	109.78(5)	109.88(5)
O3-Na2-Ow1 ^(x2)	96.07(8)	96.13(8)	95.14(6)	94.80(7)
O3-Na2-Ow1 ^(x2)	87.93(8)	87.87(8)	87.90(6)	87.70(7)
O9-Na2-Ow1 ^(x2)	84.83(8)	84.71(8)	85.43(6)	85.79(7)
O9-Na2-Ow1 ^(x2)	91.21(8)	91.32(8)	91.56(6)	91.74(7)
O3-Na2-O3	69.54(7)	69.62(7)	69.54(5)	69.49(5)
O9-Na2-O9	70.90(7)	70.71(7)	70.91(5)	70.76(5)
<O-Na2-O >	90.0(2)	90.0(2)	90.0(2)	90.0(2)

Таблица 9. Рассчитанные геометрические параметры для полиэдров в кристаллических структурах исследуемых образцов эльпидита.

	ЭБ-1	ЭБ-2	ЭХБ-1	ЭХБ-2	ЭБ-1	ЭБ-2	ЭХБ-1	ЭХБ-2
	Si1				Si2			
BVS (в.е.)	4.141	4.111	4.146	4.140	4.089	4.088	4.114	4.122
ECoN	3.9783	3.9781	3.9818	3.9827	3.9737	3.9695	3.9646	3.9658
Vp (Å ³)	2.139	2.151	2.139	2.137	2.164	2.163	2.155	2.152
r _v (Å)	1.610	1.613	1.610	1.610	1.616	1.616	1.614	1.613
Δ _v (Å)	0.045	0.044	0.042	0.040	0.035	0.036	0.035	0.034
r _s (Å)	1.611	1.613	1.610	1.610	1.616	1.616	1.614	1.613
Δ (Å)	0.033	0.033	0.031	0.030	0.036	0.039	0.042	0.041
V _s (Å ³)	17.499	17.592	17.494	17.480	17.683	17.677	17.602	17.578
ECCv	0.0605	0.0605	0.0559	0.0540	0.0647	0.0703	0.0753	0.0743
SPHv	0.9999	0.9999	0.9999	0.9998	1	0.9999	0.9999	1
	Si3				Zr			
Ср. ат. номер					41.4	41.44	40.928	40.96
BVS (в.е.)	4.093	4.066	4.132	4.125	4.026	3.986	3.988	4.004
ECoN	3.9816	3.9821	3.9824	3.9862	5.9937	5.9964	5.9909	5.9901
Vp (Å ³)	2.158	2.167	2.145	2.146	11.901	11.968	11.972	11.940
r _v (Å)	1.615	1.617	1.611	1.612	2.075	2.079	2.079	2.078
Δ _v (Å)	0.051	0.050	0.048	0.045	0.004	0.007	0.003	0.002
r _s (Å)	1.615	1.617	1.611	1.612	2.075	2.079	2.079	2.078
Δ (Å)	0.031	0.031	0.031	0.027	0.010	0.007	0.008	0.007
V _s (Å ³)	17.647	17.720	17.529	17.543	37.448	37.653	37.667	37.568
ECCv	0.0565	0.0561	0.0557	0.0493	0.0151	0.0095	0.0122	0.0105
SPHv	0.9999	0.9999	0.9999	1	0.9846	0.9877	0.9797	0.9784
	Na1				Na2		Na2/Ca2	
Ср. ат. номер	11.154	10.89	8.525	7.546	10.89	10.934	13.255	13.849
BVS (в.е.)	0.937	0.922	0.938	0.947	0.976	0.974	1.332	1.172
ECoN	5.6296	5.6644	5.3716	5.1570	5.5608	5.5542	5.6192	5.6055
Vp (Å ³)	29.785	29.999	30.125	30.086	18.711	18.744	18.533	18.361
r _v (Å)	2.621	2.627	2.630	2.629	2.469	2.471	2.460	2.452
Δ _v (Å)	0.301	0.310	0.301	0.297	0.050	0.052	0.035	0.028
r _s (Å)	2.654	2.660	2.664	2.660	2.469	2.471	2.460	2.452
Δ (Å)	0.115	0.112	0.125	0.139	0.049	0.051	0.034	0.027
V _s (Å ³)	78.263	78.847	79.199	79.343	63.022	63.173	62.340	61.782
ECCv	0.1246	0.1210	0.1346	0.1488	0.0583	0.0604	0.0406	0.0325
SPHv	0.7652	0.7624	0.7473	0.7409	0.8754	0.8748	0.8807	0.8790

Таблица 10. Рассчитанные параметры искажения полиэдров в кристаллических структурах исследуемых образцов эльпидита.

	ЭБ-1	ЭБ-2	ЭХБ-1	ЭХБ-2	ЭБ-1	ЭБ-2	ЭХБ-1	ЭХБ-2	ЭБ-1	ЭБ-2	ЭХБ-1	ЭХБ-2
	Si1				Si2				Si3			
v	0.0023	0.0020	0.0019	0.0016	0.0012	0.0011	0.0008	0.0020	0.0018	0.0017	0.0015	0.0008
BLD (%)	1.0242	1.0070	0.9159	0.9001	1.0867	1.1531	1.2633	1.2422	1.0523	1.0507	1.0036	0.8885
ELD (%)	1.0944	0.9827	0.9762	1.0018	0.8405	0.6780	0.6051	0.5674	0.9797	0.9341	0.8235	0.8782
TAV	8.6541	7.4989	6.8270	6.6881	3.5513	3.5247	2.4652	2.2345	8.2738	7.6773	6.7584	6.8802
TQE	1.0022	1.0019	1.0017	1.0017	1.0011	1.0011	1.0008	1.0008	1.0020	1.0018	1.0016	1.0017
	Zr				Na1				Na2		NaCa2	
v	0.0016	0.0014	0.0015	0.0017	0.1220	0.1222	0.1225	0.1252	0.0673	0.0679	0.0660	0.0664
BLD (%)	0.4711	0.3634	0.5878	0.6310	6.9028	6.9225	7.5513	7.8716	3.5372	3.5613	3.4061	3.4701
ELD (%)	1.4310	1.3472	1.3021	1.2831	15.4579	15.4685	16.6580	15.8934	7.9868	8.0625	7.8156	7.8037
OAV	3.5374	3.2871	3.2419	3.4911					155.0161	156.2597	152.4819	152.6757
OQE	1.0010	1.0009	1.0010	1.0011					1.0495	1.0500	1.0482	1.0484

Таблица 11. Расчет баланса валентных усилий исследуемого образца эльпидита (ЭБ-1)

	Na1	Na2	Zr	Si1	Si2	Si3	Σ
O1	–	–	–	1.039	–	1.045	2.084
O2	0.098	–	–	0.985 ^(×2)	–	–	2.068
O3	–	0.150 ^[×2]	0.673 ^[×2]	1.120	–	–	1.943
O4	–	–	–	0.997	1.003	–	2.000
O5	0.174	–	–	–	0.999 ^[×2]	–	2.172
O6	0.084 ^[×2]	–	0.693 ^[×2]	–	1.117	–	1.894
O7	–	–	–	–	0.970	0.975	1.945
O8	0.181	–	–	–	–	0.982 ^(×2)	2.145
O9	0.056 ^[×2]	0.122 ^[×2]	0.647 ^[×2]	–	–	1.091	1.916
Ow1	–	0.216 ^[×2]	–	–	–	–	0.204
Ow2	0.204	–	–	–	–	–	0.216
Σ	0.937	0.976	4.026	4.141	4.089	4.093	

[×2] – удвоение валентных усилий при расчете баланса валентности катионов

(×2) – удвоение валентных усилий при расчете баланса валентности катионов

Таблица 12. Расчет баланса валентных усилий исследуемого образца эльпидита (ЭХБ-1)

	Na1	Na/Ca2*	Zr	Si1	Si2	Si3	Σ
O1	–	–	–	1.034	–	1.047	2.081
O2	0.092	–	–	0.992 ^(×2)	–	–	2.076
O3	–	0.171 ^[×2]	0.660 ^[×2]	1.117	–	–	1.948
O4	–	–	–	1.003	0.997	–	2.000
O5	0.184	–	–	–	1.005 ^[×2]	–	2.194
O6	0.080 ^[×2]	–	0.695 ^[×2]	–	1.140	м	1.915
O7	–	–	–	–	0.972	0.987	1.959
O8	0.197	–	–	–	–	0.993 ^(×2)	2.183
O9	0.053 ^[×2]	0.147 ^[×2]	0.639 ^[×2]	–	–	1.105	1.944
Ow1	–	0.348 ^[×2]	–	–	–	–	0.348
Ow2	0.199	–	–	–	–	–	0.199
Σ	0.938	1.332	3.988	4.146	4.114	4.132	

[×2] – удвоение валентных усилий при расчете баланса валентности катионов

(×2) – удвоение валентных усилий при расчете баланса валентности катионов

*рассчитано с учетом уточненной заселенности позиции

Таблица 13. Средний химический состав (мас. %) и атомные доли (а.ф.е.) исследуемого армстронгита в сравнении с литературными данными.

Оксиды	Армстронгит из Монголии			Армстронгит из Канады			атомы	Армстронгит из Монголии		Армстронгит из Канады	
	Арм-ХБ-2, Данная работа	Владыкин и др. (1973)	Владыкин (1983); Владыкин и Коваленко (2006) (обр. 608/19a)	Jambor et al., 1987 (данные JEOL)	Jambor et al., 1987 (данные CAMECA)	Salvi and Williams- Jones, 1995		Арм-ХБ- 2, Данная работа	Владыкин и др. (1973)	Jambor et al., 1987 (данные JEOL)	Jambor et al., 1987 (данные CAMECA)
SiO ₂	65.5(2)	60.76	59.16	61.2	60.4	63.4	Si	6.00	5.92	6.06	6.04
Al ₂ O ₃	0.02(1)	0.60	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	Al		0.07		
P ₂ O ₅	н.о.	0.20	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	P		0.02		
CaO	9.2(1)	9.25	7.47	9.2	9.4	10.0	Ca	0.96	0.96	0.98	1.01
Na ₂ O	0.03(1)	0.18	0.80	<0.1	<0.1	н.о.	Na		0.03		
MgO	н.п.о.	0.19	0.19	н.о.	н.о.	0.09	Mg		0.02		
K ₂ O	0.01(1)	0.14	0.14	н.о.	н.о.	0.23	K		0.01		
ZrO ₂	20.9(2)	20.01	19.00	19.6	19.5	19.2	Zr	0.99	0.96	0.95	0.95
TiO ₂	0.03(2)	0.12	0.11	н.о.	н.о.	0.16	Ti		0.01		
Cr ₂ O ₃	н.п.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	Cr				
MnO	0.04(2)	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	Mn				
FeO	н.п.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.07	Fe ²⁺				
Fe ₂ O ₃	н.п.о.	н.о.	1.96	н.о.	н.о.	н.о.	Fe ³⁺				
ZnO	н.п.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	Zn				
SrO	н.п.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	Sr				
BaO	н.п.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	Ba				
Nb ₂ O ₅	н.о.	н.о.	0.34	н.о.	н.о.	0.35	Nb				
La ₂ O ₃	н.п.о.	0.015	0.17 ^a	н.о.	н.о.	н.о.	La				
Ce ₂ O ₃	0.15(9)	0.05	0.33 ^a	н.о.	н.о.	н.о.	Ce	0.01			
Pr ₂ O ₃	н.п.о.	0.05	0.07 ^a	н.о.	н.о.	н.о.	Pr				
Nd ₂ O ₃	н.п.о.	0.02	0.28 ^a	н.о.	н.о.	0.10	Nd				
Sm ₂ O ₃	н.п.о.	0.004	0.08 ^a	н.о.	н.о.	н.о.	Sm				
Eu ₂ O ₃	0.1(1)	0.001	0.004 ^a	н.о.	н.о.	н.о.	Eu				
Gd ₂ O ₃	н.п.о.	0.007	0.09 ^a	н.о.	н.о.	н.о.	Gd				
Dy ₂ O ₃	н.п.о.	0.02	0.08 ^a	н.о.	н.о.	н.о.	Dy				
Ho ₂ O ₃	н.п.о.	0.007	0.015 ^a	н.о.	н.о.	н.о.	Ho				
Er ₂ O ₃	н.п.о.	0.04	0.092 ^a	н.о.	н.о.	н.о.	Er				
Tm ₂ O ₃	н.о.	0.02	0.02 ^a	н.о.	н.о.	н.о.	Tm				

Оксиды	Арм-ХБ-2, Данная работа	Владыкин и др. (1973)	Владыкин (1983); Владыкин и Коваленко (2006) (обр. 608/19a)	Jambor et al., 1987 (данные JEOL)	Jambor et al., 1987 (данные CAMECA)	Salvi and Williams- Jones, 1995	атомы	Арм-ХБ- 2, Данная работа	Владыкин и др. (1973)	Jambor et al., 1987 (данные JEOL)	Jambor et al., 1987 (данные CAMECA)
Yb ₂ O ₃	0.2(2)	0.05	0.07 ^a	н.о.	н.о.	н.о.	Yb	0.01			
Lu ₂ O ₃	н.п.о.	0.01	0.006 ^a	н.о.	н.о.	н.о.	Lu				
Y ₂ O ₃	н.о.	0.35	0.38	н.о.	н.о.	н.о.	Y				
REE+Y ₂ O ₃		0.64	1.68	н.о.	н.о.	н.о.	REE		0.03		
H ₂ O	6.2 ^b	8.0 ^c	8.84	10.0 ^d	10.7	н.о.	H ₂ O	2.02	2.58	3.31	3.57
Total	99.38	100.09	99.70	100	100	93.50					

Н.п.о. – ниже предела обнаружения; н.о. – не определялось; ^aРассчитано по данным из Таблицы 150 (Владыкин и Коваленко, 2006). ^bЗначение для H₂O получено с помощью уточнения заселенности позиций, основываясь на данных монокристалльного рентгеновского анализа. ^cЗначение для H₂O определено при измерении плотности образца. ^dЗначение для H₂O высчитано из разницы от суммы в 100 мас. %. Атомные доли для анализов в работах Н.В. Владыкина (1983) и Н.В. Владыкина и В.И. Коваленко (2006) (обр. 608/19a) и С. Салви и А. Уильямс-Джонс (Salvi and Williams-Jones, 1995) не опубликованы.

Условия проведения анализа: JEOL JXA-8200, ускоряющее напряжение – 15 кВ, ток образца – 5 нА, размер пятна ~1 мм, время счета – 40 с. Используемые стандарты: волластонит (Si), анортит (Al, Ca), омфациит (Na), оливин (Mg), калиевый полевой шпат (K), Zr-ярозит (Zr), ильменит (Ti), Cr чистый (Cr), родонит (Mn, Zn), фаялит (Fe), целестин (Sr), санборнит (Ba), La-фосфат (La), Ce-фосфат (Ce), Pr-фосфат (Pr), Nd-фосфат (Nd), Sm-фосфат (Sm), Eu-фосфат (Eu), Gd-фосфат (Gd), Dy-фосфат (Dy), Ho-фосфат (Ho), Er-фосфат (Er), Yb-фосфат (Yb) и Lu-фосфат (Lu).

Таблица 14. Положение полос на ИК спектре (cm^{-1}) и отнесение полос поглощения в области колебаний водородных связей для исследуемого образца и литературные данные для цирконосиликатов, принадлежащих к семейству цирконий-содержащих цеолитов.

Минерал	Месторождение	Химическая формула	Расположение линий	Отнесение линий	Ссылка
Армстронгит	Хан Богдо (Монголия)	$(\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Yb}_{0.01})\text{Zr}_{0.99}\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2.02\text{H}_2\text{O}$	3700–3300 1638, 1610	Н.О – валентные Н.О – деформационные	Данная работа
Эльпидит	Хан Богдо (Монголия)	$(\text{Na}_{1.4}\text{Ca}_{0.4}\text{K}_{0.1}\text{H}_{0.1})\text{ZrSi}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3551, 3505, 3453 1647, 1638	Н.О – валентные Н.О – деформационные	Григорьева и др., 2011
Эльпидит	Гора Аллуйав (Кольский полуостров, Россия)	$(\text{Na}_{1.0}\text{K}_{0.9})(\text{Zr}_{1.01}\text{Nb}_{0.01}\text{Hf}_{0.01})(\text{Si}_{1.99}\text{Al}_{0.01})\text{O}_7 \cdot 3.28\text{H}_2\text{O}$	3540, 3490, 3435 1660, 1640, 1620	Н.О – валентные Н.О – деформационные	Зубкова и др., 2011a
Катаплеит	Жильная долина (Кольский полуостров, Россия)	$(\text{Na}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})[\text{ZrSi}(\text{O},\text{OH})_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O},\text{F})$	3575, 3502 3280, 3080 1660, 1646	Н.О – валентные ОН– группы Н.О – деформационные	Якубович и др., 2013
Лемонит	Мон-Сент-Илер (Канада)	$(\text{Na},\text{Ca})\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	3600, 3400 1668, 1615	ОН– область Н.О – деформационные	Perrault et al. (1969)
Эвдиалит	Мон-Сент-Илер (Канада), Андруп-фьорд (Гренландия)	$\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{O},\text{OH},\text{H}_2\text{O})_2$	3440, 3150 1655	ОН – валентные Н.О – деформационные	Johnsen and Grice (1999)
Монтереджианит-(Y)	Мон-Сент-Илер (Канада)	$(\text{Na}_{1.6}\text{K}_{0.4})(\text{Y}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mg}_{0.04}\text{Ba}_{0.04})(\text{Si}_{1.96}\text{Al}_{0.04})\text{O}_{10} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	3610, 3510, 3460	Н.О – валентные	Chao (1978)

Таблица 15. Координаты атомов и эквивалентные параметры атомных смещений (\AA^2) исследуемого армстронгита.

Позиция	Атом	x/a	y/b	z/c	Uэкв
Zr1	Zr ⁴⁺	0.25	0.25	0	0.0102
Ca1	Ca ²⁺	0.25436(4)	0.5	0.04824(6)	0.0200
Si1	Si	0.18699(3)	0.61399(3)	0.33903(5)	0.0128
Si2	Si	0.34112(3)	0.61018(2)	0.73110(5)	0.0122
Si3	Si	0.00363(3)	0.74257(3)	0.30239(5)	0.0129
O1	O	0	0.7679(1)	0.5	0.0287
O2	O	0.2598(1)	0.63983(9)	0.5392(1)	0.0237
O3	O	0.29672(8)	0.62811(7)	0.8916(1)	0.0166
O4	O	0.22858(9)	0.65291(8)	0.1858(1)	0.0183
O5	O	0.1824(1)	0.5	0.3095(2)	0.0206
O6	O	0.3703(1)	0.5	0.7273(2)	0.0216
O7	O	0.44478(9)	0.66733(8)	0.7598(2)	0.0220
O8	O	0.07373(9)	0.64942(9)	0.3147(2)	0.0250
O9	O	-0.10488(8)	0.72320(9)	0.1627(2)	0.0224
Ow10	O	0.0883(2)	0.5	-0.1431(5)	0.0641
Ow11	O	0.4154(2)	0.5	0.2651(5)	0.0577
H101	H	0.0461	0.5489	-0.1675	0.0951
H111	H	0.4565	0.4508	0.2833	0.0836

Таблица 16. Выборочные геометрические параметры (длины связей (\AA), объемы полиэдров (\AA^3) и параметры искажения) для изученного армстронгита по сравнению с уточненными в пространственной группе C2 значениями по данным Ю.К. Кабалова с соавторами (Kabalov et al., 2000).

Арм-ХБ-2		Kabalov et al., 2000			
		Si-тетраэдры			
Si1-O4	1.597(1)	Si1-O5	1.52(5)	Si2-O7	1.60(6)
Si1-O5	1.6253(4)	Si1-O3	1.59(5)	Si2-O4	1.60(6)
Si1-O2	1.603(1)	Si1-O9	1.59(9)	Si2-O9	1.69(9)
Si1-O8	1.614(1)	Si1-O11	1.62(5)	Si2-O13	1.60(6)
<Si1-O>	1.610(2)	<Si1-O>	1.58	<Si2-O>	1.62
V (\AA^3)	2.132	V (\AA^3)	1.889	V (\AA^3)	2.147
BLD	0.615	BLD	1.889	BLD	1.593
ELD	1.424	ELD	4.402	ELD	3.825
TAV	11.958	TAV	54.373	TAV	43.852
TQE	1.003	TQE	1.015	TQE	1.013
Si2-O3	1.598(1)	Si3-O6	1.59(4)	Si4-O8	1.59(4)
Si2-O6	1.6124(6)	Si3-O4	1.62(4)	Si4-O3	1.59(5)
Si2-O2	1.611(1)	Si3-O10	1.64(8)	Si4-O10	1.63(7)
Si2-O7	1.611(1)	Si3-O12	1.67(5)	Si4-O14	1.62(7)
<Si2-O>	1.608(2)	<Si3-O>	1.63	<Si4-O>	1.61
V (\AA^3)	2.131	V (\AA^3)	2.212	V (\AA^3)	2.106
BLD	0.311	BLD	1.320	BLD	1.392
ELD	0.855	ELD	1.999	ELD	3.232
TAV	5.494	TAV	19.550	TAV	48.444
TQE	1.001	TQE	1.005	TQE	1.012

Арм-ХБ-2		Kabalov et al., 2000			
Si3-O9	1.575(1)	Si5-O16	1.57(5)	Si6-O15	1.62(4)
Si3-O1	1.6067(6)	Si5-O1	1.60(5)	Si6-O2	1.64(4)
Si3-O7	1.617(1)	Si5-O11	1.66(7)	Si6-O13	1.65(6)
Si3-O8	1.626(1)	Si5-O12	1.62(7)	Si6-O14	1.63(7)
<Si3-O>	1.606(2)	<Si5-O>	1.61	<Si6-O>	1.64
V (Å ³)	2.123	V (Å ³)	2.134	V (Å ³)	2.200
BLD	0.986	BLD	1.661	BLD	0.519
ELD	0.812	ELD	1.308	ELD	2.701
TAV	4.071	TAV	6.881	TAV	38.233
TQE	1.001	TQE	1.002	TQE	1.010
Zr-октаэдр					
Zr-O4 (×2)	2.093(1)	Zr-O5	2.23(5)		
Zr-O3 (×2)	2.118(1)	Zr-O6	2.15(4)		
Zr-O9 (×2)	2.045(1)	Zr-O7	2.01(5)		
		Zr-O8	2.07(5)		
		Zr-O15	2.11(3)		
		Zr-O16	2.02(3)		
<Zr-O>	2.086(2)	<Zr-O>	2.10		
V (Å ³)	11.983	V (Å ³)	11.943		
BLD	1.302	BLD	3.144		
ELD	2.920	ELD	7.036		
OAV	18.769	OAV	68.511		
OQE	1.006	OQE	1.022		
Ca-полиэдр					
Ca-O3 (×2)	2.371(1)	Ca-O5	2.51(5)		
Ca-O4 (×2)	2.494(1)	Ca-O6	2.30(5)		
Ca-O5	2.566(2)	Ca-O7	2.64(5)		
Ca-Ow10	2.312(3)	Ca-O8	2.55(5)		
Ca-Ow11	2.330(3)	Ca-O9	2.69(3)		
		Ca-O17	2.43(3)		
		Ca-O18	2.40(3)		
<Ca-O>	2.420(5)	<Ca-O>	2.50		
V (Å ³)	21.557	V (Å ³)	22.980		
BLD	3.48	BLD	4.274		
ELD	14.456	ELD	33.878		
Ow10-H101	0.89				
Ow11-H111	0.88				

Таблица 17. Сравнительные кристаллографические данные для нарсарсукиита, опубликованные ранее.

Ссылка	Месторождение	Пр. группа и <i>a, c</i> (Å)	Химическая формула
Flink (1899)	Нарсарсук, Гренландия	–	Na _{2.04} Mn _{0.03} Mg _{0.02} (Ti _{0.69} Fe _{0.31})Si _{3.96} Al _{0.02} (O,F) ₁₁
Gössner and Strunz (1932)	Сэйдж Крик, Монтана	<i>I4/m</i> 10.80(1) 8.01(1)	–

Ссылка	Месторождение	Пр. группа и <i>a, c</i> (Å)	Химическая формула
Warren and Amberg (1934)	Нарсарсук, Гренландия	<i>I4, I4</i> или <i>I4/m</i> 10.76(1) 7.92(1)	$\text{Na}_2(\text{Ti,Fe})\text{Si}_4\text{O}_{11}$
Graham, 1935	Сэйдж Крик, Монтана	–	$(\text{Na}_{1.89}\text{K}_{0.03}\text{Ca}_{0.01})(\text{Ti}_{0.80}\text{Fe}^{3+}_{0.15}\text{Mg}_{0.04}\text{Fe}^{2+}_{0.01})\text{Si}_{3.97}\text{Al}_{0.02}(\text{O}_{10.82}\text{F}_{0.18})$
Stewart (1959)	Сэйдж Крик, Монтана	<i>I4/m</i> 10.72 7.94(8)	–
Власов и др. (1959)	Ловозеро, Россия	–	$\text{Na}_2(\text{Ti,Fe})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{O,OH,F})$
Пятенко и Пудовкина (1960)	Ловозеро, Россия	<i>I4/m</i> 10.72(4) 7.99(2)	$\text{Na}_2(\text{Ti,Fe})[\text{O,OH}]\text{Si}_4\text{O}_{10}$
Reacor and Burger (1962)	Сэйдж Крик, Монтана	<i>I4/m</i> 10.726(9) 7.947(6)	–
Rajasekaran (1965)	Квебек, Канада	<i>I4/m</i> 10.608 7.984	$(\text{Na}_{1.76}\text{K}_{0.13}\text{Ca}_{0.13})(\text{Ti}_{0.71}\text{Fe}^{3+}_{0.29}\text{Mg}_{0.12}\text{Fe}^{2+}_{0.04})\text{Si}_{3.86}\text{Al}_{0.09}\text{O}_{11}$
Upton et al., 1976	Игдлуталик, Гренландия	–	$(\text{Na}_{2.01}\text{K}_{0.01})(\text{Ti}_{0.76}\text{Fe}^{2+}_{0.17}\text{Nb}_{0.04}\text{Al}_{0.03}\text{Mg}_{0.02}\text{Mn}_{0.01})\text{Si}_4(\text{O}_{10.80}\text{F}_{0.20})$ $(\text{Na}_{1.95}\text{K}_{0.01})(\text{Ti}_{0.53}\text{Al}_{0.32}\text{Fe}^{2+}_{0.28}\text{Nb}_{0.03}\text{Mg}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{Ca}_{0.01})\text{Si}_{4.05}\text{O}_{11}$
Read (1991)	Mayor Island, Новая Зеландия	<i>I4/m</i> 10.72(1) 7.99(1)	$(\text{Na}_{2.05}\text{K}_{0.03})(\text{Ti}_{0.75}\text{Fe}_{0.04}\text{Mn}_{0.16}\text{Nb}_{0.02}\text{Y}_{0.03}\text{Zr}_{0.01})\text{Si}_{3.94}\text{Al}_{0.06}(\text{O}_{10.83}\text{F}_{0.17})$ $(\text{Na}_{2.03}\text{K}_{0.03})(\text{Ti}_{0.76}\text{Fe}_{0.10}\text{Mn}_{0.09}\text{Nb}_{0.02}\text{Y}_{0.03}\text{Zr}_{0.01})\text{Si}_{3.95}\text{Al}_{0.05}(\text{O}_{10.81}\text{F}_{0.19})$ $(\text{Na}_{2.02}\text{K}_{0.04})(\text{Ti}_{0.78}\text{Fe}_{0.09}\text{Mn}_{0.07}\text{Nb}_{0.02}\text{Y}_{0.03}\text{Zr}_{0.01})\text{Si}_{3.94}\text{Al}_{0.06}(\text{O}_{10.83}\text{F}_{0.17})$ $(\text{Na}_{2.03}\text{K}_{0.03})(\text{Ti}_{0.76}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{0.11}\text{Nb}_{0.02}\text{Y}_{0.03}\text{Zr}_{0.01})\text{Si}_{3.94}\text{Al}_{0.06}(\text{O}_{10.83}\text{F}_{0.17})$
Read (1991)	Квебек, Канада	<i>I4/m</i> 10.71(1) 7.96(1)	$(\text{Na}_{1.91}\text{K}_{0.02})(\text{Ti}_{0.88}\text{Fe}_{0.09}\text{Mg}_{0.01})\text{Si}_{4.01}\text{Al}_{0.01}(\text{O}_{10.90}\text{F}_{0.10})$ $(\text{Na}_{1.99}\text{K}_{0.02})(\text{Ti}_{0.88}\text{Fe}_{0.11}\text{Mg}_{0.01})\text{Si}_{4.00}\text{Al}_{0.02}(\text{O}_{10.94}\text{F}_{0.06})$ $(\text{Na}_{2.08}\text{K}_{0.02})(\text{Ti}_{0.75}\text{Fe}_{0.23}\text{Mg}_{0.01})\text{Si}_{3.98}\text{Al}_{0.05}(\text{O}_{10.84}\text{F}_{0.16})$ $(\text{Na}_{1.99}\text{K}_{0.02})(\text{Ti}_{0.84}\text{Fe}_{0.14}\text{Mg}_{0.01})\text{Si}_{4.00}\text{Al}_{0.03}(\text{O}_{10.89}\text{F}_{0.11})$
Wagner et al. (1991)	Нарсарсук, Гренландия	–	$\text{Na}_{2.01}\text{Mn}_{0.01}(\text{Ti}_{0.56}\text{Fe}_{0.32})\text{Si}_{4.03}\text{Al}_{0.07}\text{O}_{10}(\text{O}_{0.56}\text{F}_{0.44})$ $\text{Na}_{2.03}\text{Mn}_{0.02}(\text{Ti}_{0.56}\text{Fe}_{0.32})\text{Si}_{4.01}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{10}(\text{O}_{0.66}\text{F}_{0.34})$ $\text{Na}_{1.92}\text{K}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}(\text{Ti}_{0.66}\text{Fe}_{0.27})\text{Si}_{4.07}\text{Al}_{0.04}\text{O}_{10}(\text{O}_{0.72}\text{F}_{0.28})$ $\text{Na}_{2.03}\text{Mn}_{0.01}(\text{Ti}_{0.58}\text{Fe}_{0.30}\text{Zr}_{0.03})\text{Si}_{4.01}\text{Al}_{0.04}\text{O}_{10}(\text{O}_{0.73}\text{F}_{0.27})$
Wagner et al. (1991)	Квебек, Канада	–	$\text{Na}_{2.07}\text{K}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}(\text{Ti}_{0.69}\text{Fe}_{0.19}\text{Zr}_{0.01})\text{Si}_{3.97}\text{Al}_{0.04}\text{O}_{10}(\text{O}_{0.69}\text{F}_{0.31})$
Wagner et al. (1991)	Damagaram, Нигер	–	$\text{Na}_{1.97}\text{K}_{0.02}(\text{Ti}_{0.60}\text{Fe}_{0.29}\text{Zr}_{0.03})\text{Si}_{4.04}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{10}(\text{O}_{0.68}\text{F}_{0.32})$
Wagner et al. (1991)	Сэйдж Крик, Монтана	–	$\text{Na}_{1.87}\text{K}_{0.03}\text{Mg}_{0.02}(\text{Ti}_{0.84}\text{Fe}_{0.11}\text{Zr}_{0.01})\text{Si}_{4.10}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{10}(\text{O}_{0.88}\text{F}_{0.12})$
Wagner et al. (1991)	Sirwa, Марокко	<i>I4/m</i> 10.76(1) 7.99(1)	$\text{Na}_{1.79}\text{K}_{0.07}\text{Mn}_{0.06}\text{Mg}_{0.02}(\text{Ti}_{0.51}\text{Zr}_{0.18}\text{Fe}_{0.15})\text{Si}_{4.17}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{10}(\text{O}_{0.81}\text{F}_{0.19})$ $\text{Na}_{1.91}\text{K}_{0.06}\text{Mn}_{0.07}\text{Mg}_{0.01}(\text{Ti}_{0.50}\text{Zr}_{0.18}\text{Fe}_{0.16})\text{Si}_{4.05}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{10}(\text{O}_{0.70}\text{F}_{0.30})$
Карташов (1994)	Ловозеро, Россия	<i>I4/m</i> 10.704(4) 7.969(6)	$(\text{Na}_{1.92}\text{K}_{0.03})(\text{Ti}_{0.72}\text{Fe}_{0.24}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.01})\text{Si}_{4.01}\text{O}_{10}(\text{O}_{0.77}\text{F}_{0.23}) \cdot 0.26\text{H}_2\text{O}$
Birkett et al., 1996	Стрейндж Лейк, Квебек– Лабрадор	–	$\text{Na}_{1.95}\text{Ti}_{0.62}\text{Fe}_{0.25}\text{Zr}_{0.02}\text{Nb}_{0.02}\text{Sn}_{0.01}\text{Y}_{0.01}\text{Ba}_{0.01}\text{Al}_{0.06}\text{Si}_{4.02}\text{O}_{10}(\text{O}_{0.65}\text{F}_{0.35})$ $\text{Na}_{1.90}\text{Ti}_{0.61}\text{Fe}_{0.26}\text{Zr}_{0.04}\text{Nb}_{0.02}\text{Sn}_{0.01}\text{Y}_{0.02}\text{Ce}_{0.01}\text{Al}_{0.05}\text{Si}_{4.00}\text{O}_{10}(\text{O}_{0.64}\text{F}_{0.36})$ $\text{Na}_{1.87}\text{Ti}_{0.64}\text{Fe}_{0.23}\text{Zr}_{0.09}\text{Nb}_{0.02}\text{Al}_{0.04}\text{Si}_{3.99}\text{O}_{10}(\text{O}_{0.67}\text{F}_{0.33})$ $\text{Na}_{1.90}\text{Ti}_{0.62}\text{Fe}_{0.28}\text{Zr}_{0.06}\text{Nb}_{0.02}\text{Sn}_{0.01}\text{Al}_{0.05}\text{Si}_{3.99}\text{O}_{10}(\text{O}_{0.66}\text{F}_{0.34})$ $\text{Na}_{1.91}\text{K}_{0.01}\text{Ti}_{0.58}\text{Fe}_{0.29}\text{Zr}_{0.03}\text{Nb}_{0.02}\text{Sn}_{0.01}\text{Ba}_{0.01}\text{Al}_{0.05}\text{Si}_{4.05}\text{O}_{10}(\text{O}_{0.69}\text{F}_{0.31})$ $\text{Na}_{1.93}\text{Ti}_{0.62}\text{Fe}_{0.19}\text{Zr}_{0.07}\text{Nb}_{0.03}\text{Sn}_{0.01}\text{Y}_{0.01}\text{Ba}_{0.01}\text{Al}_{0.05}\text{Si}_{4.02}\text{O}_{10}(\text{O}_{0.72}\text{F}_{0.28})$ $\text{Na}_{1.82}\text{Ti}_{0.63}\text{Fe}_{0.29}\text{Zr}_{0.03}\text{Nb}_{0.01}\text{Ba}_{0.02}\text{Al}_{0.07}\text{Si}_{4.00}\text{O}_{10}(\text{O}_{0.64}\text{F}_{0.36})$
Kolitsch and Tillmanns, 2004	Мон-Сент- Илер, Канада	<i>I4/m</i> 10.722(2) 7.951(2)	–

Таблица 18. Координаты атомов, заселенности, эквивалентные параметры атомных смещений ($U_{\text{экв}}$, \AA^2) для исследуемых кристаллов мурунского нарсарсукита.

Позиция	Атом	Nar-1					Nar-2				
		x/a	y/b	z/c	Зас-ть.	$U_{\text{экв}}$	x/a	y/b	z/c	Зас-ть.	$U_{\text{экв}}$
Na	Na ⁺	0.18442(5)	0.1333(1)	0.5	0.917(6)	0.0172	0.18446(5)	0.1335(1)	0.5	0.922(7)	0.0171
Na _d	Na ⁺	0.1934(5)	0.169(1)	0.5	0.082(5)	0.0172	0.1927(7)	0.171(1)	0.5	0.077(5)	0.0171
Ti	Ti ⁴⁺	0	0	0.22119(4)	0.7005(8)	0.0074	0	0	0.22113(5)	0.7003(9)	0.0073
Fe	Fe ³⁺	0	0	0.26609(8)	0.2995(8)	0.0074	0	0	0.26610(9)	0.2997(9)	0.0073
Si	Si ⁴⁺	0.011875(8)	0.307708(8)	0.19173(1)	1	0.0056	0.01186(1)	0.30771(1)	0.19174(1)	1	0.0055
O1	O ²⁻	0	0	0	1	0.0115	0	0	0	1	0.0113
O2	O ²⁻	0	0	0.5	1	0.0091	0	0	0.5	1	0.0085
O3	O ²⁻	-0.03972(4)	0.30279(4)	0	1	0.0100	-0.03973(4)	0.30284(5)	0	1	0.0098
O4	O ²⁻	0.04929(3)	0.17672(2)	0.26867(4)	1	0.0098	0.04935(3)	0.17671(3)	0.26872(4)	1	0.0097
O5	O ²⁻	0.13233(3)	0.40132(2)	0.19237(3)	1	0.0099	0.13234(3)	0.40130(3)	0.19242(4)	1	0.0097

Таблица 19. Выборочные геометрические параметры (межатомные расстояния, Å) для исследуемых кристаллов мурунского нарсарсукита по сравнению с литературными данными. Рассчитанные средние атомные номера (в электронах, e⁻), определенные с помощью уточнения кристаллической структуры (X-ray) и электронно-зондового микроанализа (EPMA) исследуемых кристаллов.

	Данная работа		Сэйдж Крик, Монтана; Reacor and Buerger (1962)	Мон-Сент-Илер, Канада; Kolitsch and Tillmanns, 2004
	Nar-1	Nar-2		
Si–O3	1.6219(2)	1.6225(2)	1.626	1.6234(9)
Si–O4	1.5824(3)	1.5835(3)	1.601	1.584(1)
Si–O5	1.6345(3)	1.6352(3)	1.639	1.632(1)
Si–O5	1.6322(3)	1.6327(3)	1.614	1.636(1)
<Si–O>	1.6178(6)	1.6185(6)	1.620	1.619(2)
Si e ⁻ _{X-ray}	14	14		
Si e ⁻ _{EPMA}	14	14		
Ti–O1	1.7580(3)	1.7582(4)	1.904	1.871(1)
Ti–O2	2.2159(3)	2.2173(4)	2.070	2.105(1)
Ti–O4 (×4)	2.0016(3)	2.0026(3)	1.966	1.985(1)
<Ti–O>	1.9967(3)	1.9977(8)	1.973	1.986(2)
Ti e ⁻ _{X-ray}	23.20	23.20		
Ti e ⁻ _{EPMA}	22.53	22.49		
Fe–O1	2.1148(6)	2.1158(7)		
Fe–O2	1.8591(6)	1.8598(7)		
Fe–O4 (×4)	1.9658(2)	1.9666(3)		
<Fe–O>	1.9729(9)	1.974(1)		
Ti–Fe	0.3569(4)	0.3576(5)		
Na–O2	2.438(1)	2.440(1)	2.481	2.462(1)
Na–O4 (×2)	2.3861(4)	2.3862(4)	2.389	2.387(2)
Na–O4 (×2)	2.686(1)	2.688(1)	2.723	2.713(2)
Na–O5 (×2)	2.5158(4)	2.5170(5)	2.522	2.518(2)
<Na–O>	2.516(2)	2.517(2)	2.536	2.528(4)
Na e ⁻ _{X-ray}	10.99	10.99		
Na e ⁻ _{EPMA}	11.48	11.14		
Na _d –O2	2.75(1)	2.76(1)		
Na _d –O2	3.13(1)	3.10(2)		
Na _d –O4 (×2)	2.402(4)	2.397(4)		
Na _d –O4 (×2)	2.98(1)	3.00(1)		
Na _d –O5 (×2)	2.527(4)	2.541(5)		
<Na _d –O>	2.71(2)	2.72(3)		
Na–Nad	0.39(1)	0.41(1)		

Таблица 20. Выборочные параметры искажения полиэдров для изученного нарсарсукиита в сравнении с рассчитанными параметрами для опубликованных в литературных источниках нарсарсукиитов.

	Данная работа		Сэйдж Крик, Монтана; Reacor and Buerger (1962)	Мон-Сент-Илер, Канада; Kolitsch and Tillmanns, 2004
	Nar-1	Nar-2		
$TAV_{Si} (\text{Å}^2)$	8.5	8.5	6.0	8.4
TQE_{Si}	1.002	1.001	1.005	1.002
Объем $_{Si} (\text{Å}^3)$	2.167	2.180	2.165	2.171
BLD_{Si}	1.093	1.080	0.772	0.547
ELD_{Si}	1.049	1.147	0.840	0.637
$OAV_{Ti} (\text{Å}^2)$	87.7	87.8	32.7	38.6
OQE_{Ti}	1.029	1.029	1.008	1.013
Объем $_{Ti} (\text{Å}^3)$	10.236	10.249	10.130	10.258
BLD_{Ti}	3.985	3.996	1.639	2.000
ELD_{Ti}	2.654	2.659	2.727	2.580
$OAV_{Fe} (\text{Å}^2)$	0.3	0.3		
OQE_{Fe}	1.002	1.002		
BLD_{Fe}	2.398	2.400		

Таблица 21. Координаты атомов, заселенности позиций (q) и эквивалентные параметры атомных смещений $U_{\text{экв}}$ в кристаллической структуре гакманита.

Атом	x/a	y/b	z/c	Зас-ть	$U_{\text{экв}} \text{Å}^2$
Si	0.25	0	0.5	1.0000	0.0045
Al	0.25	0.5	0	1.0000	0.0048
O	0.13944(6)	0.43899(5)	0.14968(6)	1.0000	0.0089
Na	0.17820(4)	0.17820(4)	0.17820(4)	0.9980(9)	0.0164
Cl	0	0	0	0.9543(9)	0.0230

Таблица 22. Выборочные геометрические параметры (межатомные расстояния (Å) и значения некоторых углов (°)) в структуре гакманита.

	Данная работа	Peterson, 1983		Данная работа	Peterson, 1983
	Si-O (×4)	1.6212(3)		1.617(2)	Na-O (×3)
Al-O (×4)	1.7417(3)	1.744(1)	Na-O' (×3)	3.0828(6) Å	3.084(2)
O-Si-O (×4)	107.63(2)	107.6(1)	Na-Cl	2.7454(4) Å	2.736(1)
O-Si-O (×2)	113.22(5)	113.3(1)	Cl-Na-O (×3)	114.90(2)	114.9(1)
O-Al-O (×4)	108.59(2)	108.6(1)	Cl-Na-O (×3)	101.06(6)	101.1(1)
O-Al-O (×2)	111.26(5)	111.2(1)			
Al-O-Si	138.44(4)	138.1(1)			

Таблица 23. Координаты атомов, заселенности и параметры эквивалентных атомных смещений (\AA^2) образца канкринита.

Позиция	x/a	y/b	z/c	Зас-ть	Уэкв
Na1	2/3	1/3	0.1268(5)	0.896(10)	0.0323
Na2	0.1270(3)	0.2572(4)	0.2638(10)	0.58(2)	0.0252
Ca2	0.12128(18)	0.2447(2)	0.3048(7)	0.334(14)	0.0181
Si1	0.328382(18)	0.410543(19)	0.7400(3)	1	0.0067
Al2	0.07556(2)	0.41210(2)	0.7406(3)	1	0.0066
O1	0.20328(6)	0.40530(7)	0.6480(3)	1	0.0123
O2	0.11309(8)	0.56252(6)	0.7173(3)	1	0.0182
O3	0.02998(7)	0.34914(7)	0.0494(3)	1	0.0135
O4	0.31364(7)	0.35660(7)	0.0339(3)	1	0.0138
C1	0	0	0.8966(15)	0.378(8)	0.0273
O _{C1}	0.1177(3)	0.0586(4)	0.4071(15)	0.378(8)	0.0614
C2	0	0	0.671(2)	0.472(8)	0.0466
O _{C2}	0.0583(2)	0.1198(2)	0.6628(7)	0.472(8)	0.0380
Ow	2/3	1/3	0.6702(14)	1	0.1893
H1	0.7233	0.4282	0.6408	2/3	0.1053

Таблица 24. Выборочные геометрические параметры (межатомные расстояния (\AA) и углы в полиэдрах) исследуемого образца канкринита.

Si1–O1	1.6187(11)	Al2–O1	1.7248(11)	O1–Si1–O2	107.76(4)
Si1–O2	1.6136(6)	Al2–O2	1.7172(8)	O1–Si1–O3	107.14(4)
Si1–O3	1.6316(16)	Al2–O3	1.7382(20)	O1–Si1–O4	110.40(4)
Si1–O4	1.6281(20)	Al2–O4	1.7474(14)	O2–Si1–O3	112.39(5)
<Si1–O>	1.623	<Al2–O>	1.732	O2–Si1–O4	112.45(5)
				O3–Si1–O4	106.59(4)
Na1–O1	2.8606(10)			<O–Si1–O>	109.46
Na1–O1' ^(x2)	2.8617(7)	C1–O _{C1} ^(x3)	1.2887(33)		
Na1–O2' ^(x2)	2.4546(10)	C2–O _{C2} ^(x3)	1.3114(22)	O1–Al2–O2	106.76(4)
Na1–O2'	2.4557(12)			O1–Al2–O3	109.45(4)
Na1–Ow	2.3451(76)	Ow–H1	1.055(1)	O1–Al2–O4	106.67(4)
Na1–Ow'	2.7909(76)			O2–Al2–O3	114.50(4)
<Na–O>	2.636			O2–Al2–O4	114.18(4)
				O3–Al2–O4	104.99(3)
(1)		(2)		<O–Al2–O>	109.43
Na2–O1	2.5533(50)	Na2–O1	2.5533(50)		
Na2–O3	2.3424(55)	Na2–O3	2.3424(55)		
Na2–O3'	2.9055(44)	Na2–O3'	2.9055(44)	Si1–O1–Al2	146.69(5)
Na2–O4	2.3598(39)	Na2–O4	2.3598(39)	Si1–O2–Al2	152.78(6)
Na2–O4'	2.9279(52)	Na2–O4'	2.9279(52)	Si1–O3–Al2	133.11(5)
Na2–O _{C1}	2.3845(82)	Na2–O _{C2}	2.4827(61)	Si1–O4–Al2	133.09(5)
Na2–O _{C1} '	2.5364(52)	Na2–O _{C2} '	2.5038(38)		
Na2–O _{C1} ''	2.5601(77)	Na2–O _{C2} ''	2.5414(58)		
<Na–O>	2.571	<Na–O>	2.577	O _{C1} –C1–O _{C1} ^(x3)	119.83(8)
				O _{C2} –C1–O _{C2} ^(x3)	119.90(6)
(1)		(2)			
Ca2–O1	2.4888(32)	Ca2–O1	2.4888(32)		
Ca2–O3	2.5125(34)	Ca2–O3	2.5125(34)	H1–Ow–H1'	118.00(1)
Ca2–O3'	2.8355(27)	Ca2–O3'	2.8355(27)		
Ca2–O4	2.5305(27)	Ca2–O4	2.5305(27)		
Ca2–O4'	2.8729(32)	Ca2–O4'	2.8729(32)		
Ca2–O _{C1}	2.3682(40)	Ca2–O _{C2}	2.2908(45)		
Ca2–O _{C1} '	2.3871(62)	Ca2–O _{C2} '	2.4175(41)	C1–C2	1.159(13)
Ca2–O _{C1} ''	2.4704(76)	Ca2–O _{C2} ''	2.4434(28)	C1–C2	1.409(13)
<Ca–O>	2.558	<Ca–O>	2.549		

Таблица 25. Химические данные для канкринита. Для сравнения приводятся литературные данные.

	Жидой (Россия) Данная работа	Октябрьский (Украина) [A]	Карьер Сатом (Камерун) [B]	Карьеры ІМС (Канада) [B]	Хибины (Россия) [C]	Ковдор (Россия) [D]	Карьер Сатом (Камерун) [E]	Карьер Сатом (Камерун) [F]	Бэнкрофт (Канада) [G] †
SiO ₂	35.6(3)	39.59(92)	35.62	35.54	38.04	38.39	35.09	37.08	34.35
Al ₂ O ₃	29.9(3)	29.04(50)	29.05	29.50	27.36	29.63	28.47	30.03	29.35
Na ₂ O	19.7(2)	18.64(61)	19.80	19.71	21.03	24.15	20.37	19.82	17.66
MgO	н.п.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.01
K ₂ O	0.06(5)	0.01(1)	0.03	0.01	0.06	0.25	н.п.о.	н.п.о.	0.10
CaO	6.79(9)	3.55(28)	5.03	5.32	2.99	0.20	4.77	4.72	8.11
MnO	н.о.	0.10(3)	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Fe ₂ O ₃	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.41	0.11	н.о.	н.о.	0.03
Cl	0.03(1)	0.01(1)	0.01	0.03	н.о.	0.07	0.01	н.п.о.	0.21
F	н.п.о.	0.01(2)	0.76	0.04	н.о.	н.о.	н.п.о.	0.50	н.о.
SO ₃	0.3(1)	0.02(2)	0.52	0.20	н.п.о.	н.о.	0.52	0.55	н.о.
H ₂ O	3.54*	4.00(7)**	3.49*	3.51*	4.05*	н.о.	3.43*	3.50*	3.13
CO ₂	3.13*	3.00(56)**	4.45*	5.31*	5.38*	н.о.	5.60***	3.50***	6.60
Сумма	99.01	98.85	98.74	99.19	99.32	93.31	98.26	99.76	99.55

[A] – Dumanska-Słowik et al., 2016; [B] – Della Ventura et al., 2009; [C] – Огородова и др., 2009; [D] – Расцветаева и др., 2007; [E] – Ballirano and Maras, 2004; [F] – Ballirano et al., 1995; [G] – Grundy and Hassan, 1982.

†Мокрая химия; * Данные рассчитаны по стехиометрии и баланса заряда; **Данные получены методами дифференциально-сканирующей калориметрии с применением квадрупольного масс-спектрометра; *** Рассчитано по методике, описанной у Баллирано и др. (Ballirano et al., 1995); н.о. – не определялось; н.п.о. – ниже предела обнаружения.

Таблица 26. Структурные данные для исследованного образца канкринита и сравнительные данные для канкринитов из разных месторождений (литературные данные).

Месторождение	Пространственная группа, параметры элементарной ячейки: $a, \text{Å}; c, \text{Å}; V, \text{Å}^3$	Содержимое канкринитовой полости, определенное по данным монокристалльной дифракции	Оw мелекулы H ₂ O расположен на оси 3-го порядка	Содержимое канала, определенное по данным монокристалльной дифракции	Разупорядочение группы CO ₃ (кол-во позиций)	Разупорядочение позиции M2 (Na ₂)	Литература
Жидой (Россия)	$P6_3, 12.6319(1); 5.1360(1); 709.73(2)$	Na _{1.79} (H ₂ O) _{2.00}	Да	Na _{3.48} Ca _{2.00} (CO ₃) _{1.70}	Да (2)	Да	Данная работа
Карьер Сатом (Камерун)	$P6_3, 12.6018(3); 5.1204(2); 704.21(2)$	Na _{1.91} (H ₂ O) _{0.18}	Нет	Na _{5.36} Ca _{0.64} (CO ₃) _{1.63}	Да (2)	Да	[A]
Эйфель (Германия)	$P6_3, 12.6093(1); 5.1221(1); 705.278(16)$	Na _{1.90} (H ₂ O) _{2.00}	Нет	Na _{4.14} Ca _{1.44} (CO ₃) _{1.57}	Да (4)	Да	[B]
Хибины (Россия)	$P6_3, 12.607(2); 5.111(1); 703.5(2)$	Na _{2.00} (H ₂ O) _{2.00}	Нет	Na _{5.50} Ca _{0.40} (CO ₃) _{1.50}	Да (3)	Да	[C]
Хибины (Россия)	$P6_3, 12.618(2); 5.116(1); 705.4(2)$	Na _{2.00} (H ₂ O) _{2.00}	Нет	Na _{5.45} Ca _{0.55} (CO ₃) _{1.50}	Да (4)	Да	[C]
Ковдор (Россия)	$P6_3, 12.683(2); 5.190(1); 723.0(2)$	Na _{2.00} (H ₂ O) _{2.00}	Нет	Na _{4.80} K _{0.30} (CO ₃) _{0.90}	Да (3)	Нет	[C]
Ковдор (Россия)	$P6_3, 12.606(2); 5.118(1); 704.3(2)$	Na _{2.00} (H ₂ O) _{2.00}	Нет	Na _{5.80} Ca _{0.20} (CO ₃) _{1.40}	Да (3)	Да	[C]
Вишневые горы (Россия)	$P6_3, 12.627(2); 5.136(1); 709.2(2)$	Na _{2.00} (H ₂ O) _{2.00}	Нет	Na _{5.00} Ca _{1.00} (CO ₃) _{1.70}	Да (4)	Да	[C]
Тамазехт (Марокко)	$P6_3, 12.625(2); 5.122(1); 707.0(2)$	Na _{2.00} (H ₂ O) _{2.00}	Нет	Na _{4.30} Ca _{1.20} (CO ₃) _{1.40}	Да (2)	Нет	[C]
Тамазехт (Марокко)	$P6_3, 12.618(2); 5.144(1); 709.3(2)$	Na _{2.00} (H ₂ O) _{2.00}	Нет	Na _{4.60} Ca _{0.90} (CO ₃) _{1.50}	Да (3)	Нет	[C]
Дахуунур (Россия)	$P6_3, 12.613(1); 5.124(1); 706.0(2)$	Na _{1.60} (H ₂ O) _{2.00}	Нет	Na _{4.20} Ca _{1.60} (CO ₃) _{1.60}	Да (2)	Да	[C]

Месторождение	Пространственная группа, параметры элементарной ячейки: $a, \text{Å}; c, \text{Å}; V, \text{Å}^3$	Содержимое канкринитовой полости, определенное по данным монокристалльной дифракции	Ow молекулы H ₂ O расположен на оси 3-го порядка	Содержимое канала, определенное по данным монокристалльной дифракции	Разупорядочение группы CO ₃ (кол-во позиций)	Разупорядочение позиции M2 (Na ₂)	Литература
Ильменские горы (Россия)	$R\bar{6}_3, 12.617(2); 5.129(1); 707.1(2)$	Na _{1.80} (H ₂ O) _{2.00}	Нет	Na _{4.70} Ca _{1.20} (CO ₃) _{1.50}	Да (4)	Да	[C]
Ильменские горы (Россия)	$R\bar{6}_3, 12.631(3); 5.1320(5); 709.06(8)$	Na _{2.00} (H ₂ O) _{1.98}	Да	Na _{4.79} Ca _{0.95} (CO ₃) _{1.63}	Да (2)	Нет	[D]
Карьер Сатом (Камерун)	$R\bar{6}_3, 12.595(5); 5.121(5); 703.5(8)$	Na _{2.00} (H ₂ O) _{2.16}	Нет	Na _{5.82} Ca _{0.18} (CO ₃) _{1.50}	Да (2)	Нет	[E]
Карьеры ИМС (Канада)	$R\bar{6}_3, 12.60(2); 5.121(5); 704.1(17)$	Na _{2.00} (H ₂ O) _{2.28}	Нет	Na _{5.88} Ca _{0.12} (CO ₃) _{1.54}	Да (2)	Нет	[E]
Ковдор (Россия)	$P\bar{3}, 12.727(4); 5.186(2); 727.3(4)$	Na _{2.00} (H ₂ O) _{2.00}	Нет	Na _{5.70} (CO ₃) _{0.90} (SO ₄) _{0.10} (H ₂ O) _{0.60}	Да (4)	Да	[F]
Бэнкрофт (Канада)	$R\bar{6}_3, 12.5906(2); 5.1168(1); 702.45(2)$	Na _{2.00} (H ₂ O) _{1.60}	Да	Na _{4.02} Ca _{1.50} (CO ₃) _{1.52}	Да (2)	Нет	[G]
Карьер Сатом (Камерун)	$R\bar{6}_3, 12.6216(8); 5.1293(4); 707.65(2)$	Na _{2.00} (H ₂ O) _{2.00}	Нет	Na _{4.91} Ca _{0.89} (CO ₃) _{1.34} *	Да (2)	Да	[H]
Карьер Сатом (Камерун)	$R\bar{6}_3, 12.622(1); 5.128(1); 707.51(2)$ (порошковая рентгеновская дифракция)	Na _{2.00} (H ₂ O) _{2.00}	–	Na _{4.3} Ca _{0.90} (CO ₃) ₂ *	Да (2)	Нет	[I]
Бэнкрофт (Канада)	$R\bar{6}_3, 12.590(3); 5.117(1); 702.42(2)$	Na _{2.00} (H ₂ O) _{2.00}	Нет	Na _{4.02} Ca _{1.50} (CO ₃) _{1.52}	Да (2)	Нет	[J]

* получено по результатам электронно-зондового микроанализа; [A] – Gatta et al., 2012; [B] – Зубкова и др., 2011b; [C] – Pekov et al., 2011; [D] – Isupova et al., 2010; [E] – Della Ventura et al., 2009; [F] – Расцветаева и др., 2007; [G] – Hassan et al., 2006; [H] – Ballirano and Maras, 2004; [I] – Ballirano et al., 1995; [J] – Grundy and Hassan, 1982.

Таблица 27. Расчетные геометрические параметры и параметры искажения полиэдров в кристаллической структуре исследуемого образца канкринита.

	Si1	Al2	Na1	
ECoN	3.997	3.994	5.530	
Vp (Å ³)	2.188	2.650	30.639	
BVS	4.012	3.259	0.964	
BLD (%)	0.422	0.630	7.896	
ELD (%)	1.371	1.940	13.260	
TAV	6.9838	16.5480		
TQE	1.0020	1.0051		
	Na2 (1)	Na2 (2)	Ca2 (1)	Ca2 (2)
ECoN	6.119	6.219	6.647	6.290
Vp (Å ³)	25.010	26.700	25.010	26.700
BVS	1.113	1.090	1.769	1.834
BLD (%)	6.718	6.589	5.785	5.987
ELD (%)	13.781	11.890	13.781	11.890

Таблица 28. Средний химический состав (мас. %) исследованных зерен согдианита в сравнении с ранее опубликованными в литературе согдианитом (So), сугилитом (Su), алюмосугилитом (Sa) и березанскитом (Be); DP – Дара-й-Пиоз (Таджикистан), П – остров Иваги (Япония), Wm – рудник Весселс (ЮАР), MP – Мадхья-Прадеш (Индия), Cm – рудник Черкьяра (Италия); н.п.о. – ниже предела обнаружения; н.о. - не определялось.

Оксид	Данная работа (So, DP)				[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[6]	[7]	[8]	[7]	[8]	[9]
	1	2	3	4	So, DP	So, DP	Su, П	Su, Wm	Su, MP	Su, Wm	Su, Wm	Su, Wm	Su, П	Sa, Wm	Sa, Cm	Be, DP
Na ₂ O	3.1(4)	2.8(1)	2.89(6)	2.91(8)	2.52(6)	0.02	4.37	6.0	5.29	5.65	5.43	5.68	5.97(8)	5.94	6.17(9)	0.18
MgO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.01(1)	н.о.	н.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.02	0.01(1)	н.п.о.	0.04(10)	н.о.
Al ₂ O ₃	0.77(7)	0.76(6)	0.77(2)	0.68(1)	0.64(2)	н.о.	2.97	н.п.о.	2.98	5.88	2.51	0.42	1.81(25)	10.34	7.06(22)	0.09
SiO ₂	70.9(6)	70.1(4)	69.9(6)	70.1(6)	68.87(43)	68.15	71.38	69.6	70.38	72.38	72.23	69.59	70.47(32)	74.84	72.20(73)	72.64
K ₂ O	4.72(2)	4.71(5)	4.68(4)	4.69(6)	4.48(3)	4.42	3.76	4.7	4.53	4.71	4.68	4.84	4.69(5)	4.62	4.68(9)	4.70
CaO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.о.	н.о.	–	н.п.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.п.о.	0.04(7)	0.15	0.01(1)	н.о.
TiO ₂	3.4(4)	3.9(1)	3.84(4)	3.4(4)	2.90(37)	н.о.	0.51	н.п.о.	0.19	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.65(39)	н.п.о.	0.43(25)	15.86
MnO	0.01(1)	0.01(1)	0.02(1)	0.01(1)	н.о.	н.о.	н.п.о.	1.9	–	–	–	0.48	–	0.11	–	н.о.
Mn ₂ O ₃	–	–	–	–	–	н.о.	–	–	3.61	0.89	2.38	–	0.02(2)	–	2.42(131)	н.о.
FeO	–	–	–	–	–	0.02	0.19	н.о.	–	–	–	13.34	–	0.05	–	0.16
Fe ₂ O ₃	6.1(7)	5.6(1)	5.5(1)	5.07(8)	5.46(19)	–	12.76	13.9	8.03	5.62	8.91	–	11.89(55)	–	1.92(91)	н.о.
CuO	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.02	н.о.	н.п.о.	н.о.	н.о.
ZrO ₂	7.5(6)	7.6(2)	7.5(5)	8.1(7)	8.76(35)	23.09	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Nb ₂ O ₅	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.56
BaO	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.11
HfO ₂	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.34	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Li ₂ O	4.4 ¹	4.36 ¹	4.35 ¹	4.36 ¹	–	4.19	3.14 ¹	–	2.54 ²	4.5 ¹	4.5 ¹	–	4.45 ³	–	4.59(8) ⁴	–
Сумма	100.9	99.84	99.45	99.32	93.63	100.23	99.08	96.1		99.63	100.64	94.40	100.00	96.09	99.52	94.3

¹)рассчитано по идеальной формуле; ²)определено атомно-абсорбционным методом; ³)разница суммы оксидов от 100 мас% принято за содержание Li₂O;

⁴)проанализировано методом LIBS.

[1] Cooper et al., 1999; [2] Sokolova et al., 2000; [3] Murakami et al., 1976; [4] Dunn et al., 1980; [5] Clark et al., 1980; [6] Armbruster and Oberhaensli, 1988; [7] Fritsch and Shigley, 1994; [8] Nagashima et al., 2020; [9] Паутов и Агаханов, 1997.

Условия проведения анализа: JEOL JXA-8200, ускоряющее напряжение – 20 кВ, ток пучка – 15 нА, диаметр пучка – 10 мкм, время счета – 10 с для пика и 5 с для фона; используемые стандарты: голубой диопсид (Si, Mg, Ca), альбит (Na), ортоклаз (K), пироп (Al, Fe, Cr), Mn-гранат (Mn), рутил (Ti), циркон. (Zr).

Таблица 29. Координаты атомов и эквивалентные параметры атомных смещений (\AA^2) в структуре исследуемого образца согдианита.

Позиция	x/a	y/b	z/c	Uэкв
<i>A</i>	1/3	2/3	1/4	0.0098
<i>B</i>	1/3	2/3	0	0.0727
<i>C</i>	0	0	1/4	0.0252
<i>T1</i>	0.11773(10)	0.35579(10)	0.11064(5)	0.0123
<i>T2</i>	0	1/2	1/4	0.0228
<i>O1</i>	0.1335(5)	0.3981(4)	0	0.0238
<i>O2</i>	0.2223(3)	0.2790(3)	0.13453(15)	0.0202
<i>O3</i>	0.1635(2)	0.5050(3)	0.17181(15)	0.0159

Таблица 30. Выборочные геометрические параметры (длины связей (Å) для полиэдров) исследуемого образца в сравнении с данными для согдианита (So) (Cooper et al., 1999; Sokolova et al., 2000), сугилита (Su) (Armbruster and Oberhaensli, 1988; Nagashima et al., 2020), алюмосугилита (Sa) (Nagashima et al., 2020) и березанскита (Be) (Hawthorne et al., 2016).

	So	So	So	Su	Su	Sa	Be
	Данная работа	Cooper et al., 1999	Sokolova et al., 2000	Armbruster and Oberhaensli, 1988	Nagashima et al., 2020	Nagashima et al., 2020	Hawthorne et al., 2016
A–O3 (×6)	2.028(2)	2.019(1)	2.077(1)	1.972(2)	1.981(3)	1.9395(12)	1.938(2)
B–O1 (×3)	2.457(4)	2.454(2)	–	2.420(2)	2.419(5)	2.394(5)	–
B–O3 (×3)	2.994(3)	2.738(4)	–	2.733(8)	2.75(4)	2.78(7)	–
B–O3 (×3)	2.994(3)	–	–	3.088(4)	3.03(5)	2.98(7)	–
<B–O>	2.815	2.596	–	2.747	2.733	2.718	–
C–O2 (×12)	3.084(3)	3.033(1)	3.049(1)	2.994(2)	2.997(3)	2.9950(13)	3.057(2)
T1–O1	1.6366(12)	1.615(1)	1.607(1)	1.625(1)	1.6260(14)	1.6240(6)	1.607(1)
T1–O2	1.643(3)	1.624(2)	1.624(1)	1.620(3)	1.621(3)	1.6207(13)	1.620(2)
T1–O2	1.640(3)	1.620(1)	1.623(1)	1.615(2)	1.619(3)	1.6172(12)	1.623(2)
T1–O3	1.609(2)	1.588(1)	1.595(1)	1.577(1)	1.575(3)	1.5788(12)	1.595(2)
<T1–O>	1.632	1.612	1.612	1.609	1.610	1.610	1.611
O1–T1–O2	109.10(17)	109.4(1)	110.14(8)	108.1(2)	108.0(2)	108.11(9)	
O1–T1–O2	110.16(17)	110.6(1)	110.23(9)	110.8(1)	111.0(2)	110.56(8)	
O1–T1–O3	109.93(16)	109.7(1)	111.25(9)	108.0(1)	108.0(2)	108.35(9)	
O2–T1–O2	104.6(2)	104.0(1)	104.35(9)	104.0(1)	103.7(2)	104.14(9)	
O2–T1–O3	112.58(13)	112.7(1)	110.99(7)	111.4(1)	111.6(2)	111.27(7)	
O2–T1–O3	110.38(13)	110.4(1)	109.68(6)	114.4(1)	114.5(2)	114.32(7)	
<O–T1–O>	109.5	109.5	109.44	109.5	109.5	109.5	
T2–O3 (×4)	1.987(3)	1.957(1)	1.947(1)	1.970(2)	1.972(3)	1.9700(12)	1.939
O3–T2–O3 (×2)	87.14(12)	87.9(1)	90.43(7)	86.8(1)	86.1(2)	84.21(7)	
O3–T2–O3 (×2)	110.99(14)	110.3(1)	109.72(7)	111.0(1)	110.8(2)	112.23(7)	
O3–T2–O3 (×2)	133.75(17)	133.5(1)	130.91(7)	135.7(1)	135.4(2)	136.28(7)	
<O3–T2–O3>	110.6	110.6	110.35	111.2	110.8	110.9	
T1–O1–T1	153.4(3)	153.4(1)		154.7(2)	154.3(3)	154.85(14)	
T1–O2–T1	153.05(16)	152.3(1)		152.4(1)	152.4(2)	152.67(9)	
T1–O3–T2	116.24(10)	116.6(1)		114.2(1)	114.5(2)	113.51(7)	

Таблица 31. Суммы валентных усилий, средние атомные номера (e^-), средние расстояния <катион–анион>, определенные с помощью уточнения кристаллической структуры по данным монокристалльного рентгеноструктурного анализа (X-ref) и электронно-зондового микроанализа (EPMA), объемы полиэдров (V_p) и некоторые рассчитанные параметры искажения полиэдров.

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>T1</i>	<i>T2</i>	Σ
O1		0.163 ^[×3]		0.968 ^(×2)		2.099
O2			0.074 ^[×12]	0.952		1.986
O3	0.574 ^[×6]	0.045 ^[×6]		1.039	0.237 ^[×4]	1.895
Σ	3.444	0.759	0.888	3.919	0.948	
e^- X-ref	19.24	5.17	27.33	3	12	
e^- EPMA	19	5.39	28.45	3	12	
<катион–анион> X-ref	2.028	2.815	3.084	1.632	1.987	
<катион–анион> EPMA	2.01	2.60	3.00	1.62	1.95	
V_p (Å ³)	11.08	31.95	61.06	2.23	3.37	
DI	0	0.0848	0	0.0071	0	
QE	1.003	–	–	1.002	1.126	
BAV	9.649	–	–	6.990	436.177	

[×3], [×4], [×6], [×12]: для расчета суммы валентных усилий позиций катионов.

(×2): для расчета суммы валентных усилий позиций анионов.

Таблица 32. Координаты атомов и эквивалентные изотропные (Å²) параметры смещения изученного образца одинцовита.

Положение	Атом	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	Зас-ть	Уэкв
A	K ⁺	0.3750	0.8750	0.492676(12)	1.0169(9)	0.0266
M1	Na ⁺	0.5184	0.2081	0.372543(10)	0.5463(9)	0.0151
	Ca ²⁺				0.4323(9)	
M2	Na ⁺	0.3750	0.8750	0.3750	0.8596(9)	0.0308
	Li ⁺				0.1773(10)	
M3	Ca ²⁺	0.6250	0.6250	0.479804(9)	0.8640(9)	0.0100
	Si ²⁺				0.0732(8)	
M4	Ti ⁴⁺	0.3750	0.3750	0.418087(12)	0.6591(9)	0.0082
	Fe ³⁺				0.3396(9)	
T1	Si ⁴⁺	0.52432(2)	0.97913(2)	0.422575(8)	1	0.0074
T2	Si ⁴⁺	0.421283(19)	0.60861(2)	0.540197(8)	1	0.0063
T3	Si ⁴⁺	0.381152(19)	0.61777(2)	0.450887(8)	1	0.0060
T4	Be ²⁺	0.53107(9)	0.75823(10)	0.41600(4)	1	0.0081
O1	O ²⁻	0.46367(8)	0.3750	0.3750	1	0.0083
O2	O ²⁻	0.48090(6)	0.86708(6)	0.42136(2)	1	0.0104
O3	O ²⁻	0.37592(5)	0.71952(6)	0.55405(2)	1	0.0106
O4	O ²⁻	0.36578(6)	0.52749(6)	0.41917(2)	1	0.0112
O5	O ²⁻	0.53181(5)	0.62035(6)	0.53725(2)	1	0.0094
O6	O ²⁻	0.38988(5)	0.51506(6)	0.5682	1	0.0078
O7	O ²⁻	0.53888(7)	0.03286(6)	0.38024(2)	1	0.0141
O8	O ²⁻	0.47982(6)	0.67295(6)	0.44385(2)	1	0.0119
O9	O ²⁻	0.45785(6)	0.05264(6)	0.4502(1)	1	0.0126
O10	O ²⁻	0.3787(1)	0.5748(1)	0.4967(1)	1	0.0093

Таблица 33. Межатомные расстояния (Å), углы и рассчитаны геометрические параметры и параметры искажения для тетраэдров в кристаллической структуре исследуемого образца одинцовита.

	Данная работа	Расцветаева, 1995, 1995		Данная работа	Расцветаева, 1995, 1995
	<i>T1</i> (Si ⁴⁺)	Si(1)		<i>T2</i> (Si ⁴⁺)	Si(2)
<i>T1</i> –O2	1.7031(10)	1.586(3)	<i>T2</i> –O3	1.7587(9)	1.639(3)
<i>T1</i> –O3	1.5506(8)	1.667(3)	<i>T2</i> –O5	1.4599(8)	1.586(3)
<i>T1</i> –O7	1.6283(8)	1.592(3)	<i>T2</i> –O6	1.688(3)	1.593(3)
<i>T1</i> –O9	1.651(3)	1.633(3)	<i>T2</i> –O10	1.637(4)	1.639(3)
<<i>T1</i>–O>	1.633	1.619	<<i>T2</i>–O>	1.636	1.614
O2– <i>T1</i> –O3	102.40(5)	106.3	O3– <i>T2</i> –O5	104.39(5)	108.2
O2– <i>T1</i> –O7	117.62(5)	115.3	O3– <i>T2</i> –O6	119.17(8)	113.7
O2– <i>T1</i> –O9	116.01(5)	109.6	O3– <i>T2</i> –O10	112.86(6)	110.0
O3– <i>T1</i> –O7	112.58(5)	110.3	O5– <i>T2</i> –O6	111.75(5)	112.6
O3– <i>T1</i> –O9	102.94(9)	106.4	O5– <i>T2</i> –O10	108.12(7)	109.9
O7– <i>T1</i> –O9	104.55(10)	108.6	O6– <i>T2</i> –O10	100.35(12)	102.4
<O–<i>T1</i>–O>	109.35	109.4	<O–<i>T2</i>–O>	109.44	109.5
V (Å ³)	2.188	2.173	V (Å ³)	2.192	2.149
BLD (%)	2.688	1.917	BLD (%)	5.382	1.524
TQE	1.0158	1.0027	TQE	1.0212	1.0043
TAV	47.137	11.155	TAV	44.305	16.063
	<i>T3</i> (Si ⁴⁺)	Si(3)		<i>T4</i> (Be ²⁺)	Be
<i>T3</i> –O4	1.6876(9)	1.596(3)	<i>T4</i> –O2	1.7014(17)	1.605(7)
<i>T3</i> –O8	1.5325(9)	1.591(3)	<i>T4</i> –O6	1.5231(18)	1.659(7)
<i>T3</i> –O9	1.6302(9)	1.637(3)	<i>T4</i> –O7	1.6643(16)	1.627(6)
<i>T3</i> –O10	1.658(4)	1.637(3)	<i>T4</i> –O8	1.6785(16)	1.617(7)
<<i>T3</i>–O>	1.627	1.615	<<i>T4</i>–O>	1.642	1.627
O4– <i>T3</i> –O8	113.47(5)	112.9	O2– <i>T4</i> –O6	105.38(10)	108.5
O4– <i>T3</i> –O9	116.21(10)	110.7	O2– <i>T4</i> –O7	116.52(9)	115.4
O4– <i>T3</i> –O10	107.42(7)	111.4	O2– <i>T4</i> –O8	116.98(9)	109.9
O8– <i>T3</i> –O9	103.85(5)	112.9	O6– <i>T4</i> –O7	106.89(14)	105.2
O8– <i>T3</i> –O10	110.55(6)	108.3	O6– <i>T4</i> –O8	103.08(12)	105.9
O9– <i>T3</i> –O10	105.01(13)	102.3	O7– <i>T4</i> –O8	106.70(9)	111.4
<O–<i>T3</i>–O>	109.42	109.8	<O–<i>T4</i>–O>	109.26	109.4
V (Å ³)	2.187	2.152	V (Å ³)	2.226	2.201
BLD (%)	2.904	1.309	BLD (%)	3.615	0.979
TQE	1.0085	1.0037	TQE	1.0153	1.0034
TAV	23.667	14.489	TAV	35.612	14.119

Таблица 34. Межатомные расстояния (Å), углы и рассчитанные геометрические параметры и параметры искажения для октаэдров в кристаллической структуре исследуемого образца одинцовита.

	Данная работа	Расцветаев а, 1995, 1995	Данная работа	Расцветаева, 1995, 1995
	<i>M1</i> (Na ⁺ , Ca ²⁺)	Na(1)	<i>M2</i> (Na ⁺ , Li ⁺)	Na
<i>M1-O1</i>	2.4970(4)	2.331(2)	<i>M2-O2</i> (×4)	2.0880(8)
<i>M1-O3</i>	3.0116(8)	3.024(3)	<i>M2-O7</i> (×4)	3.1218(9)
<i>M1-O4</i>	2.3624(8)	2.492(3)	< <i>M2-O</i> >	2.605
<i>M1-O4</i>	2.4489(8)	2.601(3)		2.167
<i>M1-O6</i>	2.332(3)	2.363(3)	<i>V_p</i> (Å ³)	27.951
<i>M1-O7</i>	2.5376(9)	2.314(3)	BLD (%)	19.841
<i>M1-O7</i>	2.5392(10)	2.764(4)		–
<i>M1-O8</i>	2.9586(9)	2.870(3)		–
< <i>M1-O</i> >	2.586	2.590	<i>M4</i> (Ti ⁴⁺ , Fe ³⁺)	Ti
<i>V</i> (Å ³)	27.863		<i>M4-O1</i> (×2)	1.8553(8)
BLD (%)	7.718		<i>M4-O4</i> (×2)	2.1879(9)
			<i>M4-O5</i> (×2)	1.9349(8)
			< <i>M4-O</i> >	1.993
				1.959
	<i>M3</i> (Ca ²⁺ , Sr ²⁺)	Ca	<i>V</i> (Å ³)	10.234
<i>M3-O5</i> (×2)	2.2841(8)	2.352(3)	BLD (%)	6.530
<i>M3-O6</i> (×2)	2.581(3)	2.451(3)	QE	1.0256
<i>M3-O8</i> (×2)	2.3541(8)	2.479(3)	BAV(°2)	55.446
<i>M3-O10</i> (×2)	2.9691(17)	2.719(3)		22.514
< <i>M3-O</i> >	2.547	2.500		
<i>V</i> (Å ³)	26.538	26.409	<i>A</i> (K ⁺)	K
BLD (%)	8.954	4.376	<i>A-O2</i> (×2)	2.7702(8)
			<i>A-O3</i> (×2)	3.0349(9)
			<i>A-O9</i> (×2)	3.089(3)
			<i>A-O9</i> (×2)	3.1123(18)
			< <i>A-O</i> >	3.002
				2.970
			<i>V</i> (Å ³)	39.134
			BLD (%)	3.856
				38.632
				3.906

Таблица 35. Сумма валентных усилий для изученного одинцовита. BVS для позиций M1–M4 со смешанной заселенностью был рассчитан с использованием дробных значений заселенностей позиций в соответствии с данными из Таблицы 32 Приложения.

	<i>T1</i>	<i>T2</i>	<i>T3</i>	<i>T4</i>	<i>A</i>	<i>M1</i>	<i>M2</i>	<i>M3</i>	<i>M4</i>	Σ
O1						0.183 ^(×2)			0.858 ^{[×2] (×2)}	2.082
O2	0.816			0.400	0.162 ^[×2]		0.373 ^[×4]			1.751
O3	1.208	0.707			0.084 ^[×2]	0.053				2.052
O4			0.849			0.253			0.329 ^[×2]	1.637
						0.206				
O5		1.525						0.381 ^[×2]	0.683 ^[×2]	2.589
O6		0.848		0.728		0.273		0.186 ^[×2]		2.035
O7	0.989			0.453		0.167	0.035 ^[×4]			1.809
						0.165				
O8			1.265	0.432		0.060		0.321 ^[×2]		2.078
O9	0.933		0.984		0.072 ^[×2]					2.058
					0.069 ^[×2]					
O10		0.967	0.916					0.074 ^[×2]		1.957
Σ	3.946	4.047	4.014	2.013	0.774	1.360	1.632	1.924	3.740	

^[×2], ^[×4]: для расчета суммы валентных усилий соответствующих катионов.

^(×2): для расчета суммы валентных усилий соответствующих анионов.

Таблица 36. Минералы группы эканита. Идеализированные формулы даны единообразно в соответствии с утвержденными формулами CNMMN/CNMNC.

Минерал	Утвержденная CNMMN/CNMNC формула	Год утверждения минерального вида	Кристаллохимическая формула	Ссылка	Месторождения
Эканит	$\text{Ca}_2\text{ThSi}_8\text{O}_{20}$	1967 (специальная процедура)	$\text{ThCa}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$	Szymański et al. (1982)	Эхилиягода (район Ратнапура, Провинция Сабарагамува, Шри-Ланка); Горнодобывающий район Доусон (Юкон, Канада); Порфиновый карьер (Баден-Вюртемберг, Германия); Карьер Сан-Вито (комплекс Сомма-Везувий, Италия); Альбан Хиллз (Лацио, Италия); Кальдера Страчакаппе (Лацио, Италия); Долина Сиссоне (Ломбардия, Италия); Казе Коллина, Ботро-ай-Марми (Тоскана, Италия); Ходжа-Ачканский массив (Баткенская область, Киргизия); Сан-Мигель (Азорские острова, Португалия); Оккампития (провинция Ува, Шри-Ланка)
Ирацит-(La)	$\text{KCa}_2(\text{La}, \text{Ce}, \text{Th})\text{Si}_8\text{O}_{20}$	1973	$(\text{RE}, \text{Th})(\text{Ca})_2(\text{K}_{1-z}\square_z)\text{Si}_8\text{O}_{20}$	Livingstone et al., 1976; Perrault and Szymański, 1982	Шахи-Раш (район Пшдар, Сулеймания, Ирак)
Стисиит	$\text{K}_{0,3}(\text{Na}, \text{Ca})_2\text{ThSi}_8\text{O}_{20}$	1981 (специальная процедура)	$\text{Th}(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{K}_{1-z}\square_z)\text{Si}_8\text{O}_{20}$	Richard and Perrault (1972); Perrault and Szymański (1982)	Карьер Пудретт (Мон-Сент-Илер, Канада); Плато Нарсаарсук (Куджаллек, Гренландия); Остров Рума (архипелаг Лос, регион Конакри, Гвинея); Карьеры Арис (регион Хомас, Намибия); Сан-Мигель (Азорские острова, Португалия); Мурунский массив (Алданский щит, Россия); Хибинский массив (Кольский полуостров, Россия)
Туркестанит	$(\text{K}, \square)(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{ThSi}_8\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1996	$\text{Th}(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{K}_{1-z}\square_z)\text{Si}_8\text{O}_{20}$	Паутов и др., 1997; Кабалов и др. (1998)	Массив Джелису (долина Соха, Баткенская область, Киргизия); массив Дара-й-Пиоз (Таджикистан); Плутон Папандува (Парана, Бразилия); Карьер Пудретт (Мон-Сент-Илер, Канада); Плато Нарсаарсук и Кангерлуарсуркук Фьорд (Куджаллек, Гренландия); Анцирабе (Диана, Мадагаскар); Сан-Мигель (Азорские острова, Португалия); Мурунский массив (Россия)
Араповит	$(\text{K}_{1-x}\square_x)(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{U}^{4+}\text{Si}_8\text{O}_{20}$	2003	$\text{U}^{4+}(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{K}_{1-x}\square_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}$	Agakhanov et al., 2004, Uvarova et al., 2004)	Массив Дара-й-Пиоз (Таджикистан)

Таблица 37. Координаты атомов, заселенности и параметры эквивалентного атомного смещения (\AA^2) в образце туркестанита.

Позиция	Атом	x/a	y/b	z/c	Зас-ть	Uэкв
A	Th ⁴⁺	0	0	0.25	0.8157(9)	0.0300
	U ⁴⁺	0	0	0.25	0.0976(9)	0.0300
B	Ca ²⁺	0	0.5	0.25	0.7042(9)	0.0307
	Na ⁺	0	0.5	0.25	0.3142(9)	0.0307
C	K ⁺	0	0	0	0.7183(3)	0.0487
Si	Si ⁴⁺	0.2602(2)	0.3358(2)	0.1074(1)	1	0.0312
O1	O ²⁻	0.2333(10)	0.3126(11)	0	1	0.0440
O2	O ²⁻	0.4553(5)	0.2555(6)	0.1343(3)	1	0.0400
O3	O ²⁻	0.1062(6)	0.2496(6)	0.1635(3)	1	0.0383

Таблица 38. Выборочные геометрические параметры (межатомные расстояния (\AA) и углы ($^\circ$) для тетраэдров и полиэдров) исследуемого образца туркестанита по сравнению с данными для структурной модели туркестанита, уточненной методом Ритвельда на порошке Ю. К. Кабаловым и др. (1998), стисиита (Richard and Perrault, 1972), араповита (Uvarova et al., 2004) и эканита (Szymański et al., 1982), Th-фазы – $(\text{Ca}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_2\text{NaThSi}_8\text{O}_{20}$; U-фазы – $(\text{Ca}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_2\text{NaUSi}_8\text{O}_{20}$ (Jin and Soderholm, 2015).

	Туркестанит		Стисиит	Араповит	Эканит	Th-фаза	U-фаза
	Данная работа	Кабалов и др., 1998	Richard and Perrault, 1972	Uvarova et al., 2004	Szymański et al., 1982	Jin and Soderholm, 2015	Jin and Soderholm, 2015
A–O3 ($\times 8$)	2.417(5)	2.527(5)	2.41(1)	2.403(3)	2.405(5)	2.393(3)	2.351(4)
B–O2 ($\times 4$)	2.610(6)	2.637(5)	2.63(1)	2.586(3)	2.688(5)	2.652(3)	2.647(4)
B–O3 ($\times 4$)	2.422(5)	2.435(5)	2.45(1)	2.393(3)	2.342(5)	2.410(3)	2.399(4)
<B–O>	2.516(15)	2.536	2.54	2.490		2.531(8)	2.523(11)
C–O1 ($\times 4$)	2.953(9)	2.923(8)	2.93(1)	2.976(6)		2.793(5)	2.710(7)
C–O3 ($\times 8$)	3.165(5)	3.145(5)	3.16(1)	3.167(3)		3.169(3)	3.160(4)
<C–O>	3.094(20)	3.071	3.08	3.103		3.044(13)	3.007(18)
Si–O1	1.605(2)	1.606(5)	1.61(1)	1.612(1)	1.589(2)	1.616(2)	1.619(2)
Si–O2	1.630(6)	1.622(6)	1.62(1)	1.635(4)	1.632(5)	1.622(3)	1.614(4)
Si–O2	1.640(6)	1.643(6)	1.64(1)	1.643(3)	1.640(5)	1.634(3)	1.637(4)
Si–O3	1.571(5)	1.469(6)	1.57(1)	1.577(3)	1.585(5)	1.570(3)	1.575(4)
<Si–O>	1.611(9)	1.585	1.61	1.617	1.612	1.611(6)	1.611(7)
O1–Si–O2	107.7(4)	108.8(4)	108.0			108.5(2)	108.3(3)
O1–Si–O2	109.6(4)	110.5(4)	109.9			110.6(2)	110.4(3)
O1–Si–O3	112.3(4)	109.5(4)	111.1			110.5(2)	110.6(3)
O2–Si–O2	108.9(4)	106.3(3)	108.8			107.9(2)	108.0(3)
O2–Si–O3	113.0(3)	115.7(3)	112.5			113.7(2)	114.3(2)
O2–Si–O3	105.3(3)	106.0(3)	106.5			105.7(2)	105.2(2)
<O–Si–O>	109.5(8)	109.5	109.5			109.5(5)	109.5(4)
Si–O1–Si	160.7(6)	158.3(3)	158.5	163.6(4)			
Si–O2–Si	144.2(4)	145.6(3)	144.7	143.5(2)	147.8(4)		

Таблица 39. Суммы валентных усилий для катионных и анионных позиций атомов в кристаллической структуре туркестанита. Для положений *A* и *B* со смешанной заселенностью суммы валентных усилий были рассчитаны с использованием уточнения дробной заселенности (см Таблицу 24).

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>Si</i>	Σ
O1			0.074 ^[×4]	1.050 ^(×2)	2.174
O2		0.161 ^[×4]		0.985+0.960	2.106
O3	0.442 ^[×8]	0.256 ^[×4]	0.043 ^[×8]	1.146	1.887
Σ	3.536	1.644	0.640	4.141	

^[×4], ^[×8]: для расчета суммы валентных усилий катионов

^(×2): для расчета суммы валентных усилий анионов.

Таблица 40. Параметры (Å) и объем элементарной ячейки (Å³), заселенность полиэдрических позиций и средние атомные числа (электроны, e⁻) по данным рентгеновской дифракции (X-ref) и электронно-зондового микроанализа (EPMA) для изученного туркестанита по сравнению с данными, полученными Кабаловым и соавт. (1998), изоструктурного стисиита (Richard and Perrault, 1972), араповит (Uvarova et al., 2004) и синтезированные Th-фаза – (Ca_{0.5}Na_{0.5})₂NaThSi₈O₂₀ и U-фаза – (Ca_{0.5}Na_{0.5})₂NaUSi₈O₂₀ (Jin and Soderholm, 2015); н.с. - не сообщалось.

	Туркестанит		Стисиит	Араповит	Эканит	Th-фаза	U-фаза
	Данная работа	Кабалов и др., 1998	Richard and Perrault, 1972	Uvarova et al, 2004	Szymański et al., 1982	Jin and Soderholm, 2015	Jin and Soderholm, 2015
<i>a, c, V</i>	7.5708(3), 14.730(1), 844.27(6)	7.5792(1), 14.7042(2), 844.68(1)	7.58(1), 14.77(2), 849(1)	7.5505(4), 14.7104(9), 836.6(1)	7.483(3), 14.893(6), 833.9	7.497(2), 14.886(4), 836.6(4)	7.438(2), 14.888(3), 823.7(3)
A позиция заселенность	Th _{0.84} U _{0.12}	Th _{1.06}	Th _{0.88} Ce _{0.03}	U ⁴⁺ _{0.59} Th _{0.26} Ca _{0.10} Dy _{0.02} Sm _{0.01} Pr _{0.01}	Th _{0.89} U _{0.05}	Th ₁	U ⁴⁺ ₁
e ⁻ _{X-ref}	82.4	90	н.с.	79.4	н.с.	н.с.	н.с.
e ⁻ _{EPMA}	86.6	95.4	80.9	82.2	84.7	90	92
B позиция заселенность	Ca _{0.62} Na _{0.33}	Ca _{0.70} Na _{0.25}	Na _{0.45} Ca _{0.37} Mn _{0.10} Mg _{0.02}	Ca _{0.62} Na _{0.34} Nd _{0.01} Ce _{0.01} Ba _{0.01}	Ca _{0.96} Fe _{0.03} Mn _{0.01}	Ca _{0.5} Na _{0.5}	Ca _{0.5} Na _{0.5}
e ⁻ _{X-ref}	17.5	16.8	–	18.6	н.с.	н.с.	н.с.
e ⁻ _{EPMA}	16.0	16.8	15.1	17.9		15.5	15.5
C позиция заселенность	K _{0.75}	K _{0.53}	K _{0.61}	K _{0.52}	–	Na ₁	Na ₁
e ⁻ _{X-ref}	13.6	10.07	н.с.	9.1	–	н.с.	н.с.
e ⁻ _{EPMA}	14.3	10.07	11.6	9.9	–	11	11

Таблица 41. Результаты химического анализа (в мас. %) исследуемых образцов фторкарлтонита и карлтонита.

Оксиды (мас. %)	Фторкарлтонит								Карлтонит				Карлтонит (Chao, 1971)					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	Розовый	Голубой
SiO ₂	44.5	44.1	43.65	44.0	43.82	44.37	43.31	43.04	45.1(2)	44.2(4)	44.6(5)	45.3(4)	44.5(2)	45.1(5)	44.8(2)	44.7(3)	44.9	44.7
Al ₂ O ₃	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	н.п.о.	н.п.о.	0.06	0.04(2)	0.05(2)	0.03(2)	0.03(1)	0.10(4)	0.12(1)	0.09(3)	0.12(2)	0.5	0.6
K ₂ O	4.5	4.4	4.6	4.54	4.38	4.63	4.40	4.41	4.35(4)	4.34(4)	4.36(5)	4.34(2)	3.6(1)	3.62(6)	3.60(5)	3.63(5)	3.28	3.31
Na ₂ O	11.1	11.1	11.1	10.9	10.96	10.78	10.84	10.88	11.2(1)	11.0(4)	11.2(1)	11.2(1)	11.6(1)	11.7(2)	11.7(1)	11.7(1)	10.23	10.64
CaO	20.1	19.6	19.8	20.2	19.53	20.15	20.22	20.20	20.20(9)	20.23(9)	20.27(6)	20.2(1)	20.60(9)	20.5(1)	20.42(9)	20.50(9)	19.92	19.97
MgO	0.01	н.п.о.	0.04	0.02	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.09	0.13
FeO ^{a)}	0.01	0.01	0.02	0.03	0.08	0.03	0.03	н.п.о.	0.01(1)	0.01(1)	0.01(1)	0.01(1)	0.01(1)	0.01(1)	н.п.о.	н.п.о.	н.о.	н.о.
TiO ₂	0.05	0.04	0.08	0.12	0.32	0.13	н.п.о.	0.26	0.01(1)	0.01(1)	0.02(1)	0.01(1)	0.01(1)	0.02(1)	0.02(1)	0.02(1)	н.п.о.	н.п.о.
F	1.4	1.4	1.1	1.1	1.12	1.37	0.65	1.00	1.1(3)	0.9(3)	1.0(4)	1.2(4)	0.7(2)	0.7(2)	0.7(1)	0.6(2)	0.70	0.73
CO ₂ ^{b)}	15.66	15.31	15.69	15.75	15.62	15.77	15.68	15.59									н.о.	15.2*
H ₂ O ^{c)}	2.19	2.13	2.41	2.39	2.5	2.2	2.8	2.5									0.70	4.14
O=F	-0.57	-0.59	-0.44	-0.46	-0.64	-0.79	-0.37	-0.57									-0.29	-0.30
Sum	98.92	97.53	98.07	98.61	97.72	98.64	97.56	97.63									80.03	99.12

Аббревиатуры: н.п.о. – ниже предела обнаружения; н.о. – не определялось.

^{a)} Общее количество железа рассчитывается как FeO. ^{b)} Рассчитано по принципу электронейтральности химической формулы. ^{c)} Определено путем уточнения данных монокристалльного рентгеноструктурного анализа. *Определено гравиметрическим методом. Анализы 1–4 для фторкарлтонита опубликованы в работе (Kaneva et al., 2020), 5–8 для фторкарлтонита – (Kaneva et al., 2022), 9–12 для фторкарлтонита и 1–4 для карлтонита – (Kaneva et al., 2023).

Условия проведения анализа: TESCAN MIRA 3, ускоряющее напряжение – 20 кВ, ток пучка – 1 нА; результаты сравнивались с эталонными стандартами простых соединений и металлов для большинства элементов; JEOL JXA-8230, ускоряющее напряжение – 15 кВ, ток – 5 нА, размере пятна ~1 мкм, время счета – 40 с; используемые стандарты: F-флогопит (Si, Al, K, Mg, F), диопсид (Ca), альбит (Na), родонит (Mn), пироп (Fe), Sr-стекло (Sr), ZrSiO₄ (Zr), BaSO₄ (Ba), Ti-стекло (Ti), Y-фосфат (Y), Cl-апатит (Cl, P), PbS (Pb), Cs₂RECl₆ (Cs), Cr- пироп (Cr), V₂O₅ (V), La-фосфат (La), Ce-фосфат (Ce), Eu-фосфат (Eu) и чистый Sc, Nb.

Таблица 42. Положение и отнесение полос (см^{-1}) ИК-поглощения H_2O , OH^- и CO_3^{2-} изученного фторкарлтонита и выбранных из литературы химически родственных силикатных минералов.

Минерал	Происхождение	Химическая формула	Позиции линий	Отнесение полос	Ссылка
Фторкарлтонит	Мурун (Россия)	$\text{KNa}_4\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{CO}_3)_4\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$	662, 690, 728, 782, 875	CO_3^{2-} деформационные	Данная работа
			1393, 1450, 1477, 1525	CO_3^{2-} валентные	
			1623	H_2O деформационные	
			3436	H_2O валентные	
			3555	OH^- валентные	
Карлтонит	Мон-Сен-Илер (Канада)	$\text{KNa}_4\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{CO}_3)_4(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$	650, 685, 694, 697	CO_3^{2-} планарные деформационные	Chao, 1971
			860, 868	CO_3^{2-} деформационные	
			1388, 1400, 1408, 1442, 1472, 1520	CO_3^{2-} асимметричные валентные	
			1715, 1760	H_2O деформационные	
			3580, 3640	OH^- валентные	
Карлтонит	Мон-Сен-Илер (Канада)	$\text{KNa}_4\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{CO}_3)_4(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$	1020, 1046, 1071	CO_3^{2-} валентные	Frost et al., 2013
			1395, 1449, 1479, 1522	CO_3^{2-} валентные	
			1602, 1623	H_2O валентные	
			2998, 3126, 3398, 3624	H_2O валентные	
Апофиллит-(KF)	Пуна (Индия)	$\text{KCa}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	2682, 2934, 3003, 3133, 3417	H_2O связи	Frost and Xi, 2012
			3538, 3553	OH^- валентные	
			2808, 3003, 3073, 3419	H_2O связи	
Апофиллит-(KF)	карьер Палабора (Южная Африка)	$\text{KCa}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	3540, 3554	OH^- валентные	Frost and Xi, 2012

Минерал	Происхождение	Химическая формула	Позиции линий	Отнесение полос	Ссылка
Апофиллит-(КОН)	Christmas Mine (США)	$\text{KCa}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{F},\text{OH})\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	2637, 3837, 3989, 3083, 3414 3547, 3559	H_2O связи ОН ⁻ валентные	Frost and Xi, 2012
Дельхайелит	Хибины (Россия)	$\text{K}_4\text{Na}_2\text{Ca}_2[\text{AlSi}_7\text{O}_{19}]\text{F}_2\text{Cl}$	1020 1640 3450	Si-ОН валентные H_2O деформационные H_2O валентные	Пеков и др., 2009
Гидродельхайелит	Хибины (Россия)	$\text{KCa}_2\text{AlSi}_7\text{O}_{17}(\text{OH})_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1040 3200–3210	Si-ОН валентные Si-ОН силанольная группа	Пеков и др., 2009
Родезит	Бултфонтейн (Южная Африка)	$\text{KNa}_2\text{Ca}_2\text{Si}_8\text{O}_{19}(\text{OH})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1040 3200–3210	Si-ОН валентные Si-ОН силанольная группа	Пеков и др., 2009
Сурит	Крус-дель-Сур (Аргентина)	$\text{Pb}(\text{Pb},\text{Ca})_{1.17}(\text{Al},\text{Fe},\text{Mg})_2(\text{Si}_{3.6}\text{Al}_{0.4})\text{O}_{10}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	690, 840, 1430	CO_3^{2-} связи	Hayase et al., 1978

Таблица 43. Данные порошковой рентгеновской дифракции для фторкарлтонита и карлтонита.

Фторкарлтонит			Карлтонит (Чао, 1971)			<i>hkl</i>
<i>I</i> _{эксп.}	<i>d</i> _{эксп.}	<i>d</i> _{расч.}	<i>I</i> _{эксп.}	<i>d</i> _{эксп.}	<i>d</i> _{расч.}	
22	16.92	16.77	40	16.705	16.695	001
7	9.419	9.361	30	9.319	9.3185	110
76	8.417	8.386	100	8.353	8.3476	002
3	6.643	6.619	20	6.583	6.5892	200
6	5.942	5.921	10	5.890	5.8935	210
8	5.597	5.590	25	5.563	5.5650	003
3	5.196	5.196	10	5.173	5.1720	202
10	4.843	4.837	40	4.816	4.8145	212
14	4.684	4.681	30	4.659	4.6592	220
3	4.288	4.271	10	4.250	4.2516	203
100	4.190	4.187	100	4.171	4.1672	310
18	4.072	4.065	50	4.053	4.0462	213
8	3.585	3.589	5	3.573	3.5725	223
15	3.418	3.422	25	3.405	3.4061	214
20	3.358	3.354	40	3.337	3.3357	005
			10	3.236	3.2322	401
3	3.216	3.211	5	3.202	3.1962	410
3	3.160	3.154	5	3.139	3.1391	411
4	3.125	3.123	10	3.109	3.1088	224
18	3.069	3.069	40	3.057	3.0550	323
8	2.965	2.960	25	2.945	2.9468	420
28	2.917	2.915	90	2.903	2.9018	421
7	2.847	2.848	15	2.835	2.8350	403
27	2.790	2.791	40	2.777	2.7787	422
20	2.758	2.762	15	2.750	2.7497	324
14	2.723	2.725	20	2.713	2.7122	333
3	2.674	2.678	5	2.667	2.6662	116
15	2.614	2.616	40	2.604	2.6042	423
			5	2.584	2.5844	510
6	2.548	2.549	15	2.540	2.5376	414
			10	2.466	2.4652	325
3	2.431	2.432	5	2.421	2.4212	521
22	2.393	2.396	60	2.384	2.3850	007
			10	2.329	2.3296	440
			5	2.265	2.2600	530
7	2.245	2.250	10	2.239	2.2396	531
10	2.216	2.220	15	2.209	2.2094	425
4	2.174	2.176	10	2.165	2.1665	610
4	2.155	2.159	10	2.149	2.1485	443
6	2.130	2.133	15	2.121	2.1230	227
7	2.094	2.096	20	2.086	2.0869	008
4	2.073	2.077	5	2.065	2.0676	621
11	2.042	2.046	10	2.037	2.0364	118
			5	2.022	2.0216	622
5	2.005	2.006	10	1.966	1.9974	327
			10	1.971	1.9738	525
12	1.918	1.921	30	1.912	1.9135	632
15	1.897	1.900	15	1.890	1.8917	337
6	1.870	1.872	10	1.860	1.8636	550
7	1.858	1.861				711
4	1.843	1.846				526
			5	1.836	1.8340	605

Фторкарлтонит			Карлтонит (Chao, 1971)			<i>hkl</i>
<i>I</i> _{эсп.}	<i>d</i> _{эсп.}	<i>d</i> _{расч.}	<i>I</i> _{эсп.}	<i>d</i> _{эсп.}	<i>d</i> _{расч.}	
8	1.818	1.821	40	1.813	1.8122	328
3	1.790	1.794	5	1.786	1.7852	446
			5	1.766	1.7672	553
			10	1.748	1.7474	418
3	1.736	1.738	10	1.731	1.7304	730
3	1.726	1.717	10	1.710	1.7094	616
			5	1.679	1.6788	651
3	1.658	1.660	5	1.653	1.6523	733
			10	1.636	1.6345	438
10	1.608	1.610	30	1.603	1.6031	645
4	1.573	1.576	15	1.568	1.5692	743
4	1.553	1.560	15	1.553	1.5530	660
3	1.537	1.540	5	1.533	1.5332	538
6	1.521	1.524				832
			15	1.517	1.5177	439
4	1.456	1.458				842
4	1.353	1.355				836
4	1.245	1.249				71.10
6	1.230	1.233				72.10

Таблица 44. Координаты атомов, заселенности позиций и эквивалентные параметры атомных смещений (\AA^2) кристалла фторкарлтонита (эксперимент при 100 К).

Позиция	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	Зас-ть	<i>U</i> _{экв}
K	0.5	0	0.29737(2)	1	0.0111
Na1	0	0	0.27520(4)	1	0.0088
Na2	0.13909(3)	0.63909(3)	0.14168(3)	1	0.0145
Na3	0.22310(3)	0.27690(3)	0	1	0.0085
Ca	0.06064(1)	0.17724(1)	0.14108(1)	1	0.0052
Si1	0.07326(1)	0.26341(1)	0.40819(1)	1	0.0048
Si2	0.21664(1)	0.11835(1)	0.30701(1)	1	0.0046
O1	0.14810(4)	0.17996(4)	0.37190(3)	1	0.0097
O2	0.27343(3)	0.03016(3)	0.35876(3)	1	0.0076
O3	0.15068(3)	0.07745(3)	0.23511(3)	1	0.0061
O4	0.30748(3)	0.19252(3)	0.27566(4)	1	0.0073
O5	0.12508(3)	0.37492(3)	0.40492(4)	1	0.0076
O6	0.04899(5)	0.23326(5)	0.5	1	0.0074
O7	0.21002(3)	0.10489(3)	0.06741(3)	1	0.0076
O8	0.18433(4)	0.31567(4)	0.13630(4)	1	0.0081
O9	0.04026(5)	0.21856(9)	0	1	0.0102
O10	0.02951(3)	0.34982(4)	0.18193(3)	1	0.0100
O11(w)	0	0	0.4153(1)	0.833(9)	0.0347
O12(w)	0.4367 (2)	0.0633 (2)	0	0.535(9)	0.0300
F13	0	0	0.11645(6)	1	0.0125
C1	0.21331(6)	0.05747(6)	0	1	0.0067
C2	0.11988(4)	0.38012(4)	0.16665(5)	1	0.0071

Таблица 45. Координаты атомов, заселенности позиций и эквивалентные параметры атомных смещений (\AA^2) кристалла фторкарлтонита (эксперимент при 293 К).

Позиция	x/a	y/b	z/c	Зас-ть	U _{экв}
K1	0.5	0	0.29757(3)	1	0.0246
Na1	0	0	0.27490(6)	1	0.0171
Na2	0.13947(5)	0.63947(5)	0.14222(5)	1	0.0264
Na3	0.22305(6)	0.27695(6)	0	1	0.0183
Ca1	0.06081(2)	0.17728(2)	0.14146(1)	1	0.0110
Si1	0.07397(2)	0.26333(2)	0.40807(2)	1	0.0095
Si2	0.21693(2)	0.11820(2)	0.30768(2)	1	0.0090
O1	0.14832(7)	0.18017(7)	0.37183(5)	1	0.0191
O2	0.27221(6)	0.02978(6)	0.35960(5)	1	0.0154
O3	0.15167(6)	0.07795(6)	0.23550(4)	1	0.0124
O4	0.30860(6)	0.19140(6)	0.27733(7)	1	0.0137
O5	0.12541(6)	0.37459(6)	0.40373(7)	1	0.0147
O6	0.05100(9)	0.23434(9)	0.5	1	0.0151
O7	0.21033(7)	0.10465(6)	0.06731(5)	1	0.0152
O8	0.18443(6)	0.31557(6)	0.13681(8)	1	0.0170
O9	0.03995(9)	0.2160(1)	0	1	0.0215
O10	0.03035(7)	0.34989(7)	0.18205(6)	1	0.0213
Ow11	0	0	0.4146(2)	0.87(1)	0.0471
Ow12	0.4440(5)	0.0560(5)	0	0.55(2)	0.0860
F13	0	0	0.11808(9)	1	0.0204
C1	0.2128(1)	0.0573(1)	0	1	0.0126
C2	0.12021(8)	0.37979(8)	0.16678(9)	1	0.0140

Таблица 46. Координаты атомов, заселенности позиций и эквивалентные параметры атомных смещений (\AA^2) кристалла карлтонита (эксперимент при 293 К).

Позиция	x/a	y/b	z/c	Зас-ть	U _{экв}
K1	0.5	0	0.29737(7)	0.889(5)	0.0240
K2	0.5	0	0.2664(12)	0.058(4)	0.0240
Na1	0	0	0.27589(8)	1	0.0159
Na2	0.14012(7)	0.64012(7)	0.14299(6)	1	0.0236
Na3	0.22276(7)	0.27724(7)	0	1	0.0152
Ca1	0.06049(2)	0.17738(2)	0.14149(1)	1	0.0092
Si1	0.07295(3)	0.26416(3)	0.40783(2)	1	0.0076
Si2	0.21618(3)	0.11890(3)	0.30784(2)	1	0.0070
O1	0.14683(9)	0.18034(9)	0.37180(7)	1	0.0178
O2	0.27275(8)	0.03124(8)	0.35963(6)	1	0.0138
O3	0.15148(7)	0.07790(7)	0.23553(6)	1	0.0101
O4	0.30667(8)	0.19333(8)	0.27713(9)	1	0.0122
O5	0.12469(8)	0.37531(8)	0.40243(9)	1	0.0141
O6	0.0503(1)	0.2363(1)	0.5	1	0.0136
O7	0.21097(8)	0.10490(8)	0.06732(6)	1	0.0131
O8	0.18372(8)	0.31628(8)	0.1364(1)	1	0.0154
O9	0.0396(1)	0.2153(2)	0	1	0.0198
O10	0.02970(8)	0.35007(9)	0.18281(7)	1	0.0194
Ow11	0	0	0.4171(3)	0.737(8)	0.0447
Ow12	0.4470(8)	0.0530(8)	0	0.489(8)	0.0835
O13	0	0	0.1169(1)	1	0.0112
C1	0.2128(1)	0.0575(1)	0	1	0.0105
C2	0.1199(1)	0.3801(1)	0.1670(91)	1	0.0118

Таблица 47. Выборочные геометрические параметры (межатомные расстояния (Å) для тетраэдров и полиэдров и углы для тетраэдров) в структурах исследованных образцах фторкарлтонита (массив Мурун) при 100 К и 293 К и карлтонита (массив Мон-Сен-Илер) при 293 К.

	Фторкарлтонит (100 К)	Фторкарлтонит (293 К)	Карлтонит (293 К)	Карлтонит (Chao, 1972)	Фторкарлтонит (100 К)	Фторкарлтонит (293 К)	Карлтонит (293 К)	Карлтонит (Chao, 1972)	
Si1-O1	1.5968(5)	1.595(1)	1.595(1)	1.590(3)	O1-Si1-O2	112.81(3)	112.77(5)	112.73(6)	112.8(2)
Si1-O2	1.5990(5)	1.5982(8)	1.599(1)	1.588(3)	O1-Si1-O5	110.58(3)	110.47(6)	110.48(7)	110.0(2)
Si1-O5	1.6217(4)	1.6228(8)	1.623(1)	1.612(4)	O1-Si1-O6	108.24(3)	108.34(6)	108.40(7)	107.9(2)
Si1-O6	1.6157(3)	1.6142(5)	1.6116(6)	1.613(3)	O2-Si1-O5	105.47(3)	105.70(5)	105.70(7)	106.3(2)
<Si1-O>	1.608	1.608	1.607	1.601	O2-Si1-O6	109.95(3)	109.85(5)	109.71(7)	109.8(2)
					O5-Si1-O6	109.76(3)	109.69(6)	109.80(8)	110.2(2)
Si2-O1	1.6278(5)	1.6270(9)	1.625(1)	1.625(3)	<O-Si1-O>	109.47	109.47	109.47	109.5
Si2-O2	1.6303(5)	1.6299(8)	1.628(1)	1.627(3)					
Si2-O3	1.5774(5)	1.5771(8)	1.576(1)	1.567(3)	O1-Si2-O2	104.93(3)	105.07(5)	105.37(6)	104.7(2)
Si2-O4	1.6320(5)	1.6325(9)	1.631(1)	1.623(4)	O1-Si2-O3	111.79(2)	111.72(5)	111.70(6)	112.2(2)
<Si2-O>	1.617	1.617	1.615	1.611	O1-Si2-O4	108.77(3)	108.71(5)	108.61(7)	108.4(2)
					O2-Si2-O3	114.38(2)	114.30(4)	114.33(5)	114.2(2)
Na1-O3 ^(x4)	2.3313(5)	2.3497(8)	2.350(1)	2.345(4)	O2-Si2-O4	105.09(3)	104.96(4)	105.05(7)	105.1(2)
Na1-Ow11	2.339(2)	2.338(3)	2.359(5)	2.342(8)	O3-Si2-O4	111.41(3)	111.61(5)	111.34(6)	111.7(2)
Na1-O13/F13	2.651(1)	2.624(2)	2.657(2)	2.630(4)	<O-Si2-O>	109.40	109.40	109.40	109.4
<Na1-O/F>	2.386	2.393	2.403	2.39					
					Ca1-O3	2.3672(5)	2.2361(8)	2.373(1)	2.371(3)
Na2-O4	2.4489(8)	2.461(1)	2.452(2)	2.464(7)	Ca1-O3	2.4292(5)	2.4411(8)	2.433(1)	2.434(3)
Na2-O7 ^(x2)	2.3868(6)	2.394(1)	2.385(1)	2.376(5)	Ca1-O7	2.5098(4)	2.5244(9)	2.533(1)	2.527(3)
Na2-O10 ^(x2)	2.3263(7)	2.347(1)	2.344(1)	2.349(5)	Ca1-O7	2.5417(4)	2.5533(9)	2.553(1)	2.541(3)
Na2-Ow12	2.755(1)	2.846(4)	2.891(6)	2.86(5)	Ca1-O8	2.4482(5)	2.4544(8)	2.456(1)	2.450(5)
<Na2-O>	2.438	2.465	2.467	2.46	Ca1-O9	2.4327(2)	2.4373(4)	2.4353(5)	2.430(5)
					Ca1-O10	2.4101(5)	2.416(1)	2.418(1)	2.405(3)
Na3-O7 ^(x4)	2.5371(6)	2.548(1)	2.545(1)	2.544(6)	Ca1-O13/F13	2.5031(2)	2.5094(3)	2.5112(4)	2.500(4)
Na3-O8 ^(x2)	2.3879(7)	2.401(1)	2.392(2)	2.386(7)	<Ca1-(O/F)>	2.455	2.447	2.464	2.46(1)
Na3-O9 ^(x2)	2.5297(8)	2.553(2)	2.555(2)	2.558(6)					
<Na3-O>	2.498	2.513	2.509	2.51					

	Фторкарлтонит (100 К)	Фторкарлтонит (293 К)	Карлтонит (293 К)	Карлтонит (Chao, 1972)		Фторкарлтонит (100 К)	Фторкарлтонит (293 К)	Карлтонит (293 К)	Карлтонит (Chao, 1972)
					K1-O2 ^(×4)	3.1824(4)	3.2107(8)	3.205(1)	3.215(3)
					K1-O5 ^(×2)	2.9430(5)	2.942(1)	2.917(1)	2.925(4)
C1-O7 ^(×2)	1.2882(6)	1.289(1)	1.288(1)	1.288(7)	K1-O10 ^(×4)	2.7902(6)	2.800(1)	2.783(1)	2.773(3)
C1-O9	1.290(1)	1.287(2)	1.284(3)	1.268(7)	<K1-O>	2.978	2.993	2.979	2.98
<C1-O>	1.288	1.288	1.287	1.281					
					K2-O5 ^(×2)			3.26(1)	
C2-O8	1.3039(8)	1.302(1)	1.299(2)	1.298(9)	K2-O10 ^(×4)			2.46(1)	
C2-O10 ^(×2)	1.2820(6)	1.278(1)	1.284(2)	1.266(7)	<K2-O>			2.727	
<C2-O>	1.289	1.286	1.289	1.277					
					K1-K2			0.52(2)	
O7-C1-O7	121.80(7)	121.8(1)	121.7(2)	122.0(2)	O8-C2-O10 ^(×2)	118.67(4)	118.80(7)	118.89(9)	118.3(2)
O7-C1-O9 ^(×2)	119.09(4)	119.08(4)	119.15(5)	119.0(2)	O10-C2-O10	122.64(7)	122.4(1)	122.2(2)	123.4(2)

Таблица 48. Суммы валентных усилий для ионов в структуре исследуемого фторкарлтонита (эксперимент при 100 К).

	K	Na1	Na2	Na3	Ca	Si1	Si2	C1	C2	Σ
O1						1.077	0.990			2.067
O2	0.058 ^[×4]					1.070	0.984			2.112
O3		0.220 ^[×4]			0.325 0.279		1.135			1.959
O4			0.166				0.979 ^(×2)			2.124
O5	0.105 ^[×2]					1.007 ^(×2)				2.119
O6						1.022 ^(×2)				2.044
O7			0.193 ^[×2]	0.135 ^[×4]	0.229 0.212			1.316 ^[×2]		2.085
O8				0.192 ^[×2]	0.266 ^(×2)				1.236	1.960
O9				0.137 ^[×2]	0.277 ^(×2)			1.316		2.007
O10	0.155 ^[×4]		0.222 ^[×2]		0.292				1.340 ^[×2]	2.009
O11w		0.216								0.216
O12w			0.080 ^(×2)							0.160
F13		0.084			0.202 ^(×4)					0.892
Σ	1.062	1.180	1.076	1.198	2.082	4.176	4.088	3.948	3.916	

[×2], [×4]: для расчета суммы валентных усилий катионов.

(×2), (×4): для расчета суммы валентных усилий анионов.

Таблица 49. Суммы валентных усилий для ионов в структуре исследуемого фторкарлтонита (эксперимент при 293 К).

	Si1	Si2	K1	Na1	Na2	Na3	Ca1	C1	C2	Σ
O1	1.077	0.992								2.069
O2	1.069	0.985	0.054 ^[×4]							2.108
O3		1.128		0.210 ^[×4]			0.447			2.056
O4		0.978 ^(×2)			0.161		0.271			2.117
O5	1.003 ^(×2)		0.106 ^[×2]							2.112
O6	1.026 ^(×2)									2.052
O7					0.189 ^[×2]	0.131 ^[×4]	0.221	1.357 ^[×2]		2.104
O8						0.186 ^[×2]	0.206		1.309	2.019
O9						0.130 ^[×2]	0.262 ^(×2)	1.365		2.041
O10			0.151 ^[×4]		0.212 ^[×2]		0.273 ^(×2)		1.400 ^[×2]	2.051
Ow11				0.216						0.216
Ow12					0.065 ^(×2)					0.130
F13				0.090			0.191 ^(×4)			0.854
Σ	4.175	4.083	1.032	1.133	1.028	1.156	2.133	4.079	4.109	

^[×2], ^[×4]: для расчета суммы валентных усилий катионов.

^(×2), ^(×4): для расчета суммы валентных усилий анионов.

Таблица 50. Суммы валентных усилий для ионов в структуре исследуемого карлтонита (эксперимент при 293 К).

	Si1	Si2	K1	K2	Na1	Na2	Na3	Ca	C1	C2	Σ
O1	1.077	0.997									2.074
O2	1.066	0.990	0.055 ^[×4]								2.056//2.111
O3		1.131			0.210 ^[×4]			0.320 0.276			1.937
O4		0.982 ^(×2)				0.165					2.129
O5	1.003 ^(×2)		0.112 ^[×2]	0.047 ^[×2]							2.118//2.053
O6	1.032 ^(×2)										2.064
O7						0.193 ^[×2]	0.132 ^[×4]	0.216 0.206	1.361 ^[×2]		2.108
O8							0.190 ^[×2]	0.261 ^(×2)		1.320	2.032
O9							0.129 ^[×2]	0.275 ^(×2)	1.376		2.055
O10			0.157 ^[×4]	0.354 ^[×4]		0.213 ^[×2]		0.287		1.376 ^[×2]	2.033/ /2.230
Ow11					0.206						0.206
Ow12						0.058 ^(×2)					0.116
O13					0.090			0.203 ^(×4)			0.902
Σ	4.178	4.100	0.758	1.463	1.147	1.035	1.166	2.069	4.098	4.072	

^[×2], ^[×4]: для расчета суммы валентных усилий катионов.

^(×2), ^(×4): для расчета суммы валентных усилий анионов.

Таблица 51. Рассчитанные геометрические параметры для полиэдров в кристаллических структурах исследованных образцов фторкарлтонита (Мурунский массив) (эксперимент при 293 К) и карлтонита (массив Мон-Сен-Илер) (эксперимент при 293 К).

параметр	Фторкарлтонит	Карлтонит	Фторкарлтонит	Карлтонит	Фторкарлтонит	Карлтонит
	Si1		Si2			
ECoN	3.993	3.994	3.968	3.969		
Vp (Å ³)	2.128	2.126	2.158	2.152		
r _v (Å)	1.607	1.607	1.615	1.613		
Δ _v (Å)	0.029	0.029	0.074	0.072		
r _s (Å)	1.607	1.607	1.615	1.614		
Δ (Å)	0.020	0.019	0.039	0.038		
V _s (Å ³)	17.396	17.378	17.661	17.610		
ECC _v	0.0370	0.0358	0.0700	0.0691		
SPH _v	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000		
	Фторкарлтонит	Карлтонит	Фторкарлтонит	Карлтонит	Фторкарлтонит	Карлтонит
	Na1		Na2		K1	
ECoN	5.671	5.621	5.250	5.180	8.407	8.312
Vp (Å ³)	16.826	16.945	19.115	19.152	47.655	47.013
r _v (Å)	2.335	2.341	2.445	2.445	2.993	2.979
Δ _v (Å)	0.487	0.499	0.319	0.336	0.003	0.002
r _s (Å)	2.373	2.381	2.451	2.450	3.007	2.993
Δ (Å)	0.121	0.123	0.184	0.212	0.258	0.263
V _s (Å ³)	55.955	56.543	61.645	61.638	113.899	112.315
ECC _v	0.1456	0.1473	0.2088	0.2378	0.2360	0.2407
SPH _v	0.8926	0.8745	0.8079	0.7914	0.8669	0.8588
	Фторкарлтонит	Карлтонит	Фторкарлтонит	Карлтонит	Карлтонит	
	Na3		Ca1		K2	
ECoN	7.758	7.728	7.832	7.817	4.072	
Vp (Å ³)	26.230	26.140	25.814	25.816	15.631	
r _v (Å)	2.494	2.491	2.454	2.454	2.700	
Δ _v (Å)	0.280	0.285	0.206	0.210	0.173	
r _s (Å)	2.506	2.503	2.460	2.460	2.856	
Δ (Å)	0.058	0.058	0.072	0.074	0.622	
V _s (Å ³)	65.949	65.720	62.341	62.332	97.547	
ECC _v	0.0679	0.0678	0.0851	0.0875	0.5215	
SPH _v	0.9268	0.9223	0.9466	0.9437	1.0000	

Таблица 52. Рассчитанные параметры искажения полиэдров в кристаллических структурах исследованных образцов фторкарлтонита (Мурунский массив) (эксперимент при 293 К) и карлтонита (массив Мон-Сен-Илер) (эксперимент при 293 К).

параметр	Фторкарлтонит	Карлтонит	Фторкарлтонит	Карлтонит	Фторкарлтонит	Карлтонит
	Si1		Si2		K1	
BLD (%)	0.681	0.632	1.223	1.207	5.828	6.081
ELD (%)	1.020	1.004	1.281	1.215	17.162	16.786
TAV	5.515	5.434	14.650	13.835		
TQE	1.0009	1.0013	1.0030	1.0030		
	Na1		Na2		K2	
BLD (%)	3.211	3.529	5.158	5.732	13.040	
ELD (%)	8.867	9.169	4.644	4.512	17.584	
OAV	200.507	210.324	91.281	92.079		
OQE	1.0587	1.0623	1.0339	1.0361		
	Na3		Ca1			
BLD (%)	2.219	2.336	2.611	2.080		
ELD (%)	10.426	10.326	9.564	9.518		

Таблица 53. Кристаллографические данные для исследуемых фторкарлтонита и карлтонита и данные для структурно родственных филлосиликатов из литературных источников.

Минерал	Химическая формула	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки	Ссылка
Фторкарлтонит	$\text{KNa}_4\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{CO}_3)_4\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$	Тетрагональный <i>P4/mbm</i>	$a = 13.1808(5) \text{ \AA}$, $c = 16.6980(8) \text{ \AA}$ (при 100 К)	Данная работа
Фторкарлтонит	$\text{KNa}_4\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{CO}_3)_4\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$	Тетрагональный <i>P4/mbm</i>	$a = 13.2256(2) \text{ \AA}$, $c = 16.7329(4) \text{ \AA}$ (при 293 К)	Данная работа
Карлтонит	$\text{KNa}_4\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{CO}_3)_4(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$	Тетрагональный <i>P4/mbm</i>	$a = 13.2155(2) \text{ \AA}$, $c = 16.7067(3) \text{ \AA}$ (при 293 К)	Данная работа
Карлтонит	$\text{KNa}_4\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{CO}_3)_4(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$	Тетрагональный <i>P4/mbm</i>	$a = 13.178(3) \text{ \AA}$, $c = 16.695(4) \text{ \AA}$	Chao, 1971
Дельхайелит	$\text{K}_4\text{Na}_2\text{Ca}_2[\text{AlSi}_7\text{O}_{19}]\text{F}_2\text{Cl}$	Ромбический <i>Rtmm</i>	$a = 24.86(1) \text{ \AA}$, $b = 7.07(2) \text{ \AA}$, $c = 6.53(1) \text{ \AA}$	Cannillo et al., 1969
Гидродельхайелит	$\text{KCa}_2\text{AlSi}_7\text{O}_{17}(\text{OH})_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ромбический <i>Rnm2_1</i>	$a = 6.648 \text{ \AA}$, $b = 23.846 \text{ \AA}$, $c = 7.073 \text{ \AA}$	Дорфман и Чирагов, 1979
Родезит	$\text{KNa}_2\text{Ca}_2\text{Si}_8\text{O}_{19}(\text{OH})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ромбический <i>Rtan</i>	$a = 23.42 \text{ \AA}$, $b = 6.55 \text{ \AA}$, $c = 7.01 \text{ \AA}$	Hesse and Liebau, 1992
Макдональдит	$\text{BaCa}_4\text{Si}_{16}\text{O}_{36}(\text{OH})_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Ромбический <i>Cmcm</i>	$a = 14.06 \text{ \AA}$, $b = 23.52 \text{ \AA}$, $c = 13.08 \text{ \AA}$	Cannillo et al., 1968
Монтереджианит (-Y)	$\text{Na}_4\text{K}_2\text{Y}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{38}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Моноклинный <i>P2_1/n</i>	$a = 9.512(2) \text{ \AA}$, $b = 23.956(4) \text{ \AA}$, $c = 9.617(2) \text{ \AA}$, $\beta = 93.85(1)^\circ$	Ghose et al., 1987

Таблица 54. Положения и отнесение полос (cm^{-1}) в ИК-спектрах изученных федорита и структурно-родственных минералов.

	Gav-43	Irk-53	Лалондеит (McDonald and Chao, 2009)	Мартинит (McDonald and Chao, 2007)	Эллингсенит (Yakovenchuk et al., 2011)
$\nu(\text{O-H})$	3656сл, 3635, 3551	3656, 3635, 3551	–	–	3600
$\nu(\text{H-O-H})$	3428, 3177	3177	3443	3437	3460
(Si-OH)	–	–	–	–	3260
$\delta(\text{H-O-H})$	1627		1631	1634	1630
$\nu(\text{Si-O-Si})_{\text{асимм}}$	1119, 1030		1121пл, 1025	–	1140, 1025, 880
$\nu(\text{Si-O-Si})_{\text{асимм}}$ И $\nu(\text{B-O-B})_{\text{асимм}}$	–	–	–	1137пл, 1011, 1081пл, 898пл, 862пл	–
L(O-H)	–	–	–	–	780
$\nu(\text{Si-O-Si})_{\text{симм}}$	792, 615		787, 613, 466, 388	–	600, 480, 380
$\nu(\text{Si-O-Si})_{\text{симм}}$ И $\nu(\text{B-O-B})_{\text{симм}}$	–	–	–	786, 696, 621, 543, 498	–

Примечание: ν – валентные колебания, δ – деформационные колебания, L – либрационные колебания; пл – плечо; сл – слабый; симм – симметричное колебание, асимм – асимметричное колебание.

Таблица 55. Координаты атомов, заселенности и эквивалентные параметры атомных смещений (\AA^2) в образце федорита Gav-43.

Позиция	x/a	y/b	z/c	Зас-ть	Uэкв
Na1	0	0	0.5	0.693(8)	0.0145
Ca1	0	0	0.5	0.311(6)	0.0145
Ca2	0.42194(6)	0.28439(6)	0.50974(4)	0.618(5)	0.0115
Na2	0.42194(6)	0.28439(6)	0.50974(4)	0.386(8)	0.0115
Ca3	0.71119(5)	0.14779(5)	0.50051(3)	0.891(5)	0.0105
Na3	0.71119(5)	0.14779(5)	0.50051(3)	0.118(8)	0.0105
Ca4	0.14910(5)	0.43328(5)	0.51551(4)	0.787(5)	0.0104
Na4	0.14910(5)	0.43328(5)	0.51551(4)	0.220(8)	0.0104
Si1	0.28533(6)	0.60327(6)	0.86939(4)	1	0.0070
Si2	0.13894(6)	0.74272(6)	0.72961(4)	1	0.0070
Si3	0.76845(6)	0.49742(6)	0.72718(4)	1	0.0075
Si4	0.26320(6)	0.10886(6)	0.72907(4)	1	0.0080
Si5	0.02045(6)	0.24180(6)	0.73227(4)	1	0.0076
Si6	0.39113(6)	0.73685(6)	0.13713(4)	1	0.0066
Si7	0.65234(6)	-0.00376(6)	0.72906(4)	1	0.0072
Si8	0.52916(6)	0.62822(6)	0.73242(4)	1	0.0079
O1	0.7031(2)	0.3863(2)	0.5991(1)	1	0.0161
O2	0.1295(2)	0.6691(2)	0.6016(1)	1	0.0149
O3	0.2782(2)	0.0830(2)	0.6039(1)	1	0.0176
O4	0.4223(2)	0.5290(2)	0.6066(1)	1	0.0238
O5	0.0148(2)	0.7534(2)	0.3920(1)	1	0.0206
O6	0.5710(2)	0.9558(2)	0.6010(1)	1	0.0151
O7	0.8529(2)	0.1230(2)	0.7662(1)	1	0.0131
O8	0.6762(2)	0.5958(2)	0.7622(1)	1	0.0131
O9	0.1941(2)	0.9385(2)	0.7651(1)	1	0.0125
O10	0.6249(2)	0.8306(2)	0.7593(1)	1	0.0158
O11	0.4379(2)	0.2512(2)	0.8225(1)	1	0.0125
O12	0.5823(2)	0.0800(2)	0.8172(1)	1	0.0122
O13	0.4267(2)	0.5820(2)	0.8268(1)	1	0.0175
O14	0.2674(2)	0.7342(2)	0.8185(1)	1	0.0149
O15	0.0383(2)	0.3526(2)	0.2405(1)	1	0.0149
O16	0.1122(2)	0.4242(2)	0.8285(1)	1	0.0153
O17	0.1322(2)	0.1633(2)	0.7518(2)	1	0.0180
O18	0.7520(2)	0.3929(2)	0.8158(1)	1	0.0137
O19	0.3339(2)	0.6732(2)	0.0028(1)	1	0.0237
F1	0.1597(2)	0.2060(2)	0.4195(1)	1	0.0219
Na5	0.0834(3)	0.1042(3)	0.2138(4)	0.519(7)	0.0247
K1	0.0586(5)	0.0758(6)	0.1523(7)	0.243(5)	0.0512
K2 ₁	0.6575(9)	-0.0185(8)	0.0003(5)	0.128(4)	0.0476
K2 ₂	0.781(5)	0.044(5)	0.003(3)	0.021(3)	0.0476
K3	0.694(1)	0.662(1)	0.0014(4)	0.169(4)	0.0715
K4	0.9908(6)	0.355(1)	0.0047(6)	0.172(5)	0.0413
O20w	0	0	0	0.529(9)	0.1466
O21w	0.225(7)	-0.005(4)	0.002(2)	0.291(9)	0.3223
O22w	-0.032(2)	0.300(2)	0.001(2)	0.207(8)	0.0435
O23w	0.009(5)	0.186(4)	0.001(2)	0.198(8)	0.2297
O24w	0.191(3)	0.199(5)	-0.003(1)	0.320(8)	0.2425

Таблица 56 Координаты атомов, заселенности и эквивалентные параметры атомных смещений (\AA^2) в образце федорита Yak-5.

Позиция	x/a	y/b	z/c	Зас-ть	Uэкв
Na1	0	0	0.5	0.719(8)	0.0142
Ca1	0	0	0.5	0.287(5)	0.0142
Ca2	0.42225(3)	0.28434(3)	0.51045(2)	0.591(5)	0.0120
Na2	0.42225(3)	0.28434(3)	0.51045(2)	0.415(8)	0.0120
Ca3	0.71122(3)	0.14763(3)	0.50007(2)	0.793(5)	0.0109
Na3	0.71122(3)	0.14763(3)	0.50007(2)	0.213(8)	0.0109
Ca4	0.14918(3)	0.43373(3)	0.51584(2)	0.716(5)	0.0111
Na4	0.14918(3)	0.43373(3)	0.51584(2)	0.293(8)	0.0111
Si1	0.28755(3)	0.60494(3)	0.86905(2)	1	0.0079
Si2	0.13912(3)	0.74266(3)	0.72964(2)	1	0.0078
Si3	0.76875(3)	0.49752(3)	0.72747(2)	1	0.0087
Si4	0.26223(3)	0.10874(3)	0.72946(2)	1	0.0088
Si5	0.02039(3)	0.24261(3)	0.73206(2)	1	0.0085
Si6	0.39291(3)	0.73739(3)	0.13705(2)	1	0.0076
Si7	0.65233(3)	-0.00280(3)	0.72859(2)	1	0.0080
Si8	0.53061(3)	0.62955(3)	0.73227(2)	1	0.0087
O1	0.7034(1)	0.3861(1)	0.59969(7)	1	0.0178
O2	0.1291(1)	0.6693(1)	0.60166(7)	1	0.0160
O3	0.2785(1)	0.0833(1)	0.60454(7)	1	0.0191
O4	0.4234(1)	0.5303(1)	0.60690(8)	1	0.0251
O5	0.0152(1)	0.7534(1)	0.39217(8)	1	0.0212
O6	0.5717(1)	0.9559(1)	0.60054(7)	1	0.0160
O7	0.8529(1)	0.1263(1)	0.76724(7)	1	0.0144
O8	0.6777(1)	0.5974(1)	0.76213(7)	1	0.0146
O9	0.1930(1)	0.9381(1)	0.76559(7)	1	0.0130
O10	0.6258(1)	0.8322(1)	0.75948(8)	1	0.0163
O11	0.4361(1)	0.2511(1)	0.82393(7)	1	0.0133
O12	0.5807(1)	0.0797(1)	0.81585(7)	1	0.0128
O13	0.4294(1)	0.5840(1)	0.82765(8)	1	0.0178
O14	0.2692(1)	0.7355(1)	0.81804(8)	1	0.0158
O15	0.0371(1)	0.3541(1)	0.23907(8)	1	0.0151
O16	0.1138(1)	0.4261(1)	0.82831(8)	1	0.0153
O17	0.1312(1)	0.1632(1)	0.75201(9)	1	0.0189
O18	0.7508(1)	0.3937(1)	0.81702(8)	1	0.0150
O19	0.3336(1)	0.6750(1)	0.00280(7)	1	0.0226
F1	0.1598(1)	0.2059(1)	0.42006(7)	1	0.0233
Na5	0.0827(2)	0.1034(2)	0.2124(2)	0.476(4)	0.0261
K1	0.0540(2)	0.0679(2)	0.1381(3)	0.248(3)	0.0388
K2 ₁	0.6540(8)	0.9809(5)	-0.0007(3)	0.135(3)	0.0594
K2 ₂	0.220(1)	-0.0355(9)	-0.0001(4)	0.136(3)	0.0779
K3 ₁	0.723(2)	0.679(1)	0.0020(4)	0.158(5)	0.1189
K3 ₂	0.250(3)	0.280(3)	-0.001(1)	0.172(7)	0.2471
K4 ₁	0.0098(3)	0.6249(5)	-0.0033(3)	0.208(6)	0.0243
K4 ₂	-0.0170(7)	0.321(2)	0.0029(5)	0.162(6)	0.0532
O20w	0	0	0	0.853(9)	0.4713
O21w	-0.019(4)	0.220(4)	0.002(1)	0.113(6)	0.1253

Таблица 57. Координаты атомов, заселенности и эквивалентные параметры атомных смещений (\AA^2) в образце федорита Irk-53.

Позиция	x/a	y/b	z/c	Зас-ть	Uэкв
Na1	0	0	0.5	0.712(8)	0.0128
Ca1	0	0	0.5	0.290(5)	0.0128
Ca2	0.42209(2)	0.28440(2)	0.50942(2)	0.595(5)	0.0103
Na2	0.42209(2)	0.28440(2)	0.50942(2)	0.409(8)	0.0103
Ca3	0.71114(2)	0.14774(2)	0.50055(1)	0.848(5)	0.0093
Na3	0.71114(2)	0.14774(2)	0.50055(1)	0.171(8)	0.0093
Ca4	0.14902(2)	0.43332(2)	0.51551(1)	0.759(5)	0.0095
Na4	0.14902(2)	0.43332(2)	0.51551(1)	0.253(8)	0.0095
Si1	0.28467(2)	0.60287(2)	0.86955(2)	1	0.0064
Si2	0.13886(2)	0.74280(2)	0.72959(2)	1	0.0066
Si3	0.76822(2)	0.49713(2)	0.72704(2)	1	0.0070
Si4	0.26363(2)	0.10917(2)	0.72917(2)	1	0.0073
Si5	0.02028(2)	0.24167(2)	0.73237(2)	1	0.0070
Si6	0.39050(2)	0.73687(2)	0.13709(2)	1	0.0061
Si7	0.65207(2)	-0.00422(2)	0.72916(2)	1	0.0067
Si8	0.52870(2)	0.62750(2)	0.73250(2)	1	0.0072
O1	0.70315(8)	0.38681(8)	0.59879(5)	1	0.0158
O2	0.12945(9)	0.66936(8)	0.60161(5)	1	0.0149
O3	0.27797(9)	0.08305(8)	0.60359(5)	1	0.0174
O4	0.4227(1)	0.5293(1)	0.60656(6)	1	0.0241
O5	0.01497(9)	0.75381(9)	0.39193(5)	1	0.0194
O6	0.57095(8)	0.95535(8)	0.60114(5)	1	0.0152
O7	0.85264(7)	0.12154(7)	0.76602(5)	1	0.0130
O8	0.67605(7)	0.59568(7)	0.76228(5)	1	0.0132
O9	0.19351(7)	0.93828(6)	0.76498(5)	1	0.0121
O10	0.062523(8)	0.83023(7)	0.75946(6)	1	0.0152
O11	0.43832(6)	0.25118(7)	0.82231(5)	1	0.0124
O12	0.58257(7)	0.07971(6)	0.81740(5)	1	0.0116
O13	0.42589(8)	0.58122(8)	0.82694(6)	1	0.0166
O14	0.26684(7)	0.73387(7)	0.81854(5)	1	0.0145
O15	0.03891(7)	0.35181(7)	0.24080(5)	1	0.0137
O16	0.11162(7)	0.42402(6)	0.82859(5)	1	0.0143
O17	0.13230(7)	0.16304(8)	0.75197(6)	1	0.0174
O18	0.75232(7)	0.39220(7)	0.81524(5)	1	0.0138
O19	0.3335(1)	0.6731(1)	0.00312(5)	1	0.0232
F1	0.15977(7)	0.20625(8)	0.41843(5)	1	0.0201
Na5	0.0839(2)	0.1055(2)	0.2155(2)	0.466(7)	0.0197
K1	0.0651(3)	0.0831(4)	0.1678(6)	0.273(5)	0.0567
K2 ₁	0.6590(5)	0.9804(4)	0.0003(2)	0.144(3)	0.0567
K2 ₂	0.232(7)	-0.012(3)	0.0011(9)	0.082(4)	0.2670
K3 ₁	0.6921(5)	0.6600(5)	0.0023(2)	0.171(3)	0.0703
K3 ₂	0.175(3)	0.160(5)	-0.0015(8)	0.152(5)	0.3592
K4 ₁	0.0119(5)	0.0654(1)	-0.0037(4)	0.142(6)	0.0454
K4 ₂	-0.024(2)	0.305(2)	0.003(1)	0.090(6)	0.0611
K4 ₃	0.030(3)	0.174(2)	0.0017(9)	0.105(4)	0.2209
O20w	0	0	0	0.516(8)	0.1513

Таблица 58. Выборочные геометрические параметры (межатомные расстояния (Å) для полиэдров) в структуре исследованных образцов федорита.

	Gav-43	Yak-5	Irk-53		Gav-43	Yak-5	Irk-53
<i>T</i> -слой							
Si1-O13	1.606(2)	1.602(1)	1.6066(9)	Si5-O5	1.583(2)	1.580(1)	1.5832(7)
Si1-O14	1.607(2)	1.605(1)	1.6082(8)	Si5-O7	1.620(2)	1.6201(9)	1.6219(6)
Si1-O16	1.609(1)	1.6087(7)	1.6090(4)	Si5-O16	1.627(1)	1.6304(8)	1.6275(5)
Si1-O19	1.592(2)	1.5955(9)	1.5934(6)	Si5-O17	1.623(2)	1.622(1)	1.6263(9)
<Si1-O>	1.604(4)	1.603(2)	1.602(1)	<Si5-O>	1.613(4)	1.613(2)	1.615(1)
Si2-O2	1.591(2)	1.5877(9)	1.5901(7)	Si6-O11	1.611(2)	1.608(1)	1.6134(7)
Si2-O9	1.622(2)	1.620(1)	1.6221(6)	Si6-O12	1.612(2)	1.610(1)	1.6131(7)
Si2-O14	1.625(2)	1.623(1)	1.6245(8)	Si6-O18	1.613(2)	1.6110(9)	1.6133(6)
Si2-O15	1.622(2)	1.6229(9)	1.6242(6)	Si6-O19	1.601(2)	1.6010(9)	1.5973(6)
<Si2-O>	1.615(4)	1.613(2)	1.615(1)	<Si6-O>	1.609(4)	1.606(2)	1.609(1)
Si3-O1	1.586(1)	1.5826(8)	1.5865(5)	Si7-O6	1.590(2)	1.5850(9)	1.5888(7)
Si3-O8	1.624(2)	1.623(1)	1.6244(8)	Si7-O7	1.629(1)	1.6290(8)	1.6287(6)
Si3-O15	1.620(1)	1.6187(7)	1.6212(5)	Si7-O10	1.623(2)	1.622(1)	1.6245(8)
Si3-O18	1.630(2)	1.632(1)	1.6298(8)	Si7-O12	1.633(2)	1.630(1)	1.6305(7)
<Si3-O>	1.615(3)	1.614(2)	1.615(1)	<Si7-O>	1.619(4)	1.617(2)	1.618(1)
Si4-O3	1.580(2)	1.579(1)	1.5822(7)	Si8-O4	1.583(2)	1.5775(9)	1.5815(7)
Si4-O9	1.627(2)	1.629(1)	1.6302(6)	Si8-O8	1.621(2)	1.618(1)	1.6201(8)
Si4-O11	1.636(1)	1.6357(7)	1.6349(5)	Si8-O10	1.621(2)	1.6205(9)	1.6246(6)
Si4-O17	1.621(2)	1.620(1)	1.6212(9)	Si8-O13	1.625(2)	1.627(1)	1.6267(8)
<Si4-O>	1.616(4)	1.616(2)	1.617(1)	<Si8-O>	1.613(4)	1.611(2)	1.613(1)
<i>O</i> -слой							
Позиция M1 (Na1Ca1)				Позиция M3 (Ca3Na3)			
M1-F1 ^(x2)	2.347(2)	2.3407(9)	2.3591(7)	M3-O1	2.411(2)	2.411(1)	2.4147(8)
M1-O3 ^(x2)	2.490(2)	2.491(1)	2.4872(8)	M3-O2	2.418(2)	2.414(1)	2.4178(7)
M1-O5 ^(x2)	2.554(2)	2.551(1)	2.5521(9)	M3-O3	2.387(2)	2.384(1)	2.3874(9)
<M1-O,F>	2.464(5)	2.461(2)	2.466(2)	M3-O5	2.426(2)	2.421(1)	2.4264(8)
Позиция M2 (Ca2Na2)				M3-O6	2.398(2)	2.394(1)	2.4026(7)
M2-F1	2.315(2)	2.315(1)	2.3202(7)	M3-O6'	2.455(2)	2.455(1)	2.4564(7)
M2-O1	2.407(2)	2.403(1)	2.4049(7)	<M2-O>	2.416(5)	2.413(2)	2.418(2)
M2-O3	2.403(2)	2.399(1)	2.4044(7)	Позиция M4 (Ca4Na4)			
M2-O4	2.411(2)	2.413(1)	2.413(1)	M4-F1	2.322(2)	2.323(1)	2.3260(8)
M2-O4'	2.564(2)	2.562(1)	2.5575(9)	M4-O1	2.492(2)	2.498(1)	2.4867(7)
M2-O6	2.472(2)	2.465(1)	2.4673(8)	M4-O2	2.409(2)	2.404(1)	2.4107(9)
<M2-O,F>	2.429(5)	2.426(2)	2.428(2)	M4-O2'	2.498(2)	2.494(1)	2.4971(8)
				M4-O4	2.361(2)	2.365(1)	2.3650(9)
				M4-O5	2.361(2)	2.358(1)	2.3642(7)
				<M4-O,F>	2.407(5)	2.407(2)	2.408(2)

Таблица 59. Выборочные геометрические параметры (межатомные расстояния, Å) для межслоевых позиций в структуре исследованных образцов федорита.

Gav-43		Yak-5		Irk-53	
Na5-F1	2.452(5)	Na5-F1	2.473(2)	Na5-F1	2.418(2)
Na5-O7	2.607(4)	Na5-O7	2.633(2)	Na5-O7	2.600(2)
Na5-O8	2.573(3)	Na5-O8	2.558(2)	Na5-O8	2.571(2)
Na5-O9	2.551(4)	Na5-O9	2.538(2)	Na5-O9	2.541(2)
Na5-O10	2.522(4)	Na5-O10	2.519(2)	Na5-O10	2.519(2)
Na5-O15	2.602(4)	Na5-O15	2.624(2)	Na5-O15	2.583(2)
Na5-O17	2.549(4)	Na5-O17	2.543(2)	Na5-O17	2.548(2)
Na5-O20w	2.547(5)	Na5-O20w	2.530(2)	Na5-O20w	2.568(2)
<Na5-O,F>	2.550(9)	<Na5-O,F>	2.552(5)	<Na5-O,F>	2.544(5)
K1-O7	2.786(8)	K1-O7	2.853(3)	K1-O7	2.713(5)
K1-O8	2.754(4)	K1-O8	2.809(2)	K1-O8	2.693(3)
K1-O9	2.706(7)	K1-O9	2.769(3)	K1-O9	2.646(5)
K1-O10	2.730(5)	K1-O10	2.783(2)	K1-O10	2.655(3)
K1-O15	2.775(7)	K1-O15	2.869(3)	K1-O15	2.704(4)
K1-O17	2.762(7)	K1-O17	2.824(3)	K1-O17	2.691(6)
K1-O21w	2.83(6)	K1-O21w	2.73(4)	K1-F1	2.986(7)
K1-O22w	2.86(6)	K1-O21w	2.78(4)		
				K2 ₁ -O9	2.895(3)
K2 ₁ -O9	2.898(7)	K2 ₁ -O9	2.912(4)	K2 ₁ -O10	2.976(3)
K2 ₁ -O10	2.982(7)	K2 ₁ -O10	2.973(4)	K2 ₁ -O12	2.842(4)
K2 ₁ -O12	2.835(8)	K2 ₁ -O12	2.834(5)	K2 ₁ -O14	2.881(3)
K2 ₁ -O14	2.870(7)	K2 ₁ -O14	2.866(5)	K2 ₁ -O19	3.072(3)
K2 ₁ -O19	3.064(6)	K2 ₁ -O19	3.038(5)	K2 ₁ -O20w	3.199(5)
K2 ₁ -O22w	3.03(2)	K2 ₁ -O21w	2.82(3)		
K2 ₁ -O23w	2.95(4)			K2 ₂ -O9	2.87(1)
K2 ₁ -O24w	2.78(5)	K2 ₂ -O9	2.883(5)	K2 ₂ -O10	2.92(1)
		K2 ₂ -O10	2.967(5)	K2 ₂ -O12	3.13(5)
K2 ₂ -O9	2.87(4)	K2 ₂ -O12	3.091(9)	K2 ₂ -O14	3.16(4)
K2 ₂ -O10	3.02(3)	K2 ₂ -O14	3.075(9)		
K2 ₂ -O12	3.05(5)			K3 ₁ -O8	2.928(3)
K2 ₂ -O14	3.00(5)	K3 ₁ -O8	2.882(5)	K3 ₁ -O11	2.842(4)
		K3 ₁ -O11	2.96(1)	K3 ₁ -O13	2.857(4)
K3-O8	2.914(6)	K3 ₁ -O13	2.98(1)	K3 ₁ -O16	3.194(5)
K3-O11	2.854(9)	K3 ₁ -O16	3.14(1)	K3 ₁ -O17	3.016(2)
K3-O13	2.856(9)	K3 ₁ -O17	2.966(5)	K3 ₁ -O19	3.084(5)
K3-O17	3.022(5)	K3 ₁ -O19	3.16(1)	K3 ₁ -O20w	3.152(4)
K3-O19	3.09(1)	K3 ₁ -O20w	2.914(9)		
K3-O20w	3.126(7)			K3 ₂ -O8	3.06(2)
K3-O21w	3.01(4)	K3 ₂ -O8	2.85(1)	K3 ₂ -O17	3.10(2)
K3-O22w	3.10(2)	K3 ₂ -O11	3.05(2)		
		K3 ₂ -O13	3.05(2)	K4 ₁ -O7	2.986(6)
K4-O7	3.015(97)	K3 ₂ -O17	2.95(1)	K4 ₁ -O15	2.962(6)
K4-O15	2.968(8)			K4 ₁ -O16	2.695(6)
K4-O16	2.682(8)	K4 ₁ -O7	3.043(4)	K4 ₁ -O18	2.800(5)
K4-O18	2.755(6)	K4 ₁ -O15	3.025(4)	K4 ₁ -O19	3.006(8)
K4-O19	2.995(8)	K4 ₁ -O16	2.644(4)		
K4-O21w	2.93(3)	K4 ₁ -O16'	3.131(4)	K4 ₂ -O7	2.88(1)
K4-O24w	2.98(5)	K4 ₁ -O18	2.715(3)	K4 ₂ -O15	2.89(1)
		K4 ₁ -O19	2.898(4)	K4 ₂ -O16	2.84(1)
Na5-K1	0.73(1)	K4 ₁ -O19	3.126(3)	K4 ₂ -O18	2.97(1)
K2 ₁ -K2 ₂	1.02(4)			K4 ₂ -O19	3.09(2)
K2 ₂ -K4	2.65(4)	K4 ₂ -O7	2.891(6)	K4 ₂ -O20w	3.06(2)

Gav-43		Yak-5		Irk-53	
O20w-O21w	2.19(7)	K4 ₂ -O15	2.886(7)		
O20w-O23w	1.75(4)	K4 ₂ -O16	2.787(8)	K4 ₃ -O7	3.07(2)
O20w-O24w	1.90(3)	K4 ₂ -O18	2.882(7)	K4 ₃ -O15	3.10(2)
O21w-O22w	2.49(4)	K4 ₂ -O19	3.07(1)		
O21w-O23w	2.04(6)	K4 ₂ -O20w	3.17(2)	Na5-K1	0.569(8)
O21w-O24w	2.16(8)			K1-K3 ₂	2.57(2)
O22w-O23w	1.34(6)	Na5-K1	0.885(4)	K1-K3 ₂	2.58(2)
		K2 ₁ -K2 ₂	1.05(1)	K1-K4 ₃	2.49(2)
		K2 ₂ -K4 ₂	2.44(1)	K1-K4 ₃	2.57(2)
		K3 ₁ -K3 ₂	0.35(2)	K2 ₁ -K2 ₂	0.94(7)
		K4 ₁ -K4 ₂	0.49(2)	K2 ₁ -K3 ₂	2.56(5)
		K4 ₁ -K4 ₁	2.340(7)	K3 ₁ -K3 ₂	1.57(4)
		O20w-O21w	2.21(4)	K3 ₁ -K4 ₃	2.35(2)
				K4 ₁ -K4 ₂	0.35(2)
				K4 ₁ -K4 ₃	1.88(3)

Таблица 60. Сравнение параметров элементарной ячейки исследованных образцов федорита с литературными данными (Mitchell and Burns, 2001), лалондеиту (McDonald and Chao, 2009), мартиниту (McDonald and Chao, 2007) и эллингсениту (Yakovenchuk et al., 2011) (стр. сх. – структурная схема).

	Gav-43	Yak-5	Irk-53	Федорит, Мурун (Mitchell and Burns, 2001)	Федорит, Турий (Mitchell and Burns, 2001)	Лалондеит (McDonald and Chao, 2009)	Мартинит (McDonald and Chao, 2007)	Эллингсенит (Yakovenchuk et al., 2011)	
<i>a</i> (Å)	9.6463(5)	9.6355(3)	9.6446(1)	9.6450(7)	9.6300(7)	9.589(2)	9.5437(7)	9.576(11)	
<i>b</i> (Å)	9.6485(5)	9.6364(3)	9.6519(1)	9.6498(7)	9.6392(7)	9.613(2)	9.539(6)	9.577(11)	
<i>c</i> (Å)	12.6189(5)	12.6153(3)	12.6177(2)	12.6165(9)	12.6118(9)	12.115(2)	14.0268(10)	16.438(19)	
α (°)	102.448(4)	102.482(2)	102.459(1)	102.427(1)	102.422(1)	96.62(2)	108.943(1)	85.85(2)	
β (°)	96.235(4)	96.237(2)	96.207(1)	96.247(1)	96.227(1)	92.95(2)	74.154(1)	75.23(2)	
γ (°)	119.927(5)	119.926(3)	119.900(2)	119.894(1)	119.888(1)	119.81(2)	119.780(1)	60.142(14)	
<i>a/b</i>	0.9998	0.9999	0.9992	0.9995	0.9990	0.9975	1.0009	0.9999	
<i>b/c</i>	0.7646	0.7639	0.7650	0.7649	0.7643	0.7935	0.6798	0.5826	
<i>c/a</i>	1.3082	1.3093	1.3083	1.3081	1.3096	1.2634	1.4697	1.7166	
<i>V</i> (Å ³)	960.96(4)	958.20(2)	961.44(1)	961.24	958.54	954.8(1)	1038.1(1)	1262(3)	
стр. сх.	$OT_2\bar{T}_2O$						$OT_2\bar{X}T_2O$		

Таблица 61. Рассчитанные геометрические параметры для тетраэдров в кристаллических структурах федорита, лалондеита, мартинита и эллингсенита.

	Gav-43	Yak-5	Irk-53	Федорит, Мурун (Mitchell and Burns, 2001)	Федорит, Турий (Mitchell and Burns, 2001)	Лалондеит (McDonald and Chao, 2009)	Мартинит (McDonald and Chao, 2007)	Эллингсенит (Yakovenchuk et al., 2011)
T1			Si1			Si3	B	Si8
<Si-O> (Å)	1.604(4)	1.603(2)	1.602(1)	1.604(9)	1.609(7)	1.601(12)	1.480(16)	1.60(4)
<O-Si-O> (°)	109.5(2)	109.5(1)	109.48(7)	109.5(5)	109.5(5)	109.5(9)	109.4(5)	109.5(14)
BVS (в.е.)	4.217	4.222	4.209	4.209	4.160	4.243	2.960	4.309
ECoN	3.9974	3.9988	3.9978	3.9970	3.9983	3.9936	3.9877	3.9902
Vp (Å ³)	2.115	2.112	2.119	2.117	2.137	2.107	1.660	2.080
r _v (Å)	1.603	1.603	1.604	1.604	1.609	1.601	1.479	1.595
Δ_v (Å)	0.005	0.012	0.005	0.005	0.003	0.011	0.036	0.018
r _s (Å)	1.603	1.603	1.604	1.604	1.609	1.602	1.480	1.595
Δ (Å)	0.012	0.009	0.011	0.013	0.010	0.019	0.025	0.024
V _s (Å ³)	17.266	17.249	17.297	17.286	17.447	17.211	13.567	17.003
ECCv	0.0223	0.0158	0.0206	0.0240	0.0181	0.0348	0.0489	0.0439
SPHv	1	0.9998	1	1	1	1	0.9997	0.9993

	Gav-43	Yak-5	Irk-53	Федорит, Мурун (Mitchell and Burns, 2001)	Федорит, Турий (Mitchell and Burns, 2001)	Лалондеит (McDonald and Chao, 2009)	Мартинит (McDonald and Chao, 2007)	Эллингсенит (Yakovenchuk et al., 2011)
T2				Si2		Si1	Si3	Si3
<Si-O> (Å)	1.615(4)	1.613(2)	1.615(1)	1.614(15)	1.608(23)	1.614(31)	1.614(22)	1.60(4)
<O-Si-O> (°)	109.3(2)	109.3(1)	109.33(7)	109.3(5)	109.3(5)	109.3(9)	109.3(5)	109.3(14)
BVS (в.е.)	4.096	4.112	4.094	4.101	4.174	4.114	4.104	4.215
ECoN	3.9890	3.9872	3.9880	3.9905	3.9758	3.9547	3.9789	3.9854
Vp (Å ³)	2.147	2.140	2.147	2.144	2.117	2.138	2.144	2.100
r _v (Å)	1.612	1.611	1.612	1.611	1.605	1.610	1.612	1.601
Δ _v (Å)	0.006	0.091	0.089	0.087	0.099	0.112	0.091	0.095
r _s (Å)	1.614	1.612	1.614	1.613	1.607	1.612	1.613	1.603
Δ (Å)	0.023	0.025	0.024	0.022	0.034	0.044	0.033	0.028
V _s (Å ³)	17.613	17.562	17.617	17.587	17.368	17.548	17.581	17.248
ECCv	0.0422	0.0454	0.0443	0.0398	0.0615	0.0803	0.0595	0.0512
SPHv	0.9999	1	0.9998	1	1	1	0.9998	0.9998
T3				Si3		Si4		Si5
<Si-O> (Å)	1.615(3)	1.614(2)	1.615(1)	1.614(20)	1.612(22)	1.613(22)	1.622(25)	1.61(4)
<O-Si-O> (°)	109.3(2)	109.3(1)	109.30(7)	109.3(5)	109.3(5)	109.3(9)	109.3(5)	109.3(14)
BVS (в.е.)	4.098	4.106	4.092	4.111	4.136	4.125	4.030	4.169
ECoN	3.9836	3.9792	3.9833	3.9824	3.9778	3.9783	3.9712	3.9723
Vp (Å ³)	2.145	2.140	2.147	2.140	2.131	2.131	2.168	2.115
r _v (Å)	1.612	1.611	1.612	1.611	1.608	1.609	1.618	1.605
Δ _v (Å)	0.093	0.097	0.093	0.093	0.097	0.106	0.105	0.102
r _s (Å)	1.614	1.613	1.614	1.612	1.610	1.611	1.620	1.607
Δ (Å)	0.028	0.031	0.028	0.029	0.032	0.032	0.036	0.036
V _s (Å ³)	17.605	17.571	17.621	17.560	17.4900	17.514	17.806	17.395
ECCv	0.0510	0.0569	0.0515	0.0528	0.0586	0.0579	0.0658	0.0661
SPHv	0.9999	0.9999	0.9999	1	1	0.9999	0.9999	0.9998
T4				Si4		Si8	Si5	Si6
<Si-O> (Å)	1.616(4)	1.616(2)	1.617(1)	1.616(26)	1.615(27)	1.612(33)	1.617(16)	1.61(4)
<O-Si-O> (°)	109.3(2)	109.3(1)	109.33(7)	109.3(5)	109.3(5)	109.3(9)	109.4(5)	109.3(14)
BVS (в.е.)	4.089	4.090	4.079	4.093	4.101	4.140	4.075	4.163
ECoN	3.9718	3.9709	3.9745	3.9703	3.9667	3.9470	3.9894	3.9499
Vp (Å ³)	2.152	2.149	2.155	2.151	2.145	2.129	2.157	2.127
r _v (Å)	1.613	1.613	1.614	1.613	1.612	1.608	1.615	1.607
Δ _v (Å)	0.091	0.095	0.091	0.092	0.094	0.112	0.076	0.094
r _s (Å)	1.615	1.614	1.616	1.615	1.613	1.610	1.616	1.608
Δ (Å)	0.036	0.037	0.035	0.037	0.039	0.048	0.023	0.048
V _s (Å ³)	17.636	17.625	17.672	17.629	17.582	17.466	17.682	17.417

	Gav-43	Yak-5	Irk-53	Федорит, Мурун (Mitchell and Burns, 2001)	Федорит, Турий (Mitchell and Burns, 2001)	Лалондеит (McDonald and Chao, 2009)	Мартинит (McDonald and Chao, 2007)	Эллингенит (Yakovenchuk et al., 2011)
ECCv	0.0659	0.0667	0.0630	0.0673	0.0707	0.061	0.0424	0.0871
SPHv	1	1	1	1	1	1	1	0.9998
T5				Si5			Si6	Si4
<Si-O> (Å)	1.613(4)	1.613(2)	1.615(1)	1.615(23)	1.612(24)	1.611(28)	1.617(20)	1.60(4)
<O-Si-O> (°)	109.3(2)	109.3(1)	109.33(7)	109.3(5)	109.3(5)	109.3(9)	109.4(5)	109.4(14)
BVS (в.е.)	4.114	4.120	4.101	4.102	4.131	4.144	4.074	4.276
ECoN	3.9820	3.9779	3.9803	3.9773	3.9752	3.9641	3.9840	3.9917
Vp (Å ³)	2.140	2.139	2.146	2.146	2.133	2.129	2.157	2.085
r _v (Å)	1.610	1.610	1.612	1.612	1.609	1.608	1.6015	1.596
Δ _v (Å)	0.089	0.092	0.090	0.091	0.094	0.100	0.084	0.068
r _s (Å)	1.612	1.612	1.614	1.613	1.610	1.610	1.616	1.597
Δ (Å)	0.029	0.032	0.031	0.033	0.034	0.041	0.029	0.021
V _s (Å ³)	17.549	17.539	17.595	17.592	17.490	17.466	17.682	17.077
ECCv	0.0535	0.0588	0.0557	0.0594	0.0621	0.0738	0.0530	0.0380
SPHv	0.9999	0.9999	1	1	0.9999	1	0.9999	0.9998
T6				Si6			Si7/B	Si1
<Si-O> (Å)	1.609(4)	1.606(2)	1.609(1)	1.610(7)	1.609(9)	1.611(4)	1.558(37)	1.60(4)
<O-Si-O> (°)	109.5(2)	109.5(1)	109.47(7)	109.5(5)	109.5(5)	109.5(9)	109.5(5)	109.5(14)
BVS (в.е.)	4.155	4.174	4.158	4.144	4.153	4.141	3.758	4.277
ECoN	3.9989	3.9992	3.9974	3.9981	3.9964	3.9995	3.9300	3.9721
Vp (Å ³)	2.139	2.131	2.138	2.142	2.139	2.143	1.939	2.094
r _v (Å)	1.609	1.607	1.609	1.610	1.609	1.610	1.558	1.598
Δ _v (Å)	0.010	0.016	0.009	0.007	0.010	0.012	0.053	0.025
r _s (Å)	1.609	1.607	1.609	1.610	1.609	1.611	1.558	1.599
Δ (Å)	0.008	0.007	0.012	0.010	0.014	0.006	0.054	0.037
V _s (Å ³)	17.463	17.400	17.459	17.485	17.461	17.499	15.835	17.111
ECCv	0.0150	0.0126	0.0223	0.0190	0.0259	0.0103	0.1009	0.0684
SPHv	1	1	1	1	0.9998	1	0.9999	0.9998
T7			Si7			Si2	Si1	Si2
<Si-O> (Å)	1.619(4)	1.617(2)	1.618(1)	1.615(20)	1.610(24)	1.616(19)	1.616(24)	1.60(4)
<O-Si-O> (°)	109.3(2)	109.3(1)	109.30(7)	109.3(5)	109.3(5)	109.3(9)	109.3(5)	109.3(14)
BVS (в.е.)	4.058	4.083	4.061	4.100	4.158	4.079	4.086	4.241
ECoN	3.9834	3.9803	3.9831	3.9825	3.9738	3.9842	3.9750	3.9543
Vp (Å ³)	2.159	2.150	2.157	2.145	2.124	2.150	2.148	2.098
r _v (Å)	1.615	1.613	1.615	1.612	1.606	1.613	1.613	1.600
Δ _v (Å)	0.092	0.095	0.094	0.091	0.096	0.096	0.101	0.089
r _s (Å)	1.617	1.615	1.617	1.614	1.608	1.615	1.615	1.601

	Gav-43	Yak-5	Irk-53	Федорит, Мурун (Mitchell and Burns, 2001)	Федорит, Турий (Mitchell and Burns, 2001)	Лалондеит (McDonald and Chao, 2009)	Мартинит (McDonald and Chao, 2007)	Эллингсенит (Yakovenchuk et al., 2011)
Δ (Å)	0.028	0.031	0.028	0.029	0.035	0.027	0.034	0.047
V_s (Å ³)	17.722	17.647	17.707	17.597	17.419	17.651	17.633	17.184
ECCv	0.0515	0.0557	0.0519	0.0526	0.0632	0.0501	0.0618	0.0854
SPHv	1	0.9999	0.9999	1	1	1	0.9999	0.9996
T8				Si8		Si7	Si2	Si7
<Si-O> (Å)	1.613(4)	1.611(2)	1.613(1)	1.610(25)	1.611(24)	1.614(36)	1.622(24)	1.61(4)
<O-Si-O> (°)	109.3(2)	109.3(1)	109.30(7)	109.3(5)	109.3(5)	109.3(9)	109.3(5)	109.3(14)
BVS (в.е.)	4.124	4.141	4.114	4.150	4.145	4.120	4.024	4.151
ECoN	3.9827	3.9775	3.9800	3.9727	3.9737	3.9390	3.9740	3.9947
V_p (Å ³)	2.137	2.128	2.139	2.129	2.129	2.136	2.171	2.080
r_v (Å)	1.610	1.608	1.610	1.608	1.608	1.610	1.618	1.607
Δ_v (Å)	0.090	0.095	0.092	0.092	0.095	0.109	0.102	0.084
r_s (Å)	1.611	1.609	1.612	1.609	1.609	1.612	1.620	1.609
Δ (Å)	0.029	0.032	0.031	0.035	0.035	0.052	0.035	0.017
V_s (Å ³)	17.527	17.462	17.547	17.447	17.456	17.535	17.823	17.448
ECCv	0.0525	0.0590	0.0561	0.0645	0.0635	0.0930	0.0635	0.0307
SPHv	0.9999	1	1	0.9999	1	0.9998	1	0.9998

Таблица 62. Рассчитанные параметры искажения тетраэдров в кристаллических структурах федорита, лалондеита, мартинита и эллингсенита.

	Gav-43	Yak-5	Irk-53	Федорит, Мурун (Mitchell and Burns, 2001)	Федорит, Турий (Mitchell and Burns, 2001)	Лалондеит (McDonald and Chao, 2009)	Мартинит (McDonald and Chao, 2007)	Эллингсенит (Yakovenchuk et al., 2011)
T1				Si1		Si3	B	Si8
v	0.0003	0.0004	0.0002	0.0003	0.0002	0.0009	0.0014	0.0017
BLD (%)	0.3586	0.2495	0.3506	0.4130	0.2720	0.6089	0.7941	0.6504
ELD (%)	0.4647	0.5540	0.4135	0.4200	0.3087	0.8031	0.8625	1.0367
TAV	0.5196	1.0459	0.4139	0.4373	0.2859	0.8522	4.1803	4.4267
TQE	1.0004	1.0006	1.0000	1.0004	1.0001	1.0002	1.0015	1.0014
T2				Si2		Si1	Si3	
v	0.0052	0.0053	0.0052	0.0052	0.0053	0.0058	0.0045	0.0064
BLD (%)	0.7430	0.7902	0.7816	0.6968	1.0261	1.4250	1.0530	0.9352
ELD (%)	2.0382	2.1037	2.0380	2.0457	2.1114	2.1679	1.7015	2.1038

	Gav-43	Yak-5	Irk-53	Федорит, Мурун (Mitchell and Burns, 2001)	Федорит, Турый (Mitchell and Burns, 2001)	Лалондеит (McDonald and Chao, 2009)	Маргинит (McDonald and Chao, 2007)	Эллингенит (Yakovenchuk et al., 2011)
TAV	21.0540	22.2419	21.4571	20.9800	25.7379	31.0480	20.5251	25.1115
TQE	1.0047	1.0049	1.0048	1.0053	1.0055	1.0066	1.0050	1.0058
T3	Si3			Si4			Si5	
v	0.0054	0.0058	0.0056	0.0055	0.0055	0.0067	0.0060	0.0075
BLD (%)	0.8978	0.9679	0.8821	0.9218	1.0394	1.0078	1.1639	1.1501
ELD (%)	2.0576	2.1541	2.0444	2.0276	2.0432	2.3598	2.1132	2.0413
TAV	23.0329	25.0887	23.2147	23.2741	25.0339	30.1033	28.1315	28.7083
TQE	1.0052	1.0057	1.0054	1.0054	1.0054	1.0078	1.0064	1.0066
T4	Si4			Si8			Si5	
v	0.0043	0.0046	0.0046	0.0041	0.0042	0.0052	0.0042	0.0033
BLD (%)	1.1139	1.1448	1.0823	1.1682	1.2384	1.5434	0.6803	1.3824
ELD (%)	1.9712	1.8794	1.7828	1.7271	1.7288	1.9678	1.5863	1.4607
TAV	20.9101	22.5819	21.1171	20.9471	21.9379	30.0642	16.3115	20.1531
TQE	1.0093	1.0053	1.0046	1.0053	1.0055	1.0065	1.0039	1.0042
T5	Si5			Si6			Si4	
v	0.0046	0.0047	0.0046	0.0042	0.0044	0.0053	0.0042	0.0036
BLD (%)	0.9452	1.0229	0.9831	1.0451	1.0856	1.2415	1.0048	0.6100
ELD (%)	1.8756	1.8952	1.8488	1.7982	1.8842	1.9678	1.6009	1.4448
TAV	20.4902	21.9339	20.5771	20.7159	22.2459	25.9998	18.1003	13.5907
TQE	1.0048	1.0048	1.0048	1.0047	1.0053	1.0056	1.0041	1.0035
T6	Si6			Si7/B			Si1	
v	0.0003	0.0005	0.0003	0.0002	0.0003	0.0005	0.0005	0.0010
BLD (%)	0.2563	0.2022	0.3729	0.2950	0.4194	0.1863	1.7087	1.0791
ELD (%)	0.3805	0.5143	0.4101	0.3338	0.4355	0.5070	0.5831	0.7790
TAV	0.4369	0.9819	0.3427	0.2298	0.4307	1.1753	5.0635	2.4027
TQE	1.0001	1.0003	1.0002	1.0002	1.0005	1.0002	1.0013	1.0007
T7	Si7			Si2			Si2	
v	0.0055	0.0054	0.0057	0.0052	0.0049	0.0060	0.0055	0.0033
BLD (%)	0.8880	0.9743	0.9113	0.9212	1.1028	0.8891	1.0905	1.5759
ELD (%)	2.0215	2.0434	2.0349	1.9501	1.9376	2.1573	2.1010	1.3609
TAV	23.0029	24.1059	23.9427	22.5859	24.3139	24.8598	26.3435	19.1651

	Gav-43	Yak-5	Irk-53	Федорит, Мурун (Mitchell and Burns, 2001)	Федорит, Турий (Mitchell and Burns, 2001)	Лалондеит (McDonald and Chao, 2009)	Мартинит (McDonald and Chao, 2007)	Эллингсенит (Yakovenchuk et al., 2011)
TQE	1.0055	1.0056	1.0060	1.0052	1.0052	1.0059	1.0059	1.0043
T8			Si8			Si7	Si2	Si7
v	0.0049	0.0052	0.0051	0.0041	0.0044	0.0056	0.0058	0.0017
BLD (%)	0.9147	1.0242	0.9761	1.1256	1.1097	1.5724	1.0865	0.5125
ELD (%)	1.8956	1.9615	1.8760	1.7459	1.8410	1.8767	1.8475	2.1720
TAV	21.5011	23.6319	22.1787	21.1637	22.5971	24.8598	26.1387	20.5691
TQE	1.0047	1.0055	1.0054	1.0046	1.0052	1.0068	1.0063	1.0049

Таблица 63. Рассчитанные геометрические параметры для координационных полиэдров (M1, M2, M3, M4) в кристаллических структурах федорита, лалондеита, мартинита и эллингсенита.

	Gav-43	Yak-5	Irk-53	Федорит, Мурун (Mitchell and Burns, 2001)	Федорит, Турий (Mitchell and Burns, 2001)	Лалондеит (McDonald and Chao, 2009)	Мартинит (McDonald and Chao, 2007)	Эллингсенит (Yakovenchuk et al., 2011)
			M1			Ca1	Na5	Ca1
<M-O,F> (Å)	2.464(5)	2.461(2)	2.466(2)	2.471(9)	2.474(9)	2.38(1)	2.419(9)	2.40(4)
Зас-ть	0.693 Na 0.311 Ca	0.719 Na 0.287 Ca	0.712 Na 0.290 Ca	0.771 Na 0.226 Ca	0.95 Na 0.05 Ca	1.00 Ca	0.51 Na 0.49 Ca	1.00 Ca
m.a.n. (e ⁻)	13.823	13.649	13.632	13.070	11.450	20.000	15.410	20.000
BVS (vu)	1.050	1.048	1.030	0.990	0.890	1.880	1.356	1.810
ECoN	5.6724	5.6480	5.7241	5.6660	5.6583	5.9784	5.7778	5.9300
Vp (Å ³)	18.939	18.884	19.023	19.092	19.207	17.613	19.350	17.918
r _v (Å)	2.463	2.461	2.466	2.470	2.474	2.382	2.474	2.399
Δ _v (Å)	0	0	0	0	0	0	0.090	0.055
r _s (Å)	2.463	2.461	2.466	2.470	2.474	2.382	2.479	2.400
Δ (Å)	0	0	0	0	0	0	0.181	0.064
V _s (Å ³)	62.621	62.442	62.824	63.124	63.440	56.604	63.793	57.890
ECC _v	0	0	0	0	0	0	0.2037	0.0779
SPH _v	0.8851	0.8817	0.8932	0.8839	0.8821	0.9673	0.9669	0.9801

	Gav-43	Yak-5	Irk-53	Федорит, Мурун (Mitchell and Burns, 2001)	Федорит, Турий (Mitchell and Burns, 2001)	Лалондеит (McDonald and Chao, 2009)	Мартинит (McDonald and Chao, 2007)	Эллингсенит (Yakovenchuk et al., 2011)
			M2			Ca2	Na1	Ca2
<M-O,F> (Å)	2.429(5)	2.426(2)	2.428(2)	2.433(9)	2.433(9)	2.37(2)	2.462(8)	2.35(4)
Зас-ть	0.618 Ca 0.386 Na	0.591 Ca 0.415 Na	0.595 Ca 0.409 Na	0.567 Ca 0.433 Na	0.51 Ca 0.49 Na	1.00 Ca	1.00 Na	1.00 Ca
m.a.n. (e ⁻)	16.586	16.385	16.399	16.130	15.590	20.000	11.000	20.000
BVS (vu)	1.387	1.382	1.376	1.345	1.308	1.823	0.883	1.962
ECoN	5.7559	5.7634	5.7811	5.7170	5.7389	5.9882	5.8554	5.8362
V _p (Å ³)	18.384	18.344	18.382	18.503	18.517	17.573	18.280	16.815
r _v (Å)	2.427	2.424	2.426	2.431	2.431	2.376	2.438	2.350
Δ _v (Å)	0.104	0.105	0.103	0.104	0.108	0.053	0	0.141
r _s (Å)	2.427	2.425	2.426	2.431	2.431	2.376	2.438	2.352
Δ (Å)	0.097	0.096	0.091	0.107	0.109	0.025	0	0.098
V _s (Å ³)	59.882	59.711	59.843	60.215	60.201	56.218	60.680	54.475
ECC _v	0.1157	0.1143	0.1088	0.1261	0.1281	0.0314	0.0001	0.1201
SPH _v	0.9320	0.9325	0.9340	0.9258	0.9350	0.9840	0.8740	0.9749
			M3			Ca3	Ca2	Ca3
<M-O,F> (Å)	2.416(5)	2.413(2)	2.418(2)	2.413(9)	2.411(9)	2.41(2)	2.410(9)	2.43(4)
Зас-ть	0.891 Ca 0.118 Na	0.793 Ca 0.213 Na	0.848 Ca 0.171 Na	0.821 Ca 0.179 Na	0.792 Ca 0.208 Na	0.52 Ca 0.48 Na	0.80 Ca 0.20 Na	0.55 Ca 0.45 Na
m.a.n. (e ⁻)	18.160	18.203	18.841	18.380	18.110	15.680	18.200	15.950
BVS (vu)	1.600	1.614	1.646	1.628	1.616	1.345	1.629	1.418
ECoN	5.9831	5.9819	5.9835	5.9799	5.9775	5.8124	5.9285	5.6229
V _p (Å ³)	18.342	18.284	18.376	18.287	18.269	18.051	18.235	18.433
r _v (Å)	2.416	2.413	2.417	2.412	2.410	2.408	2.410	2.430
Δ _v (Å)	0.028	0.027	0.029	0.023	0.022	0.113	0.042	0.128
r _s (Å)	2.416	2.413	2.418	2.413	2.411	2.409	2.411	2.430
Δ (Å)	0.021	0.023	0.021	0.022	0.026	0.112	0.030	0.142
V _s (Å ³)	59.081	58.885	59.211	58.849	58.697	58.590	58.676	60.125
ECC _v	0.0253	0.0284	0.0257	0.0266	0.0317	0.1330	0.0368	0.1648
SPH _v	0.9758	0.9760	0.9766	0.9734	0.9734	0.9545	0.9486	0.9216
			M4			Na1	Ca1	Na1
<M-O,F> (Å)	2.407(5)	2.407(2)	2.408(2)	2.410(9)	2.409(9)	2.50(1)	2.362(9)	2.50(4)
Зас-ть	0.787 Ca 0.220 Na	0.716 Ca 0.293 Na	0.759 Ca 0.253 Na	0.74 Ca 0.26 Na	0.689 Ca 0.311 Na	1.00 Na	1.00 Ca	1.00 Na
m.a.n. (e ⁻)	16.586	17.543	17.963	17.660	17.210	11.000	20.000	11.000
BVS (vu)	1.460	1.530	1.554	1.527	1.499	0.785	1.901	0.921
ECoN	5.8153	5.8146	5.8315	5.8040	5.8106	5.8483	5.8717	5.5853

	Gav-43	Yak-5	Irk-53	Федорит, Мурун (Mitchell and Burns, 2001)	Федорит, Турий (Mitchell and Burns, 2001)	Лалондеит (McDonald and Chao, 2009)	Мартинит (McDonald and Chao, 2007)	Эллингсенит (Yakovenchuk et al., 2011)
V_p (Å ³)	17.966	17.957	17.994	18.034	18.056	19.769	16.956	19.637
r_v (Å)	2.405	2.404	2.405	2.407	2.406	2.497	2.324	2.498
Δ_v (Å)	0.124	0.127	0.125	0.126	0.128	0.089	0.169	0
r_s (Å)	2.406	2.405	2.407	2.408	2.407	2.498	2.330	2.498
Δ (Å)	0.106	0.106	0.101	0.113	0.117	0.147	0.148	0
V_s (Å ³)	58.312	58.283	58.383	58.481	58.416	65.306	53.003	65.319
ECCv	0.1261	0.1262	0.1204	0.1347	0.1392	0.1660	0.1785	0
SPHv	0.9597	0.9581	0.9610	0.9608	0.9658	0.9464	0.9072	0.8632
		Na5			Al		Na4	Na2
<M-O,F> (Å)	2.550(9)	2.552(5)	2.544(5)	2.554(9)	2.544(9)		2.542(9)	2.49(4)
Зас-ть	0.519 Na	0.476 Na	0.466 Na	0.643 Na	0.771 Na		1.00 Na	0.86 Na
BVS (vu)	0.999	1.006	1.026	1.000	1.023		1.039	1.231
ECoN	7.8873	7.8806	7.8337	7.9188	7.8724		7.6297	7.8130
V_p (Å ³)	28.112	28.140	27.934	28.007	27.816		27.830	25.852
r_v (Å)	2.538	2.539	2.533	2.535	2.530		2.537	2.481
Δ_v (Å)	0.216	0.228	0.194	0.285	0.231		0.163	0.213
r_s (Å)	2.554	2.554	2.550	2.552	2.548		2.554	2.489
Δ (Å)	0.041	0.023	0.067	0.022	0.042		0.101	0.040
V_s (Å ³)	69.802	69.804	69.428	69.619	63.317		69.752	64.627
ECCv	0.0478	0.0262	0.0771	0.0258	0.0482		0.1145	0.0475
SPHv	0.9489	0.9394	0.9494	0.9507	0.9467		0.9518	0.8843

Таблица 64. Рассчитанные параметры искажения для координационных полиэдров (M1, M2, M3, M4) в кристаллических структурах федорита, лалондеита, мартинита и эллингсенита.

	Gav-43	Yak-5	Irk-53	Федорит, Мурун (Mitchell and Burns, 2001)	Федорит, Турий (Mitchell and Burns, 2001)	Лалондеит (McDonald and Chao, 2009)	Мартинит (McDonald and Chao, 2007)	Эллингсенит (Yakovenchuk et al., 2011)
	M1					Ca1	Na5	Ca1
ν	0.0498	0.0499	0.0487	0.0498	0.0488	0.0225	0.0471	0.0276
BLD (%)	3.1484	3.2507	2.8927	3.1579	3.1528	0.9048	2.1369	1.5769
ELD (%)	8.3929	8.3818	8.3265	8.3896	8.6099	5.4567	6.7902	5.9078
OAV	102.2187	102.1374	100.4776	102.0710	100.0664	51.0529	78.6325	59.8648
OQE	1.0372	1.0360	1.0350	1.0359	1.0374	1.0154	1.0273	1.0187
	M2					Ca2	Na1	Ca2
ν	0.0355	0.0349	0.0350	0.0346	0.0337	0.0180	0.0536	0.0303
BLD (%)	2.4522	2.3998	2.3249	2.6901	2.6400	0.5844	2.1479	2.4926
ELD (%)	7.0885	6.9193	7.0340	6.9821	6.9248	4.7940	7.5823	6.2743
OAV	80.9469	79.7176	79.9457	80.9469	77.4431	42.0068	84.5449	71.9887
OQE	1.0235	1.0314	1.0262	1.0261	1.0255	1.0124	1.0282	1.0230
	M3					Ca3	Ca2	Ca3
ν	0.0247	0.0245	0.0250	0.0238	0.0222	0.0321	0.0237	0.0368
BLD (%)	0.7106	0.6976	0.6550	0.7599	0.7329	3.1788	1.4936	3.2847
ELD (%)	5.8444	5.7992	5.8815	5.3802	5.5379	6.6418	5.5554	7.0733
OAV	53.8592	53.4450	54.5998	51.8168	48.3656	73.7755	51.0976	86.0676
OQE	1.0100	1.0165	1.0168	1.0077	1.0149	1.0344	1.0162	1.0287
	M4					Na1	Ca1	Na1
ν	0.0321	0.0321	0.0317	0.0312	0.0289	0.049	0.0365	0.0555
BLD (%)	2.4579	2.4650	2.3529	2.5726	2.5804	3.6402	2.2025	3.8210
ELD (%)	6.7584	6.7423	6.7115	6.6899	6.4655	8.2615	6.5274	8.7415
OAV	74.3663	74.7443	73.7474	72.9710	69.1074	103.6513	73.3287	113.1650
OQE	1.0242	1.0243	1.0239	1.0256	1.0290	1.0351	1.0236	1.0463
		Na5		A1		–	Na4	Na2
ν	0.0709	0.0700	0.0718	0.0719	0.0742		0.0796	0.0772
BLD (%)	1.1709	1.5501	1.4989	1.3408	1.3658		2.0983	3.0899
ELD (%)	13.6740	14.1081	14.1079	14.1120	14.0340		14.2221	12.9746

Таблица 65. Координаты атомов, заселенности и эквивалентные параметры атомных смещений (\AA^2) для образца франкаменита Франк-1.

Позиция	Атом	x/a	y/b	z/c	Зас-ть	Uэкв
K1	K ⁺	0.0016(4)	0.5001(3)	0.4992(7)	0.9579(9)	0.0477
K2	K ⁺	0.3128(3)	0.4991(2)	0.1540(4)	0.9675(9)	0.0204
K3	K ⁺	0.6821(2)	0.5025(3)	0.8382(4)	1.0432(9)	0.0247
M1	Na ⁺	0.0004(5)	0.0002(3)	-0.0009(6)	0.7927(7)	0.0302
	Ca ²⁺	0.0004(5)	0.0002(3)	-0.0009(6)	0.2073(7)	0.0302
M2	Ca ²⁺	0.0002(4)	0.0003(3)	0.5006(5)	1	0.0156
M3	Ca ²⁺	0.5068(3)	0.0062(4)	0.2531(3)	0.5783(7)	0.0153
	Na ⁺	0.5068(3)	0.0062(4)	0.2531(3)	0.4217(7)	0.0153
M4	Ca ²⁺	0.3284(3)	0.1578(3)	-0.0836(3)	0.7821(7)	0.0123
	Na ⁺	0.3284(3)	0.1578(3)	-0.0836(3)	0.2179(7)	0.0123
M5	Ca ²⁺	0.6717(3)	0.8430(4)	0.5855(3)	0.7564(7)	0.0114
	Na ⁺	0.6717(3)	0.8430(4)	0.5855(3)	0.2436(7)	0.0114
M6	Ca ²⁺	0.4921(3)	-0.0058(3)	0.7459(3)	0.5835(7)	0.0079
	Na ⁺	0.4921(3)	-0.0058(3)	0.7459(3)	0.4165(7)	0.0079
M7	Ca ²⁺	0.3281(3)	0.1585(4)	0.4099(3)	0.7764(7)	0.0128
	Na ⁺	0.3281(3)	0.1585(4)	0.4099(3)	0.2236(7)	0.0128
M8	Ca ²⁺	0.6720(3)	0.8423(3)	0.0849(3)	0.7469(7)	0.0117
	Na ⁺	0.6720(3)	0.8423(3)	0.0849(3)	0.2530(7)	0.0117
Si1	Si ⁴⁺	0.0366(3)	0.2467(3)	0.8010(4)	1	0.0081
Si2	Si ⁴⁺	0.2891(3)	0.7515(2)	0.9284(4)	1	0.0044
Si3	Si ⁴⁺	0.2767(3)	0.3682(2)	0.6375(4)	1	0.0044
Si4	Si ⁴⁺	0.4085(3)	0.6306(2)	0.7047(4)	1	0.0077
Si5	Si ⁴⁺	0.0375(3)	0.2469(3)	0.2339(4)	1	0.0098
Si6	Si ⁴⁺	0.2889(3)	0.7517(3)	0.3575(4)	1	0.0079
Si7	Si ⁴⁺	0.9623(3)	0.7534(3)	0.1956(4)	1	0.0078
Si8	Si ⁴⁺	0.7114(3)	0.2480(3)	0.0671(4)	1	0.0103
Si9	Si ⁴⁺	0.7255(3)	0.6329(3)	0.3622(4)	1	0.0101
Si10	Si ⁴⁺	0.5917(3)	0.3678(2)	0.2963(4)	1	0.0084
Si11	Si ⁴⁺	0.9627(3)	0.7532(2)	0.7648(4)	1	0.0067
Si12	Si ⁴⁺	0.7107(3)	0.2484(3)	0.6405(4)	1	0.0073
O1	O ²⁻	0.0590(6)	0.1336(6)	0.7747(7)	1	0.0155
O2	O ²⁻	0.1588(5)	0.3541(4)	0.7580(6)	1	0.0123
O3	O ²⁻	0.4196(6)	0.2861(5)	0.2119(6)	1	0.0214
O4	O ²⁻	0.3968(5)	0.5003(4)	0.6970(6)	1	0.0038
O5	O ²⁻	0.3132(5)	0.6466(5)	0.8411(6)	1	0.0130
O6	O ²⁻	0.1302(6)	0.7586(6)	0.7829(6)	1	0.0217
O7	O ²⁻	0.5663(6)	0.1342(6)	0.0281(7)	1	0.0129
O8	O ²⁻	0.6387(5)	0.7166(4)	0.3190(6)	1	0.0097
O9	O ²⁻	0.0580(6)	0.2856(6)	0.0304(7)	1	0.0210
O10	O ²⁻	0.2638(5)	0.7086(4)	0.1290(6)	1	0.0077
O11	O ²⁻	0.0582(6)	0.1363(6)	0.2831(7)	1	0.0235
O12	O ²⁻	0.1630(5)	0.3567(5)	0.3968(6)	1	0.0117
O13	O ²⁻	0.3130(5)	0.6460(5)	0.4735(6)	1	0.0146
O14	O ²⁻	0.1283(6)	0.7580(5)	0.3514(6)	1	0.0198
O15	O ²⁻	0.5668(6)	0.1309(5)	0.5385(6)	1	0.0108
O16	O ²⁻	-0.0643(6)	0.8665(5)	0.2231(7)	1	0.0128
O17	O ²⁻	0.8277(5)	0.6414(4)	0.2319(6)	1	0.0092
O18	O ²⁻	0.5809(5)	0.7131(5)	0.7933(6)	1	0.0129
O19	O ²⁻	0.6081(6)	0.5014(6)	0.3040(7)	1	0.0181
O20	O ²⁻	0.6949(5)	0.3594(4)	0.1724(6)	1	0.0131
O21	O ²⁻	0.8725(5)	0.2446(5)	0.2244(6)	1	0.0113
O22	O ²⁻	0.4361(6)	0.8657(5)	0.9747(6)	1	0.0080
O23	O ²⁻	0.3687(5)	0.2861(5)	0.6848(7)	1	0.0175

Позиция	Атом	x/a	y/b	z/c	Зас-ть	U _{экв}
O24	O ²⁻	-0.0529(5)	0.7146(4)	0.9741(5)	1	0.0043
O25	O ²⁻	0.7356(6)	0.2921(6)	0.8648(7)	1	0.0181
O26	O ²⁻	-0.0636(5)	0.8687(4)	0.7131(6)	1	0.0059
O27	O ²⁻	0.8325(6)	0.6439(4)	0.5933(6)	1	0.0118
O28	O ²⁻	0.6950(5)	0.3591(4)	0.5231(6)	1	0.0133
O29	O ²⁻	0.8704(5)	0.2442(5)	0.6519(6)	1	0.0135
O30	O ²⁻	0.4367(5)	0.8622(4)	0.4597(6)	1	0.0082
(OH)1	O ²⁻	0.2647(7)	0.0311(5)	0.6303(7)	1	0.0154
(OH)2	O ²⁻	0.7404(6)	0.9709(5)	0.3684(6)	1	0.0133
F1	F ⁻	0.2748(6)	0.0356(4)	0.1373(6)	1	0.0203
F2	F ⁻	0.7255(6)	0.9680(5)	0.8626(6)	1	0.0257
Ow	O ²⁻	0.0036(7)	0.5003(5)	-0.0622(7)	0.6442(10)	0.0331

Таблица 66. Координаты атомов, заселенности и эквивалентные параметры атомных смещений (\AA^2) для образца франкаменита Франк-2.

Позиция	Атом	x/a	y/b	z/c	Зас-ть	U _{экв}
K1	K ⁺	-0.0024(1)	0.5025(1)	0.5066(8)	0.8828(9)	0.0632
K2	K ⁺	0.3174(6)	0.5013(5)	0.1620(7)	1.0666(9)	0.0378
K3	K ⁺	0.6860(4)	0.5043(1)	0.8460(5)	0.9426(9)	0.0324
	Si ²⁺	0.6860(4)	0.5043(1)	0.8460(5)	0.0187(9)	0.0324
M1	Na ⁺	-0.0056(6)	0.0019(1)	-0.0127(6)	0.6389(9)	0.0376
	Ca ²⁺	-0.0056(6)	0.0019(1)	-0.0127(6)	0.3432(9)	0.0376
M2	Ca ²⁺	-0.0001(7)	0.0036(1)	0.5020(7)	1.1268(9)	0.0315
M3	Na ⁺	0.5076(5)	0.0092(1)	0.2506(5)	0.5137(9)	0.0247
	Ca ²⁺	0.5076(5)	0.0092(1)	0.2506(5)	0.4865(9)	0.0247
M4	Ca ²⁺	0.3320(5)	0.1568(1)	-0.0825(5)	0.6119(9)	0.0184
	Na ⁺	0.3320(5)	0.1568(1)	-0.0825(5)	0.4142(9)	0.0184
M5	Ca ²⁺	0.6665(5)	0.8408(1)	0.5803(5)	0.6102(9)	0.0143
	Na ⁺	0.6665(5)	0.8408(1)	0.5803(5)	0.4166(9)	0.0143
M6	Na ⁺	0.4885(5)	-0.0063(1)	0.7411(5)	0.5692(9)	0.0144
	Ca ²⁺	0.4885(5)	-0.0063(1)	0.7411(5)	0.4235(9)	0.0144
M7	Ca ²⁺	0.3244(5)	0.1604(1)	0.4053(5)	0.6126(9)	0.0230
	Na ⁺	0.3244(5)	0.1604(1)	0.4053(5)	0.4136(9)	0.0230
M8	Ca ²⁺	0.6729(5)	0.8374(1)	0.0841(5)	0.5947(9)	0.0168
	Na ⁺	0.6729(5)	0.8374(1)	0.0841(5)	0.4254(9)	0.0168
Si1	Si ⁴⁺	0.0364(7)	0.2482(6)	0.8058(7)	1	0.0186
Si2	Si ⁴⁺	0.2822(7)	0.7490(6)	0.9329(7)	1	0.0234
Si3	Si ⁴⁺	0.2736(7)	0.3654(6)	0.6353(7)	1	0.0197
Si4	Si ⁴⁺	0.4099(6)	0.6295(6)	0.7019(7)	1	0.0151
Si5	Si ⁴⁺	0.0336(6)	0.2395(6)	0.2280(7)	1	0.0190
Si6	Si ⁴⁺	0.2905(6)	0.7528(6)	0.3618(7)	1	0.0148
Si7	Si ⁴⁺	0.9651(7)	0.7570(6)	0.2009(7)	1	0.0210
Si8	Si ⁴⁺	0.7054(6)	0.2456(6)	0.0693(7)	1	0.0133
Si9	Si ⁴⁺	0.7228(7)	0.6298(6)	0.3602(7)	1	0.0174
Si10	Si ⁴⁺	0.5945(7)	0.3676(6)	0.2937(7)	1	0.0230
Si11	Si ⁴⁺	0.9592(7)	0.7502(6)	0.7588(7)	1	0.0203
Si12	Si ⁴⁺	0.7111(7)	0.2500(6)	0.6446(7)	1	0.0236
O1	O ²⁻	0.0664(8)	0.1459(8)	0.7830(8)	1	0.0249
O2	O ²⁻	0.1615(8)	0.3489(8)	0.7408(8)	1	0.0263
O3	O ²⁻	0.4243(8)	0.2906(7)	0.2182(8)	1	0.0283

Позиция	Атом	x/a	y/b	z/c	Зас-ть	Uэкв
O4	O ²⁻	0.3878(7)	0.4969(8)	0.6818(8)	1	0.0085
O5	O ²⁻	0.3103(8)	0.6566(7)	0.8378(8)	1	0.0209
O6	O ²⁻	0.1231(8)	0.7451(7)	0.7824(8)	1	0.0253
O7	O ²⁻	0.5627(8)	0.1381(8)	0.0270(8)	1	0.0234
O8	O ²⁻	0.6369(8)	0.7205(7)	0.3064(8)	1	0.0134
O9	O ²⁻	0.0556(8)	0.2771(8)	0.0225(8)	1	0.0277
O10	O ²⁻	0.2708(8)	0.7012(7)	0.1402(8)	1	0.0156
O11	O ²⁻	0.0752(8)	0.1444(8)	0.2895(8)	1	0.0303
O12	O ²⁻	0.1669(8)	0.3528(8)	0.4184(8)	1	0.0213
O13	O ²⁻	0.3250(8)	0.6449(7)	0.4836(8)	1	0.0154
O14	O ²⁻	0.1389(8)	0.7489(7)	0.3452(8)	1	0.0306
O15	O ²⁻	0.5683(8)	0.1252(8)	0.5445(8)	1	0.0217
O16	O ²⁻	-0.0639(8)	0.8781(7)	0.2247(8)	1	0.0148
O17	O ²⁻	0.8301(8)	0.6401(7)	0.2216(8)	1	0.0092
O18	O ²⁻	0.5847(8)	0.7158(7)	0.8009(8)	1	0.0189
O19	O ²⁻	0.5944(8)	0.4965(8)	0.2849(8)	1	0.0196
O20	O ²⁻	0.6892(8)	0.3652(7)	0.1748(8)	1	0.0167
O21	O ²⁻	0.8592(8)	0.2283(7)	0.2184(8)	1	0.0183
O22	O ²⁻	0.4270(8)	0.8698(7)	0.9749(8)	1	0.0151
O23	O ²⁻	0.3694(8)	0.2969(7)	0.6748(8)	1	0.0234
O24	O ²⁻	-0.0519(8)	0.7096(7)	0.9682(8)	1	0.0137
O25	O ²⁻	0.7375(8)	0.2788(8)	0.8716(8)	1	0.0282
O26	O ²⁻	-0.0576(8)	0.8764(7)	0.7111(8)	1	0.0078
O27	O ²⁻	0.8360(8)	0.6447(7)	0.6076(8)	1	0.0142
O28	O ²⁻	0.7021(8)	0.3526(7)	0.5232(8)	1	0.0175
O29	O ²⁻	0.8733(8)	0.2316(7)	0.6461(8)	1	0.0169
O30	O ²⁻	0.4304(8)	0.8568(7)	0.4609(8)	1	0.0177
(OH)1	O ²⁻	0.2715(8)	0.0336(7)	0.6379(8)	1	0.0161
(OH)2	O ²⁻	0.7489(8)	0.9721(7)	0.3747(8)	1	0.0158
F1	F ⁻	0.2817(8)	0.0395(7)	0.1339(8)	1	0.0249
F2	F ⁻	0.7292(8)	0.9685(7)	0.8590(8)	1	0.0298
Ow	O ²⁻	0.0071(8)	0.4980(8)	-0.0596(8)	0.8286(9)	0.0331

Таблица 67. Выборочные геометрические параметры (межатомные расстояния (Å) в тетраэдрах и полиэдрах) исследуемых образцов франкаменита.

	Франк-1	Франк-2		Франк-1	Франк-2		Франк-1	Франк-2
Si1-O1	1.551(10)	1.465(14)	Si2-O5	1.602(8)	1.528(13)	Si3-O23	1.583(8)	1.479(13)
Si1-O2	1.609(6)	1.672(10)	Si2-O22	1.603(6)	1.658(9)	Si3-O4	1.639(5)	1.631(11)
Si1-O29	1.626(6)	1.587(9)	Si2-O6	1.605(7)	1.578(9)	Si3-O2	1.675(7)	1.545(11)
Si1-O9	1.648(7)	1.547(9)	Si2-O10	1.624(6)	1.655(9)	Si3-O12	1.679(5)	1.532(7)
<Si1-O>	1.608(15)	1.568(21)	<Si2-O>	1.609(14)	1.605(20)	<Si3-O>	1.644(13)	1.547(21)
Si4-O18	1.573(5)	1.618(8)	Si5-O11	1.513(9)	1.442(13)	Si6-O30	1.582(5)	1.506(8)
Si4-O4	1.617(6)	1.632(13)	Si5-O9	1.612(7)	1.638(9)	Si6-O13	1.625(8)	1.711(11)
Si4-O13	1.654(5)	1.563(8)	Si5-O12	1.626(6)	1.776(8)	Si6-O14	1.635(8)	1.483(11)
Si4-O5	1.661(7)	1.755(12)	Si5-O21	1.632(7)	1.702(11)	Si6-O10	1.644(6)	1.660(9)
<Si4-O>	1.626(12)	1.642(21)	<Si5-O>	1.596(15)	1.640(21)	<Si6-O>	1.621(14)	1.584(20)
Si7-O16	1.576(9)	1.694(13)	Si8-O7	1.597(7)	1.545(9)	Si9-O8	1.562(7)	1.649(13)
Si7-O24	1.614(5)	1.728(9)	Si8-O21	1.631(6)	1.641(10)	Si9-O27	1.606(5)	1.723(7)
Si7-O14	1.630(6)	1.740(10)	Si8-O25	1.636(7)	1.611(9)	Si9-O17	1.608(7)	1.705(11)
Si7-O17	1.690(6)	1.693(10)	Si8-O20	1.692(7)	1.796(12)	Si9-O19	1.625(7)	1.691(10)
<Si7-O>	1.628(13)	1.714(21)	<Si8-O>	1.639(14)	1.648(20)	<Si9-O>	1.601(13)	1.692(21)
Si10-O3	1.568(6)	1.550(9)	Si11-O26	1.599(7)	1.705(12)	Si12-O29	1.604(7)	1.739(12)
Si10-O28	1.626(5)	1.691(8)	Si11-O6	1.625(8)	1.635(12)	Si12-O15	1.616(6)	1.681(9)
Si10-O20	1.627(7)	1.513(11)	Si11-O24	1.635(6)	1.639(9)	Si12-O25	1.617(7)	1.598(8)
Si10-O19	1.645(9)	1.651(13)	Si11-O27	1.662(5)	1.564(8)	Si12-O28	1.666(7)	1.593(11)
<Si10-O>	1.616(14)	1.601(21)	<Si11-O>	1.630(13)	1.636(21)	<Si12-O>	1.626(14)	1.653(20)
M1-O26	2.405(7)	2.357(9)	M2-(OH)2	2.335(7)	2.262(10)	M3-F1	2.349(8)	2.314(9)
M1-O1	2.418(8)	2.446(8)	M2-O26	2.352(7)	2.298(9)	M3-O15	2.362(7)	2.363(8)
M1-O16	2.433(8)	2.434(9)	M2-O1	2.369(8)	2.473(9)	M3-O7	2.382(8)	2.386(9)
M1-O11	2.448(8)	2.552(9)	M2-(OH)1	2.375(7)	2.459(10)	M3-(OH)2	2.403(8)	2.503(10)
M1-F1	2.454(8)	2.585(9)	M2-O16	2.374(7)	2.328(9)	M3-O22	2.417(7)	2.386(8)
M1-F2	2.468(8)	2.390(9)	M2-O11	2.399(8)	2.472(9)	M3-O30	2.436(7)	2.561(8)
<M1-O,F>	2.438(19)	2.461(22)	<M2-O>	2.368(18)	2.382(23)	<M3-O,F>	2.392(18)	2.419(21)
M4-F1	2.300(6)	2.244(8)	M5-O30	2.316(7)	2.323(10)	M6-F2	2.342(8)	2.421(10)
M4-O7	2.369(8)	2.289(10)	M5-F2	2.336(7)	2.355(8)	M6-(OH)1	2.356(8)	2.297(10)

	Франк-1	Франк-2		Франк-1	Франк-2		Франк-1	Франк-2
M4-(OH)1	2.370(7)	2.333(8)	M 5-(OH)2	2.363(7)	2.384(8)	M6-O15	2.395(7)	2.328(9)
M4-O3	2.372(6)	2.454(8)	M5-O8	2.362(6)	2.385(9)	M6-O22	2.398(7)	2.423(8)
M4-O23	2.377(7)	2.547(8)	M5-O26	2.392(6)	2.484(9)	M6-O7	2.424(7)	2.496(9)
M4-O1	2.441(7)	2.470(10)	M5-O18	2.400(6)	2.420(8)	M6-O30	2.436(6)	2.450(9)
< M4-O,F >	2.372(17)	2.390(21)	< M5-O,F >	2.362(16)	2.392(21)	< M6-O,F >	2.392(18)	2.403(22)
M7-F1	2.297(6)	2.325(8)	M8-F2	2.334(7)	2.414(8)			
M7-O3	2.332(7)	2.340(8)	M8-O22	2.349(8)	2.517(10)			
M7-(OH)1	2.362(7)	2.415(8)	M8-(OH)2	2.357(7)	2.440(8)			
M-O23	2.389(7)	2.432(9)	M8-O18	2.357(6)	2.278(7)			
M7-O15	2.401(8)	2.518(10)	M8-O8	2.358(6)	2.243(8)			
M7-O11	2.453(7)	2.296(10)	M8-O16	2.388(7)	2.354(9)			
< M7-O,F >	2.373(17)	2.388(22)	< M8-O,F >	2.357(14)	2.374(20)			
K1-O20	3.048(5)	3.084(6)	K2-O19	2.771(7)	2.652(11)	K3-O4	2.677(5)	2.796(8)
K1-O2	3.059(7)	3.126(9)	K2-O10	2.863(7)	2.753(12)	K3-O25	2.896(9)	3.100(11)
K1-O28	3.060(7)	2.995(8)	K2-O9	2.879(6)	3.020(9)	K3-O24	2.916(5)	2.871(7)
K1-O12	3.072(9)	3.179(11)	K2-O5	2.937(6)	3.082(9)	K3-O17	2.931(5)	2.831(7)
K1-O27	3.115(9)	3.078(10)	K2-Ow	2.952(8)	2.967(9)	K3-O27	2.951(6)	2.924(8)
K1-O13	3.120(7)	3.256(8)	K2-O12	2.941(6)	3.075(10)	K3-O28	2.985(7)	3.132(9)
K1-O17	3.126(7)	3.138(9)	K2-O13	2.970(7)	2.939(10)	K3-O20	3.016(6)	2.980(8)
K1-O5	3.137(5)	3.158(6)	K2-O2	2.974(5)	3.178(8)	K3-Ow	3.071(8)	3.113(9)
K1-Ow	3.166(8)	3.125(9)	K2-O3	3.216(8)	3.213(12)	K3-O18	3.154(8)	3.190(10)
<K1-O>	3.100(22)	3.127(25)	K2-O8	3.282(5)	3.280(8)	K3-O23	3.202(5)	3.187(7)
			<K2-O>	2.978(20)	3.016(31)	<K3-O>	2.980(21)	3.012(26)

Таблица 68. Выборочные геометрические параметры (углы (°) в тетраэдрах и полиэдрах) исследуемых образцов франкаменита.

	Франк-1	Франк-2		Франк-1	Франк-2		Франк-1	Франк-2
O1-Si1-O2	113.7(3)	105.5(6)	O5-Si2-O6	109.6(3)	104.1(5)	O2-Si3-O4	106.9(3)	109.6(6)
O1-Si1-O9	113.8(4)	110.6(6)	O5-Si2-O10	101.3(3)	102.0(6)	O2-Si3-O12	103.2(3)	100.5(5)
O1-Si1-O29	113.0(4)	108.4(5)	O5-Si2-O22	110.8(3)	109.3(6)	O2-Si3-O23	115.4(3)	119.5(6)

	Франк-1	Франк-2		Франк-1	Франк-2		Франк-1	Франк-2
O2-Si1-O9	103.0(3)	111.7(5)	O6-Si2-O10	106.1(3)	111.4(5)	O4-Si3-O12	105.3(3)	103.4(5)
O2-Si1-O29	105.1(3)	106.4(5)	O6-Si2-O22	115.1(3)	116.0(6)	O4-Si3-O23	109.6(3)	106.9(6)
O9-Si1-O29	107.3(3)	113.8(6)	O10-Si2-O22	113.0(3)	112.7(4)	O12-Si3-O23	115.7(3)	115.6(6)
<O-Si1-O>	109.3	109.4	<O-Si2-O>	109.3	109.3	<O-Si3-O>	109.4	109.3
O4-Si4-O5	107.3(3)	111.5(5)	O9-Si5-O11	114.7(4)	113.6(6)	O10-Si6-O13	102.2(3)	96.8(6)
O4-Si4-O13	106.2(3)	102.9(5)	O9-Si5-O12	101.5(3)	105.9(5)	O10-Si6-O14	107.9(3)	106.9(4)
O4-Si4-O18	110.1(3)	114.6(6)	O9-Si5-O21	108.8(3)	110.9(5)	O10-Si6-O30	112.9(3)	114.5(5)
O5-Si4-O13	106.7(3)	105.4(5)	O11-Si5-O12	114.2(4)	104.5(5)	O13-Si6-O14	107.6(3)	108.5(6)
O5-Si4-O18	112.4(3)	108.3(5)	O11-Si5-O21	111.9(4)	115.0(6)	O13-Si6-O30	109.0(3)	106.3(5)
O13-Si4-O18	113.7(3)	113.8(5)	O12-Si5-O21	104.8(3)	106.0(5)	O14-Si6-O30	116.1(3)	120.9(7)
<O-Si4-O>	109.4	109.4	<O-Si5-O>	109.3	109.3	<O-Si6-O>	109.3	109.0
O14-Si7-O16	112.4(4)	119.5(5)	O7-Si8-O20	111.7(3)	111.9(6)	O8-Si9-O17	114.0(3)	110.0(5)
O14-Si7-O17	107.3(3)	106.2(5)	O7-Si8-O21	114.7(4)	111.5(6)	O8-Si9-O19	111.7(3)	110.5(5)
O14-Si7-O24	107.2(3)	100.0(5)	O7-Si8-O25	114.7(4)	112.6(4)	O8-Si9-O27	114.1(3)	114.3(5)
O16-Si7-O17	111.1(3)	114.8(6)	O20-Si8-O21	103.4(3)	109.1(4)	O17-Si9-O19	103.5(3)	102.9(5)
O16-Si7-O24	115.6(3)	116.8(5)	O20-Si8-O25	102.7(3)	106.7(6)	O17-Si9-O27	107.8(3)	108.8(5)
O17-Si7-O24	102.4(4)	96.1(5)	O21-Si8-O25	108.5(3)	104.8(5)	O19-Si9-O27	104.7(3)	109.7(5)
<O-Si7-O>	109.3	108.9	<O-Si8-O>	109.3	109.4	<O-Si9-O>	109.3	109.4
O3-Si10-O19	111.2(3)	104.6(6)	O6-Si11-O24	105.8(3)	100.7(5)	O15-Si12-O25	114.2(4)	110.1(5)
O3-Si10-O20	117.3(3)	120.6(5)	O6-Si11-O26	112.8(3)	114.7(5)	O15-Si12-O28	114.1(3)	116.5(4)
O3-Si10-O28	116.6(3)	115.1(5)	O6-Si11-O27	107.7(3)	105.9(6)	O15-Si12-O29	113.8(3)	105.7(6)
O19-Si10-O20	103.7(3)	102.1(6)	O24-Si11-O26	114.5(3)	116.3(6)	O25-Si12-O28	102.0(3)	112.4(6)
O19-Si10-O28	104.0(3)	111.5(5)	O24-Si11-O27	103.8(3)	100.7(5)	O25-Si12-O29	106.6(3)	106.5(5)
O20-Si10-O28	102.5(3)	102.4(5)	O26-Si11-O27	111.6(3)	116.5(5)	O28-Si12-O29	105.0(3)	104.7(5)
<O-Si10-O>	109.2	109.4	<O-Si11-O>	109.4	109.1	<O-Si12-O>	109.3	109.3
F1-M1-O1	85.5(2)	83.4(3)	OH(1)-M2-O1	86.3(2)	85.3(2)	F1-M3-O7	83.7(2)	81.6(3)
F1-M1-O11	85.7(2)	81.0(2)	OH(1)-M2-O11	86.0(2)	83.4(3)	F1-M3-O15	84.2(2)	86.0(3)
F1-M1-O16	95.8(2)	94.8(3)	OH(1)-M2-O16	95.0(2)	95.6(2)	F1-M3-O22	95.7(2)	93.2(3)
F1-M1-O26	96.0(2)	94.2(2)	OH(1)-M2-O26	95.7(2)	94.0(3)	F1-M3-O30	96.2(2)	96.6(3)
F2-M1-O1	94.1(3)	97.2(3)	OH(2)-M2-O1	94.2(2)	95.8(2)	(OH)2-M3-O7	97.1(2)	99.1(3)
F2-M1-O11	93.4(2)	97.8(2)	OH(2)-M2-O11	93.2(2)	97.2(3)	(OH)2-M3-O15	96.9(2)	94.8(3)

	Франк-1	Франк-2		Франк-1	Франк-2		Франк-1	Франк-2
F2-M1-O16	84.6(2)	84.5(3)	OH(2)-M2-O16	84.6(2)	83.4(3)	(OH)2-M3-O22	83.1(2)	85.9(3)
F2-M1-O26	84.8(2)	87.0(3)	OH(2)-M2-O26	85.1(2)	85.5(3)	(OH)2-M3-O30	82.9(2)	82.6(2)
O1-M1-O11	98.3(3)	94.0(2)	O1-M2-O11	96.4(3)	94.3(3)	O7-M3-O22	82.6(2)	83.9(2)
O11-M1-O16	81.4(2)	78.8(2)	O11-M2-O16	83.6(2)	82.5(2)	O22-M3-O30	92.5(2)	91.0(2)
O16-M1-O26	99.5(2)	103.5(2)	O16-M2-O26	97.1(2)	99.0(3)	O15-M3-O30	82.7(2)	80.7(2)
O1-M1-O26	80.8(2)	83.7(2)	O1-M2-O26	82.9(2)	84.3(2)	O7-M3-O15	102.2(2)	104.3(2)
<O,F-M1-O>	90.0	90.0	<O-M2-O>	90.0	90.0	<O,F-M3-O>	90.0	90.0
F1-M4-O1	88.4(2)	90.4(3)	F2-M5-O18	78.9(2)	78.1(2)	F2-M6-O7	94.2(2)	94.7(3)
F1-M4-O3	78.6(2)	78.9(2)	F2-M5-26	88.1(2)	84.9(2)	F2-M6-O15	93.6(2)	91.2(3)
F1-M4-O7	85.1(2)	85.3(3)	F2-M5-O30	85.6(2)	86.9(3)	F2-M6-O22	83.4(2)	85.9(3)
F1-M4-(OH)1	102.1(2)	102.7(2)	F2-M5-(OH)2	101.2(2)	98.9(2)	F2-M6-O30	82.8(2)	82.7(3)
O1-M4-O23	88.0(2)	84.7(2)	O8-M5-O18	101.2(2)	105.2(3)	(OH)1-M6-O7	83.9(2)	81.6(3)
O3-M4-O23	100.8(2)	98.8(2)	O8-M5-O26	87.1(2)	88.1(3)	(OH)1-M6-O15	84.1(2)	85.9(3)
O7-M4-O23	98.7(2)	99.9(3)	O8-M5-O30	99.3(2)	99.6(3)	(OH)1-M6-O22	98.7(2)	96.6(3)
O23-M4-(OH)1	78.8(2)	80.2(2)	O8-M5-(OH)2	79.1(2)	77.8(2)	(OH)1-M6-O30	98.9(2)	100.9(3)
O1-M4-O3	101.4(2)	97.8(2)	O18-M5-O26	101.2(2)	101.2(3)	O7-M6-O15	94.7(2)	94.3(3)
O3-M4-O7	89.2(2)	88.8(3)	O18-M5-O30	88.9(2)	88.8(3)	O15-M6-O30	82.0(2)	83.8(2)
O7-M4-(OH)1	84.8(2)	85.4(3)	O30-M5-(OH)2	86.4(2)	90.5(3)	O22-M6-O30	100.9(2)	100.9(2)
O1-M4-(OH)1	84.8(2)	88.1(3)	O26-M5-(OH)2	83.6(2)	78.9(3)	O7-M6-O22	82.1(2)	80.9(2)
<O,F-M4-O>	90.1	90.1	<O,F-M5-O>	90.1	89.9	<O,F-M6-O>	89.9	90.0
F1-M7-O3	79.5(2)	79.7(2)	F2-M8-O16	88.6(2)	85.7(3)			
F1-M7-O11	89.1(2)	92.4(3)	F2-M8-O18	79.8(2)	79.8(2)			
F1-M7-O15	84.4(2)	82.3(3)	F2-M8-O22	84.7(2)	84.0(3)			
F1-M7-(OH)1	101.4(2)	102.8(2)	F2-M8-(OH)2	100.5(2)	98.8(2)			
O23-M7-O3	100.8(2)	96.7(2)	O8-M8-O16	86.8(2)	90.7(3)			
O23-M7-O11	87.6(2)	86.8(3)	O8-M8-O18	100.8(2)	102.3(2)			
O23-M7-O15	98.9(2)	99.4(3)	O8-M8-O22	99.9(2)	99.1(3)			
O23-M7-(OH)1	78.8(2)	81.0(2)	O8-M8-(OH)2	79.3(2)	79.4(2)			
O3-M7-O11	101.5(2)	102.4(3)	O18-M8-O22	89.4(2)	90.8(3)			
O3-M7-O15	89.8(2)	90.5(3)	O16-M8-O18	101.4(2)	105.3(2)			
O11-M7-(OH)1	85.1(2)	88.2(3)	O16-M8-(OH)2	83.8(2)	79.1(2)			
O15-M7-(OH)1	83.8(2)	79.4(2)	O22-M8-(OH)2	85.5(2)	84.5(3)			
<O,F-M7-O>	90.1	90.1	<O,F-M8-O>	90.0	90			

Таблица 69. Распределение катионов по полиэдрическим позициям и среднее атомное число (e^-), рассчитанное для катионных позиций с помощью уточнения кристаллической структуры (X-ray) и химического анализа (EPMA).

Позиция	Франк-1				Франк-2				Rozhdestvenskaya et al., 1996	
	Распределение катионов	$e^-_{X\text{-ray}}$	e^-_{EPMA}	Δe^-	Распределение катионов	$e^-_{X\text{-ray}}$	e^-_{EPMA}	Δe^-	Распределение катионов	e^-
K1	$K_{0.99}$	18.20	18.81	0.61	$K_{0.90}$	16.77	17.10	0.33	$K_{0.87}$	16.53
K2	$K_{0.99}$	18.38	18.81	0.43	$K_{0.96}Sr_{0.03}$	20.27	19.38	0.89	K	19.00
K3	$K_{0.99}Ba_{0.01}$	19.82	19.37	0.45	$K_{0.99}$	18.62	18.81	0.19	K	19.00
M1	$Na_{0.85}Ca_{0.10}Sr_{0.03}$	12.87	12.49	0.38	$Na_{0.66}Ca_{0.33}$	13.89	13.86	0.03	Na	11.00
M2	$Ca_{0.99}$	20.00	19.80	0.20	$Ca_{0.85}Mn_{0.05}Fe_{0.05}Sr_{0.05}$	22.54	21.45	1.09	Ca	20.00
M3	$Ca_{0.56}Na_{0.43}$	16.20	15.93	0.27	$Ca_{0.57}Na_{0.37}$	15.38	15.47	0.09	$Na_{0.52}Ca_{0.48}$	15.32
M4	$Ca_{0.76}Na_{0.23}$	18.04	17.73	0.31	$Ca_{0.68}Na_{0.30}$	16.80	16.90	0.10	$Ca_{0.54}Na_{0.46}$	15.86
M5	$Ca_{0.73}Na_{0.25}$	17.81	17.35	0.46	$Ca_{0.67}Na_{0.31}$	16.78	16.81	0.03	$Ca_{0.70}Na_{0.30}$	17.30
M6	$Ca_{0.56}Na_{0.43}$	16.25	15.93	0.32	$Na_{0.49}Ca_{0.47}$	14.76	14.79	0.03	$Ca_{0.69}Na_{0.31}$	17.21
M7	$Ca_{0.75}Na_{0.23}$	17.99	17.53	0.46	$Ca_{0.68}Na_{0.30}$	16.80	16.90	0.10	$Ca_{0.73}Na_{0.27}$	17.57
M8	$Ca_{0.58}Na_{0.32}Mn_{0.08}Fe_{0.01}$	17.72	17.38	0.34	$Ca_{0.69}Na_{0.23}Mg_{0.03}$	16.57	16.69	0.12	$Ca_{0.72}Na_{0.28}$	17.48

Таблица 70. Средний химический состав (мас.%) и атомные доли (а.ф.е.), рассчитанные на основе $(\text{Si} + \text{Al}) = 8$, и кристаллохимические формулы для исследуемых образцов мизерита из массивов Мурун и Дара-й-Пиоз.

	Мурунский массив			Массив Дара-й-Пиоз	
	ММ-8	ММ-17	ММ-18	МДП-8	МДП-11
SiO ₂	50.9(4)	51.4(2)	50.3(3)	50.2(3)	49.5(4)
Al ₂ O ₃	0.03(3)	0.04(1)	0.03(2)	0.02(2)	0.01(2)
Na ₂ O	0.3(3)	0.31(5)	1.2(2)	0.06(2)	0.03(3)
MgO	0.04(2)	0.03(3)	0.05(2)	0.02(2)	0.02(2)
K ₂ O	6.7(2)	6.28(7)	5.4(3)	6.3(1)	6.2(1)
CaO	34.9(5)	33.8(2)	34.7(2)	32.3(3)	31.0(5)
TiO ₂	0.04(5)	0.28(5)	0.03(3)	0.16(6)	0.12(4)
MnO	1.3(1)	1.3(1)	1.31(7)	0.31(3)	0.32(4)
FeO	0.24(8)	0.29(6)	0.31(3)	0.36(5)	0.25(6)
CuO	0.02(2)	0.07(4)	0.02(4)	0.04(6)	0.04(5)
ZnO	0.06(6)	0.02(5)	0.06(7)	0.1(1)	0.13(9)
SrO	0.41(7)	0.53(5)	0.6(2)	0.06(7)	0.08(8)
Y ₂ O ₃	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.1(1)	1.6(2)
ZrO ₂	0.08(8)	0.3(1)	0.05(9)	0.2(1)	0.06(7)
Nb ₂ O ₅	0.02(4)	0.05(6)	0.04(9)	0.5(2)	0.5(2)
Cs ₂ O	0.03(5)	н.п.о.	0.02(4)	0.06(6)	0.03(4)
BaO	0.04(6)	н.п.о.	0.03(5)	0.07(6)	0.11(7)
La ₂ O ₃	0.06(6)	0.07(9)	0.03(4)	0.35(9)	0.3(1)
Ce ₂ O ₃	0.06(6)	0.05(7)	0.06(9)	1.3(1)	1.4(1)
Pr ₂ O ₃	0.04(4)	0.04(4)	н.п.о.	0.2(1)	0.2(1)
Nd ₂ O ₃	н.п.о.	н.п.о.	0.03(5)	0.7(2)	0.7(1)
Sm ₂ O ₃	н.п.о.	0.05(4)	0.03(4)	0.2(2)	0.2(1)
Eu ₂ O ₃	н.п.о.	н.п.о.	0.03(3)	0.07(8)	0.03(4)
Gd ₂ O ₃	0.04(6)	0.13(7)	0.1(1)	0.3(1)	0.2(1)
Dy ₂ O ₃	0.5(1)	0.5(2)	0.5(2)	0.3(2)	0.3(2)
Ho ₂ O ₃	0.1(1)	0.11(9)	н.п.о.	0.06(5)	0.1(1)
Er ₂ O ₃	0.1(1)	н.п.о.	н.п.о.	0.1(1)	0.1(1)
Yb ₂ O ₃	0.06(8)	0.1(1)	н.п.о.	0.09(9)	0.1(1)
Lu ₂ O ₃	0.08(8)	н.п.о.	0.09(9)	0.05(9)	0.1(1)
HfO ₂	0.4(5)	0.2(2)	0.1(2)	0.1(2)	0.06(7)
F	3.6(1)	3.3(1)	3.7(1)	2.78(8)	2.8(1)
Всего	100.15	99.25	98.82	98.46	96.59
Атомов в формульной единице					
Si	8.00	7.99	7.99	8.00	8.00
Al	–	0.01	0.01	–	–
Na	0.05	0.05	0.18	0.01	0.01
Mg	0.01	0.01	0.01	0.01	–
K	1.37	1.26	1.11	1.29	1.30
Ca	5.95	5.69	5.98	5.58	5.45
Ti	–	0.03	–	0.02	0.02
Mn	0.18	0.17	0.18	0.04	0.05
Fe	0.03	0.04	0.04	0.05	0.04
Cu	–	–	–	–	0.01
Zn	0.01	–	0.01	0.01	0.02
Sr	0.04	0.05	0.06	0.01	0.01
Y	–	–	–	0.09	0.14
Zr	0.01	0.02	–	0.01	0.01
Nb	–	–	–	0.03	0.03
Cs	–	–	–	–	–
Ba	–	–	–	0.01	0.01

	Мурунский массив			Массив Дара-й-Пиоз	
	ММ-8	ММ-17	ММ-18	МДП-8	МДП-11
La	–	–	–	0.02	0.02
Ce	–	–	–	0.08	0.08
Pr	–	–	–	0.01	0.01
Nd	–	–	–	0.04	0.04
Sm	–	–	–	0.01	0.01
Eu	–	–	–	–	–
Gd	–	0.01	–	0.01	0.01
Dy	0.2	0.02	0.02	0.01	0.02
Ho	–	0.01	–	–	0.01
Er	–	–	–	0.01	0.01
Yb	–	–	–	0.01	0.01
Lu	–	–	0.01	–	–
Hf	0.02	0.01	0.01	–	–
F	1.83	1.66	1.85	1.42	1.46

Условия проведения анализа: JEOL JXA-8200, ускоряющее напряжение – 15 кВ, ток – 5 нА, размер области анализа – 1 мкм, время счета – 40 с; в качестве стандартов использовались: волластонит (Si), анортит (Al, Ca), оливин (Mg), омфациит (Na), ильменит (Ti), родонит (Mn, Zn), калиевый полевой шпат (K), фаялит (Fe), санборнит (Ba), F-роговая обманка (F), целестин (Sr), металлическая медь (Cu), Zr-ярозит (Zr, Hf), Pr-фосфат (Pr), Nd-фосфат (Nd), Sm-фосфат (Sm), Gd-фосфат (Gd), Y-фосфат (Y), Ho-фосфат (Ho), Lu-фосфат (Lu), чистый Nb (Nb), Dy-фосфат (Dy), Ce-фосфат (Ce), Cs-поллуцит (Cs), Er-фосфат (Er), La-фосфат (La), Yb-фосфат (Yb) и Eu-фосфат (Eu).

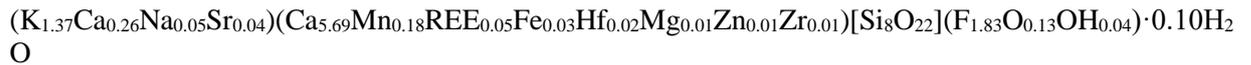
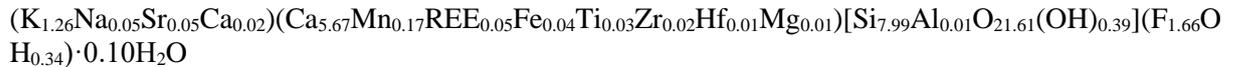
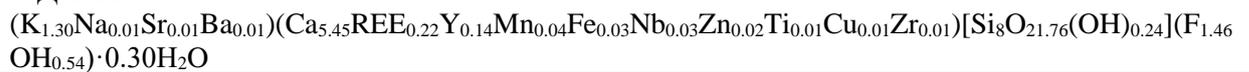
ММ-8:**ММ-17:****ММ-18:****МДП-8:****МДП-11:**

Таблица 71. Координаты атомов, заселенности, эквивалентные изотропные (\AA^2) и средние атомные номера (с.а.н.) изученных образцов мизерита из месторождений Мурун и Дара-й-Пиоз.

Позиция	Атом	ММ-8						МДП-11					
		x/a	y/b	z/c	Зас.	U _{ЭКВ}	с.а.н.	x/a	y/b	z/c	Зас.	U _{ЭКВ}	с.а.н.
K1	K ⁺	0.31688(7)	0.99450(4)	0.1570(1)	0.931(1)	0.0243	17.69	0.31727(6)	0.99493(3)	0.15680(9)	1.028(3)	0.0212	19.53
K2	K ⁺	0	0	0.5	0.868(1)	0.0370	16.49	0	0	0.5	0.684(5)	0.0451	13.00
Ca1	Ca ²⁺	0.39971(5)	0.26257(3)	0.5147(2)	1.071(1)	0.0123	21.42	0.40034(4)	0.26365(2)	0.51652(5)	1.026(3)	0.0100	20.52
Ca2	Ca ²⁺	0.40023(5)	0.26165(3)	0.0144(2)	1.074(1)	0.0122	21.48	0.40306(4)	0.25972(2)	0.01637(5)	1.050(3)	0.0096	21.00
Ca3	Ca ²⁺	0.36931(5)	0.61029(3)	0.0859(2)	1.070(1)	0.0143	21.40	0.37047(4)	0.60997(2)	0.08411(5)	1.059(3)	0.0114	21.18
Ca4	Ca ²⁺	0.00334(6)	0.39819(3)	0.3490(2)	1.087(1)	0.0172	21.74	0.00636(5)	0.39899(3)	0.34753(6)	1.064(3)	0.0149	21.28
Ca5	Ca ²⁺	0.64003(5)	0.38132(3)	0.4140(2)	1.084(1)	0.0158	21.68	0.64039(4)	0.38094(3)	0.41119(5)	1.111(3)	0.0134	22.22
Ca6	Ca ²⁺	0.00391(5)	0.60219(3)	0.1500(2)	1.184(1)	0.0173	23.68	0.00975(3)	0.60088(2)	0.15271(4)	1.591(3)	0.0136	31.82
Si100	Si ⁴⁺ ,Si	0.2841(3)	0.4463(2)	0.2851(4)	0.6438(3)	0.0144	9.02	0.28705(7)	0.44505(4)	0.2867(1)	0.894(1)	0.094	12.52
Si101	Si ⁴⁺ ,Si	0.2893(5)	0.4436(3)	0.2250(6)	0.3562(3)	0.0144	4.98	0.2864(5)	0.4455(3)	0.2208(7)	0.106(1)	0.0094	1.48
Si200	Si ⁴⁺ ,Si	0.7114(3)	0.5564(2)	0.2751(3)	0.6438(3)	0.0140	9.02	0.71585(7)	0.55583(4)	0.2783(1)	0.894(1)	0.0088	12.52
Si201	Si ⁴⁺ ,Si	0.7175(5)	0.5539(3)	0.2145(6)	0.3562(3)	0.0140	4.98	0.7148(5)	0.5554(3)	0.2126(7)	0.106(1)	0.0088	1.48
Si3	Si ⁴⁺ ,Si	0.69257(6)	0.90424(4)	0.3236(1)	1.0000(8)	0.0082	14	0.69460(6)	0.90345(3)	0.32704(8)	1.000(7)	0.0069	14
Si4	Si ⁴⁺ ,Si	0.61592(6)	0.10203(4)	0.3330(1)	1.0000(8)	0.0079	14	0.61931(6)	0.10189(3)	0.33523(7)	1.000(7)	0.0067	14
Si5	Si ⁴⁺ ,Si	0.76703(9)	0.18921(6)	0.1417(1)	1.0000(8)	0.0091	14	0.76883(6)	0.18972(3)	0.14253(8)	1.000(7)	0.0075	14
Si6	Si ⁴⁺ ,Si	0.90104(9)	0.81996(6)	0.1143(1)	1.0000(8)	0.0101	14	0.90268(6)	0.81683(4)	0.11628(8)	1.000(7)	0.0084	14
Si7	Si ⁴⁺ ,Si	0.23350(9)	0.81021(6)	0.2813(1)	1.0000(8)	0.0094	14	0.23344(6)	0.80871(3)	0.28128(7)	1.000(7)	0.0073	14
Si8	Si ⁴⁺ ,Si	0.09912(9)	0.17947(6)	0.3011(1)	1.0000(8)	0.0098	14	0.09948(6)	0.18093(3)	0.30041(8)	1.000(7)	0.0079	14
O100	O ²⁻	0.1230(4)	0.4496(2)	0.1441(6)	0.6438(3)	0.0217	5.15	0.1224(2)	0.4534(1)	0.1371(3)	0.894(1)	0.0210	7.15
O101	O ²⁻	0.1262(6)	0.4622(4)	0.2167(8)	0.3562(3)	0.0217	2.85	0.1257(7)	0.4526(8)	0.222(1)	0.106(1)	0.0210	0.85
O200	O ²⁻	0.4020(3)	0.3652(2)	0.2667(5)	0.6438(3)	0.0157	5.15	0.4016(2)	0.3604(1)	0.2672(3)	0.894(1)	0.0146	7.15
O201	O ²⁻	0.3876(6)	0.3544(4)	0.3051(8)	0.3562(3)	0.0157	2.85	0.3968(7)	0.3616(6)	0.3258(9)	0.106(1)	0.0146	0.85
O300	O ²⁻	0.3364(4)	0.5328(2)	0.2983(7)	0.6438(3)	0.0219	5.15	0.3420(3)	0.5313(2)	0.3050(3)	0.894(1)	0.0319	7.15
O301	O ²⁻	0.3651(6)	0.5224(4)	0.3354(8)	0.3562(3)	0.0219	2.85	0.3466(8)	0.5302(4)	0.338(1)	0.106(1)	0.0319	0.85
O400	O ²⁻	0.7341(4)	0.5724(2)	0.5054(5)	0.6438(3)	0.0306	5.15	0.7385(3)	0.5705(2)	0.5110(3)	0.894(1)	0.0226	7.15
O401	O ²⁻	0.2715(6)	0.4342(4)	-0.0099(6)	0.3562(3)	0.0383	2.85	0.2770(8)	0.4407(6)	-0.0036(6)	0.106(1)	0.0302	0.85
O500	O ²⁻	0.6074(4)	0.6447(2)	0.1912(1)	0.6438(3)	0.0119	5.15	0.6040(2)	0.6429(1)	0.1905(3)	0.894(1)	0.0120	7.15
O501	O ²⁻	0.5983(6)	0.6372(4)	0.2422(7)	0.3562(3)	0.0119	2.85	0.6055(8)	0.6420(6)	0.2522(9)	0.106(1)	0.0120	0.85
O600	O ²⁻	0.8747(4)	0.5404(3)	0.2841(6)	0.6438(3)	0.0239	5.15	0.8811(2)	0.5441(1)	0.2885(3)	0.894(1)	0.0189	7.15
O601	O ²⁻	0.8776(6)	0.5512(4)	0.3677(7)	0.3562(3)	0.0239	2.85	0.8714(7)	0.5463(7)	0.3775(8)	0.106(1)	0.0189	0.85

Позиция	Атом	ММ-8						МДП-11					
		<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	Зас.	УЭКВ	с.а.н.	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	Зас.	УЭКВ	с.а.н.
O700	O ²⁻	0.6341(4)	0.4793(2)	0.1819(6)	0.6438(3)	0.0178	5.15	0.6455(3)	0.4745(1)	0.1916(3)	0.894(1)	0.0207	7.15
O701	O ²⁻	0.6636(6)	0.4674(3)	0.2140(8)	0.3562(3)	0.0178	2.85	0.6463(8)	0.4734(4)	0.2201(9)	0.106(1)	0.0207	0.85
O8	O ²⁻ ,O	0.5907(2)	0.8367(1)	0.2555(4)	1.0000(8)	0.0126	8	0.5899(2)	0.83752(9)	0.2581(2)	1.000(7)	0.0105	8
O9	O ²⁻ ,O	0.5956(2)	0.0026(1)	0.2982(4)	1.0000(8)	0.0122	8	0.6009(2)	0.00231(9)	0.3014(2)	1.000(7)	0.0101	8
O10	O ²⁻ ,O	0.8002(2)	0.8997(2)	0.1988(3)	1.0000(8)	0.0145	8	0.8018(2)	0.8957(1)	0.2009(2)	1.000(7)	0.0140	8
O11	O ²⁻ ,O	0.2014(3)	0.0998(2)	0.4458(3)	1.0000(8)	0.0154	8	0.2019(2)	0.10124(9)	0.4427(2)	1.000(7)	0.0113	8
O12	O ²⁻ ,O	0.4642(2)	0.1676(1)	0.2741(4)	1.0000(8)	0.0133	8	0.4663(2)	0.16610(9)	0.2769(2)	1.000(7)	0.0113	8
O13	O ²⁻ ,O	0.7153(3)	0.1103(2)	0.2048(3)	1.0000(8)	0.0151	8	0.7155(2)	0.1115(1)	0.2038(2)	1.000(7)	0.0122	8
O14	O ²⁻ ,O	0.7161(3)	0.1107(2)	0.5641(3)	1.0000(8)	0.0140	8	0.7184(2)	0.1121(1)	0.5654(2)	1.000(7)	0.0122	8
O15	O ²⁻ ,O	0.6561(2)	0.2784(1)	0.1380(5)	1.0000(8)	0.0121	8	0.6585(2)	0.27887(9)	0.1431(2)	1.000(7)	0.0111	8
O16	O ²⁻ ,O	0.9331(2)	0.1857(2)	0.2882(2)	1.0000(8)	0.0200	8	0.9333(2)	0.1878(1)	0.2896(2)	1.000(7)	0.0145	8
O17	O ²⁻ ,O	0.2276(2)	0.8419(1)	0.0751(3)	1.0000(8)	0.0140	8	0.2259(2)	0.8403(1)	0.0742(2)	1.000(7)	0.0113	8
O18	O ²⁻ ,O	0.8453(2)	0.7339(1)	0.0910(4)	1.0000(8)	0.0148	8	0.8473(2)	0.7306(1)	0.0908(2)	1.000(7)	0.0134	8
O19	O ²⁻ ,O	0.0687(2)	0.8121(2)	0.2655(3)	1.0000(8)	0.0173	8	0.0695(2)	0.8073(1)	0.2649(2)	1.000(7)	0.0148	8
O20	O ²⁻ ,O	0.3454(2)	0.7212(1)	0.3503(5)	1.0000(8)	0.0134	8	0.3470(2)	0.72041(9)	0.3470(2)	1.000(7)	0.0107	8
O21	O ²⁻ ,O	0.1546(2)	0.2652(1)	0.3751(4)	1.0000(8)	0.0130	8	0.1552(2)	0.2665(1)	0.3761(2)	1.000(7)	0.0126	8
O22	O ²⁻ ,O	0.1085(2)	0.1425(1)	0.0882(3)	1.0000(8)	0.0135	8	0.1074(2)	0.1454(1)	0.0865(2)	1.000(7)	0.0117	8
F1	F ⁻	0.8796(2)	0.3593(1)	0.0346(6)	0.985(1)	0.0229	8.87	0.8811(2)	0.3585(1)	0.0329(2)	0.982(6)	0.0203	8.84
F2	F ⁻	0.8845(2)	0.3650(1)	0.5322(7)	0.984(1)	0.0271	8.86	0.8868(2)	0.3636(1)	0.5286(3)	0.927(6)	0.0254	8.34
W1	O ²⁻	0.996(1)	-0.002(1)	0.895(1)	0.106(1)	0.0846	0.85	0.9998(7)	0.0007(5)	0.9140(8)	0.264(6)	0.0320	2.11

Таблица 72. Выборочные геометрические параметры (межатомные расстояния, Å) в структуре образцов мизерита из месторождений Мурун и Дарай-Пиоз.

	ММ-8	МДП-11		ММ-8	МДП-11		ММ-8	МДП-11		ММ-8	МДП-11
Si100–O100	1.570(5)	1.612(2)	Si101–O101	1.581(7)	1.602(9)	Si200–O500	1.581(4)	1.606(2)	Si201–O501	1.618(7)	1.628(8)
Si100–O200	1.569(4)	1.593(2)	Si101–O201	1.569(7)	1.600(8)	Si200–O600	1.584(4)	1.609(2)	Si201–O601	1.591(7)	1.606(7)
Si100–O300	1.574(4)	1.583(2)	Si101–O301	1.612(7)	1.643(8)	Si200–O700	1.573(4)	1.591(2)	Si201–O701	1.601(7)	1.638(8)
Si100–O400	1.684(4)	1.655(2)	Si101–O401	1.663(6)	1.613(7)	Si200–O800	1.623(4)	1.640(2)	Si201–O801	1.585(6)	1.579(7)
<Si100–O>	1.599(9)	1.611(4)	<Si101–O>	1.61(1)	1.61(2)	<Si200–O>	1.590(8)	1.612(4)	<Si201–O>	1.60(1)	1.61(2)
Si3–O8	1.582(2)	1.584(2)	Si4–O9	1.630(2)	1.632(1)	Si5–O13	1.644(2)	1.640(2)	Si6–O10	1.646(2)	1.643(2)
Si3–O9	1.635(2)	1.637(1)	Si4–O12	1.578(2)	1.583(2)	Si5–O15	1.586(2)	1.594(2)	Si6–O18	1.576(2)	1.578(2)
Si3–O10	1.643(2)	1.638(2)	Si4–O13	1.641(2)	1.639(2)	Si5–O16	1.620(2)	1.617(2)	Si6–O19	1.635(2)	1.626(2)
Si3–O11	1.642(2)	1.638(2)	Si4–O14	1.641(2)	1.639(2)	Si5–O17	1.631(3)	1.628(2)	Si6–O22	1.632(2)	1.635(2)
<Si3–O>	1.625(4)	1.624(4)	<Si4–O>	1.623(4)	1.623	<Si5–O>	1.621(5)	1.620(4)	<Si6–O>	1.622(4)	1.621(4)
Si7–O14	1.644(2)	1.639(2)	Si8–O11	1.647(2)	1.644(2)	K1–O9	2.649(2)	2.697(2)	K2–O10 (×2)	3.001(2)	3.033(2)
Si7–O17	1.631(2)	1.631(2)	Si8–O16	1.622(2)	1.629(2)	K1–O10	2.988(2)	3.038(2)	K2–O11 (×2)	3.017(2)	3.050(2)
Si7–O19	1.617(2)	1.621(2)	Si8–O21	1.568(2)	1.573(2)	K1–O11	2.958(3)	2.951(2)	K2–O13 (×2)	3.164(2)	3.187(2)
Si7–O20	1.595(2)	1.596(2)	Si8–O22	1.637(3)	1.635(2)	K1–O13	2.932(3)	2.943(2)	K2–O14 (×2)	3.153(2)	3.152(2)
<Si7–O>	1.622(4)	1.622(4)	<Si8–O>	1.619(5)	1.620(4)	K1–O14	2.951(3)	2.981(2)	K2–W1 (×2)	2.923(9)	3.046(6)
Ca1–O200	2.600(4)	2.540(2)	Ca1–O201	2.202(6)	2.209(9)	K1–O17	2.727(2)	2.775(2)	<K2–O>8	3.084(6)	3.106(6)
Ca1–O400	2.657(4)	2.692(2)	Ca1–O501	2.257(5)	2.152(7)	K1–O22	2.723(2)	2.769(2)	Ca2–O401	2.752(6)	2.880(9)
Ca1–O500	2.491(3)	2.489(2)	Ca1–O8	2.411(3)	2.412(2)	K1–W1	3.01(1)	3.037(7)	Ca2–O201	2.482(6)	2.657(8)
Ca1–O8	2.411(3)	2.412(2)	Ca1–O12	2.369(3)	2.394(2)	K1–W1	3.10(1)	3.039(6)	Ca2–O501	2.630(6)	2.631(9)
Ca1–O12	2.369(3)	2.394(2)	Ca1–O20	2.462(2)	2.445(2)	<K1–O>7	2.847(7)	2.879(5)	Ca2–O8	2.401(3)	2.418(2)
Ca1–O20	2.462(2)	2.445(2)	Ca1–O21	2.298(2)	2.303(2)	Ca2–O200	2.338(4)	2.311(2)	Ca2–O12	2.373(3)	2.379(2)
Ca1–O21	2.298(2)	2.303(2)	<Ca1–O>6	2.333(9)	2.32(1)	Ca2–O500	2.218(4)	2.275(2)	Ca2–O15	2.475(2)	2.487(2)
<Ca1–O>7	2.470(8)	2.468(5)	Ca3–O301	2.455(6)	2.490(8)	Ca2–O8	2.401(3)	2.418(2)	Ca2–O18	2.296(2)	2.332(2)
Ca3–O300	2.260(5)	2.301(2)	Ca3–O501	2.295(6)	2.394(9)	Ca2–O12	2.373(3)	2.379(2)	Ca2–O15	2.475(2)	2.487(2)
Ca3–O500	2.418(3)	2.368(2)	Ca3–O701	2.356(6)	2.444(7)	Ca2–O15	2.475(2)	2.487(2)	Ca2–O18	2.296(2)	2.332(2)
Ca3–O700	2.292(4)	2.284(2)	Ca3–O15	2.469(3)	2.479(2)	Ca2–O18	2.296(2)	2.332(2)	<Ca2–O>7	2.49(1)	2.54(2)
Ca3–O15	2.469(3)	2.479(2)	Ca3–O20	2.516(3)	2.507(2)	<Ca2–O>6	2.350(8)	2.367(5)	Ca4–O100	2.547(4)	2.575(2)
Ca3–O20	2.516(3)	2.507(2)	Ca4–O100	2.547(4)	2.575(2)	Ca4–O100	2.547(4)	2.575(2)	Ca4–O601	2.289(7)	2.126(9)
			Ca4–O400	2.606(4)	2.549(2)	Ca4–O400	2.606(4)	2.549(2)	Ca4–O601	2.165(6)	2.159(7)
			Ca4–O600	2.341(4)	2.378(2)	Ca4–O600	2.341(4)	2.378(2)	Ca4–O601	2.489(7)	2.458(9)

	MM-8	МДП-11									
Ca3-F1	2.286(2)	2.316(2)	Ca3-F1	2.286(2)	2.316(2)	Ca4-O600	2.703(5)	2.651(2)	Ca4-O21	2.287(2)	2.278(2)
<Ca3-O,F>6	2.374(8)	2.376(5)	<Ca3-O,F>6	2.40(1)	2.44(1)	Ca4-O21	2.286(2)	2.278(2)	Ca4-F1	2.286(4)	2.304(2)
						Ca4-F1	2.286(4)	2.304(2)	Ca4-F2	2.275(4)	2.283(2)
Ca5-O200	2.311(3)	2.344(2)	Ca5-O201	2.503(6)	2.395(9)	Ca4-F2	2.275(4)	2.283(2)	<Ca4-O,F>6	2.30(1)	2.27(2)
Ca5-O300	2.353(5)	2.356(2)	Ca5-O301	2.269(6)	2.184(7)	<Ca4-O,F>7	2.44(1)	2.431(5)	Ca-O401	2.768(6)	2.911(8)
Ca5-O700	2.423(4)	2.349(2)	Ca5-O701	2.234(5)	2.182(6)	Ca6-O100	2.253(4)	2.269(2)	Ca6-O101	2.297(7)	2.41(1)
Ca5-O15	2.489(3)	2.447(2)	Ca5-O15	2.489(3)	2.447(2)	Ca6-O100	2.454(4)	2.382(2)	Ca6-O101	2.735(6)	2.736(7)
Ca5-O20	2.464(3)	2.495(2)	Ca5-O20	2.464(3)	2.495(2)	Ca6-O600	2.328(4)	2.284(2)	Ca6-O601	2.671(6)	2.820(9)
Ca5-F2	2.256(2)	2.278(2)	Ca5-F2	2.256(2)	2.278(2)	Ca6-O18	2.300(2)	2.302(2)	Ca6-O18	2.300(2)	2.302(2)
<Ca5-O,F>6	2.383(8)	2.378(5)	<Ca5-O,F>6	2.37(1)	2.33(1)	Ca6-F1	2.303(4)	2.266(2)	Ca6-F1	2.302(4)	2.266(2)
						Ca6-F2	2.255(4)	2.262(2)	Ca6-F2	2.256(4)	2.262(2)
						<Ca6-O,F>6	2.315(9)	2.294(5)	<Ca6-O,F>7	2.48(1)	2.53(2)

Таблица 73. Координаты атомов, заселенности позиций и эквивалентные параметры атомных смещений ($B_{\text{экв}}$, \AA^2) образца агреллита АгрДП-2.

Позиция	Атом	x/a	y/b	z/c	Зас-ть	$B_{\text{экв}}$
Ca(1A)	Ca ²⁺	1.0029(2)	0.21487(7)	1.0004(2)	1.0369(9)	0.0125
Ca(1B)	Ca ²⁺	0.5442(1)	0.28411(7)	0.0218(2)	1.0311(9)	0.0099
Ca(2A)	Ca ²⁺	0.4519(1)	0.72026(7)	0.4766(2)	1.0061(9)	0.0091
Ca(2B)	Ca ²⁺	-0.0013(1)	0.78151(6)	0.4963(2)	1.0461(9)	0.0105
Na(A)	Na ⁺	0.2356(3)	0.9905(2)	0.8639(4)	1.0112(9)	0.0223
Na(B)	Na ⁺	0.2601(3)	0.5020(2)	0.1368(5)	0.9871(9)	0.0272
Si(1A)	Si ⁴⁺ , Si	0.2095(2)	0.93106(8)	0.3534(2)	1.0000(6)	0.0076
Si(1B)	Si ⁴⁺ , Si	0.3095(2)	0.56862(8)	0.6561(2)	1.0000(6)	0.0085
Si(2A)	Si ⁴⁺ , Si	0.4864(2)	0.87820(9)	0.2113(2)	1.0000(6)	0.0079
Si(2B)	Si ⁴⁺ , Si	0.0255(2)	0.61941(9)	0.7934(2)	1.0000(6)	0.0082
Si(3A)	Si ⁴⁺ , Si	0.1661(2)	0.09004(8)	0.3367(2)	1.0000(6)	0.0081
Si(3B)	Si ⁴⁺ , Si	0.6731(2)	0.58993(8)	0.3398(2)	1.0000(6)	0.0080
Si(4A)	Si ⁴⁺ , Si	0.4872(2)	0.87724(9)	0.7714(2)	1.0000(6)	0.0088
Si(4B)	Si ⁴⁺ , Si	0.0215(2)	0.61967(9)	0.2341(2)	1.0000(6)	0.0068
F(A)	F ⁻	0.7607(4)	0.7609(2)	0.1286(5)	0.9874(9)	0.0178
F(B)	F ⁻	0.2360(4)	0.2449(2)	0.3678(5)	1.0106(9)	0.0169
O(1A)	O ²⁻ , O	0.3541(4)	0.9352(2)	0.6106(4)	1.0000(6)	0.0115
O(1B)	O ²⁻ , O	0.1665(4)	0.5644(2)	0.3963(5)	1.0000(6)	0.0136
O(2A)	O ²⁻ , O	0.1032(4)	0.0045(2)	0.3043(5)	1.0000(6)	0.0119
O(2B)	O ²⁻ , O	0.5872(4)	0.5063(2)	0.2935(4)	1.0000(6)	0.0081
O(3A)	O ²⁻ , O	0.3463(4)	0.9356(2)	0.2280(4)	1.0000(6)	0.0101
O(3B)	O ²⁻ , O	0.1746(4)	0.5645(2)	0.7792(5)	1.0000(6)	0.0155
O(4A)	O ²⁻ , O	0.0645(4)	0.8635(2)	0.2813(5)	1.0000(6)	0.0171
O(4B)	O ²⁻ , O	0.4565(4)	0.6365(2)	0.7239(4)	1.0000(6)	0.0052
O(5A)	O ²⁻ , O	0.3961(4)	0.7986(2)	0.1957(5)	1.0000(6)	0.0089
O(5B)	O ²⁻ , O	0.1083(4)	0.6991(3)	0.8186(4)	1.0000(6)	0.0128
O(6A)	O ²⁻ , O	0.5132(4)	0.9064(2)	0.0027(4)	1.0000(6)	0.0118
O(6B)	O ²⁻ , O	0.9973(4)	0.5917(2)	0.0009(4)	1.0000(6)	0.0113
O(7A)	O ²⁻ , O	0.7008(4)	0.8936(2)	0.4074(4)	1.0000(6)	0.0138
O(7B)	O ²⁻ , O	0.8131(4)	0.5993(2)	0.5959(5)	1.0000(6)	0.0175
O(8A)	O ²⁻ , O	0.9729(4)	0.1299(2)	0.2387(4)	1.0000(6)	0.0064
O(8B)	O ²⁻ , O	0.5016(4)	0.6384(2)	0.2596(4)	1.0000(6)	0.0144
O(9A)	O ²⁻ , O	0.7053(4)	0.8906(2)	0.7934(4)	1.0000(6)	0.0146
O(9B)	O ²⁻ , O	0.8085(4)	0.6025(2)	0.2201(5)	1.0000(6)	0.0166
O(10A)	O ²⁻ , O	0.3929(4)	0.7985(3)	0.6978(4)	1.0000(6)	0.0134
O(10B)	O ²⁻ , O	0.1054(4)	0.6995(2)	0.2877(5)	1.0000(6)	0.0086

Таблица 74. Координаты атомов, заселенности позиций и эквивалентные параметры атомных смещений ($B_{\text{экв}}$, \AA^2) образца агреллита АгрМ-3.

Позиция	Атом	x/a	y/b	z/c	Зас-ть	$B_{\text{экв}}$
Ca(1A)	Ca ²⁺	0.0029(1)	0.21506(5)	0.9995(1)	1.025(1)	0.0122
Ca(1B)	Ca ²⁺	0.5441(1)	0.28438(4)	0.0211(1)	1.021(1)	0.0096
Ca(2A)	Ca ²⁺	0.4525(1)	0.72051(4)	0.4772(1)	1.005(1)	0.0092
Ca(2B)	Ca ²⁺	-0.0022(1)	0.78162(4)	0.4968(1)	1.091(1)	0.0116
Na(A)	Na ⁺	0.2355(2)	0.9908(1)	0.8645(3)	1.021(1)	0.0248
Na(B)	Na ⁺	0.2604(2)	0.5023(1)	0.1350(4)	1.001(1)	0.0262
Si(1A)	Si ⁴⁺ , Si	0.2094(1)	0.93099(5)	0.3538(2)	1.0000(7)	0.0078
Si(1B)	Si ⁴⁺ , Si	0.3092(1)	0.56837(5)	0.6556(2)	1.0000(7)	0.0080
Si(2A)	Si ⁴⁺ , Si	0.4861(2)	0.87798(6)	0.2118(2)	1.0000(7)	0.0084
Si(2B)	Si ⁴⁺ , Si	0.0250(1)	0.61934(6)	0.7933(2)	1.0000(7)	0.0079
Si(3A)	Si ⁴⁺ , Si	0.1666(1)	0.09005(5)	0.3353(2)	1.0000(7)	0.0081
Si(3B)	Si ⁴⁺ , Si	0.6742(1)	0.58999(5)	0.3411(2)	1.0000(7)	0.0075
Si(4A)	Si ⁴⁺ , Si	0.4872(1)	0.87742(6)	0.7721(2)	1.0000(7)	0.0080
Si(4B)	Si ⁴⁺ , Si	0.0218(2)	0.61967(6)	0.2342(2)	1.0000(7)	0.0080
F(A)	F ⁻	0.7607(3)	0.7607(1)	0.1276(4)	0.997(1)	0.0183
F(B)	F ⁻	0.2355(3)	0.2450(1)	0.3652(4)	1.002(1)	0.0184
O(1A)	O ²⁻ , O	0.3525(4)	0.9353(1)	0.6128(4)	1.0000(7)	0.0134
O(1B)	O ²⁻ , O	0.1654(4)	0.5645(1)	0.3979(4)	1.0000(7)	0.0127
O(2A)	O ²⁻ , O	0.1024(3)	0.0047(1)	0.3019(5)	1.0000(7)	0.0119
O(2B)	O ²⁻ , O	0.5876(3)	0.5061(1)	0.2957(4)	1.0000(7)	0.0093
O(3A)	O ²⁻ , O	0.3475(4)	0.9355(1)	0.2317(5)	1.0000(7)	0.0126
O(3B)	O ²⁻ , O	0.1737(4)	0.5644(1)	0.7817(5)	1.0000(7)	0.0135
O(4A)	O ²⁻ , O	0.0642(4)	0.8633(2)	0.2832(5)	1.0000(7)	0.0130
O(4B)	O ²⁻ , O	0.4560(4)	0.6360(2)	0.7251(5)	1.0000(7)	0.0103
O(5A)	O ²⁻ , O	0.3956(5)	0.7990(2)	0.1906(6)	1.0000(7)	0.0109
O(5B)	O ²⁻ , O	0.1090(4)	0.6988(2)	0.8139(6)	1.0000(7)	0.0110
O(6A)	O ²⁻ , O	0.5128(4)	0.9063(1)	0.0045(4)	1.0000(7)	0.0106
O(6B)	O ²⁻ , O	0.9970(4)	0.5912(1)	0.0015(4)	1.0000(7)	0.0130
O(7A)	O ²⁻ , O	0.7017(4)	0.8929(2)	0.4097(5)	1.0000(7)	0.0156
O(7B)	O ²⁻ , O	0.8134(4)	0.5995(2)	0.5958(4)	1.0000(7)	0.0149
O(8A)	O ²⁻ , O	0.9739(4)	0.1292(2)	0.2399(5)	1.0000(7)	0.0105
O(8B)	O ²⁻ , O	0.5005(4)	0.6385(2)	0.2577(5)	1.0000(7)	0.0099
O(9A)	O ²⁻ , O	0.7036(4)	0.8909(2)	0.7904(5)	1.0000(7)	0.0157
O(9B)	O ²⁻ , O	0.8076(4)	0.6025(2)	0.2176(5)	1.0000(7)	0.0152
O(10A)	O ²⁻ , O	0.3931(4)	0.7984(2)	0.7040(6)	1.0000(7)	0.0104
O(10B)	O ²⁻ , O	0.1067(4)	0.6992(2)	0.2953(6)	1.0000(7)	0.0105

Таблица 75. Избранные межатомные расстояния (Å), углы (°), объемы (Å³) и параметры искажения для кремнекислородных тетраэдров в структуре исследуемого агреллита АгрДП-2 в сравнении с литературными данными.

Данная работа						RE-агреллит Ghose and Wan, 1979			Sr-агреллит Рождественская и Никишова, 1998			
Si(1A)- и Si(1B)-тетраэдры												
	A	B		A	B		A	B	A	B	A	B
Si1-O1	1.635(3)	1.647(3)	O1-Si1-O2	105.2(2)	104.8(2)	TAV	13.902	16.321	1.634(3)	1.637(3)	1.67(2)	1.60(2)
Si1-O2	1.628(4)	1.641(4)	O1-Si1-O3	107.3(2)	108.1(2)	TQE	1.002	1.002	1.633(3)	1.638(3)	1.73(3)	1.53(3)
Si1-O3	1.649(3)	1.622(4)	O1-Si1-O4	113.2(2)	111.8(2)	BLD (%)	1.822	1.470	1.639(4)	1.637(4)	1.70(3)	1.62(2)
Si1-O4	1.559(4)	1.573(4)	O2-Si1-O3	105.7(2)	104.9(2)	ELD (%)	0.933	1.203	1.568(3)	1.567(3)	1.51(4)	1.62(3)
< Si1-O >	1.618(7)	1.621(8)	O2-Si1-O4	113.2(2)	114.0(2)				1.619(7)	1.620(7)	1.65(6)	1.59(5)
			O3-Si1-O4	111.6(2)	112.8(2)	Объем	2.170	2.181				
Si(2A)- и Si(2B)-тетраэдры												
Si2-O3	1.635(4)	1.648(4)	O3-Si2-O5	112.0(2)	112.5(2)	TAV	37.603	35.010	1.630(4)	1.643(4)	1.65(4)	1.61(3)
Si2-O5	1.595(4)	1.572(5)	O3-Si2-O6	101.1(2)	102.6(2)	TQE	1.009	1.006	1.583(3)	1.583(3)	1.61(3)	1.52(3)
Si2-O6	1.642(4)	1.637(3)	O3-Si2-O7	108.9(2)	107.9(2)	BLD (%)	1.003	1.479	1.634(4)	1.642(4)	1.64(3)	1.63(2)
Si2-O7	1.617(3)	1.623(3)	O5-Si2-O6	116.7(2)	113.2(2)	ELD (%)	2.572	2.181	1.625(3)	1.613(3)	1.61(2)	1.53(3)
< Si2-O >	1.622(8)	1.620(8)	O5-Si2-O7	113.9(2)	116.8(2)				1.618(7)	1.620(7)	1.63(6)	1.57(5)
			O6-Si2-O7	103.2(2)	102.5(2)	Объем	2.164	2.163				
Si(3A)- и Si(3B)-тетраэдры												
Si3-O2	1.642(4)	1.646(4)	O2-Si3-O7	107.2(2)	106.7(2)	TAV	5.981	9.692	1.637(3)	1.645(3)	1.59(3)	1.71(3)
Si3-O7	1.630(3)	1.625(3)	O2-Si3-O8	107.6(2)	109.5(2)	TQE	1.000	1.001	1.623(3)	1.621(3)	1.63(2)	1.73(2)
Si3-O8	1.591(3)	1.562(4)	O2-Si3-O9	107.8(2)	106.6(2)	BLD (%)	1.107	1.540	1.585(3)	1.580(3)	1.54(3)	1.58(3)
Si3-O9	1.646(4)	1.614(4)	O7-Si3-O8	113.6(2)	113.1(2)	ELD (%)	0.872	0.689	1.629(4)	1.625(4)	1.64(3)	1.64(4)
< Si3-O >	1.627(7)	1.612(8)	O7-Si3-O9	109.8(2)	107.3(2)				1.619(7)	1.618(7)	1.60(5)	1.66(5)
			O8-Si3-O9	110.6(2)	113.3(2)	Объем	2.212	2.148				
Si(4A)- и Si(4B)-тетраэдры												
Si4-O1	1.630(4)	1.634(4)	O1-Si4-O6	101.6(2)	101.8(2)	TAV	38.700	29.443	1.631(3)	1.638(3)	1.60(3)	1.66(3)
Si4-O6	1.629(3)	1.640(3)	O1-Si4-O9	108.5(2)	108.7(2)	TQE	1.034	1.006	1.639(4)	1.637(4)	1.69(3)	1.63(2)
Si4-O9	1.628(3)	1.617(3)	O1-Si4-O10	111.8(2)	113.3(2)	BLD (%)	0.928	1.219	1.624(4)	1.615(4)	1.61(3)	1.63(4)
Si4-O10	1.589(5)	1.578(4)	O6-Si4-O9	102.7(2)	104.0(2)	ELD (%)	2.571	0.123	1.585(3)	1.582(3)	1.54(3)	1.60(3)
< Si4-O >	1.619(8)	1.617(7)	O6-Si4-O10	117.2(2)	112.5(2)				1.620(7)	1.618(7)	1.61(6)	1.63(6)
			O9-Si4-O10	113.9(2)	115.3(2)	Объем	2.072	2.151				

Таблица 76. Избранные межатомные расстояния (Å), углы (°), объемы (Å³) и параметры искажения для кремнекислородных тетраэдров в структуре исследуемого агреллита АгрМ-3.

Si(1A)- и Si(1B)-тетраэдры								
	А	В		А	В		А	В
Si1-O1	1.644(3)	1.637(3)	O1-Si1-O2	105.4(2)	105.0(1)	TAV	13.627	15.043
Si1-O2	1.636(3)	1.635(3)	O1-Si1-O3	107.3(2)	107.8(2)	TQE	1.003	1.003
Si1-O3	1.639(4)	1.644(4)	O1-Si1-O4	112.5(2)	112.3(2)	BLD (%)	1.751	1.565
Si1-O4	1.564(3)	1.571(3)	O2-Si1-O3	105.5(2)	105.2(1)	ELD (%)	0.883	1.134
< Si1-O >	1.621(7)	1.622(7)	O2-Si1-O4	113.2(2)	113.8(1)			
			O3-Si1-O4	112.3(2)	112.2(2)	Объём	2.177	2.179
Si(2A)- и Si(2B)-тетраэдры								
Si2-O3	1.636(4)	1.641(4)	O3-Si2-O5	112.5(2)	111.8(2)	TAV	34.319	37.661
Si2-O5	1.583(3)	1.577(4)	O3-Si2-O6	101.4(1)	101.7(2)	TQE	1.008	1.008
Si2-O6	1.635(3)	1.644(3)	O3-Si2-O7	108.6(2)	108.2(2)	BLD (%)	1.165	1.358
Si2-O7	1.629(3)	1.620(2)	O5-Si2-O6	115.5(2)	114.8(2)	ELD (%)	2.370	2.270
< Si2-O >	1.621(7)	1.621(7)	O5-Si2-O7	114.3(2)	116.3(2)			
			O6-Si2-O7	103.4(2)	102.7(2)	Объём	2.159	2.158
Si(3A)- и Si(3B)-тетраэдры								
Si3-O2	1.642(3)	1.654(3)	O2-Si3-O7	107.8(2)	106.5(2)	TAV	5.536	9.173
Si3-O7	1.627(3)	1.618(3)	O2-Si3-O8	106.9(2)	109.1(1)	TQE	1.001	1.002
Si3-O8	1.583(3)	1.576(3)	O2-Si3-O9	108.1(2)	106.7(2)	BLD (%)	1.142	1.290
Si3-O9	1.628(4)	1.623(4)	O7-Si3-O8	112.7(2)	113.7(2)	ELD (%)	0.689	0.674
< Si3-O >	1.620(7)	1.618(7)	O7-Si3-O9	109.2(2)	108.0(2)			
			O8-Si3-O9	111.9(2)	112.5(2)	Объём	2.178	2.166
Si(4A)- и Si(4B)-тетраэдры								
Si4-O1	1.630(3)	1.634(3)	O1-Si4-O6	101.3(1)	102.2(2)	TAV	34.321	31.480
Si4-O6	1.635(3)	1.637(3)	O1-Si4-O9	108.5(2)	108.5(2)	TQE	1.008	1.007
Si4-O9	1.627(4)	1.622(4)	O1-Si4-O10	112.4(2)	112.2(2)	BLD (%)	0.895	1.205
Si4-O10	1.592(3)	1.579(3)	O6-Si4-O9	103.5(2)	103.2(2)	ELD (%)	2.440	2.184
< Si4-O >	1.621(7)	1.618(7)	O6-Si4-O10	115.5(2)	114.7(2)			
			O9-Si4-O10	114.3(2)	114.9(2)	Объём	2.160	2.151

Таблица 77. Избранные межатомные расстояния (Å) и углы (°), объемы (Å³) для полиэдров в структуре исследуемого агреллита АгрДП-2 в сравнении с литературными данными.

Данная работа				RE-агреллит Ghose and Wan, 1979		Sr-агреллит Рождественская и Никишова, 1998	
Ca(1A) полиэдр		Ca(2B) полиэдр		Ca(1A) полиэдр	Ca(2B) полиэдр	Ca(1A) полиэдр	Ca(2B) полиэдр
Ca(1A)–O(4A)	2.310(4)	Ca(2B)–O(4A)	2.339(4)	2.309(3)	2.337(4)	2.35(3)	2.33(3)
Ca(1A)–O(5A)	2.757(3)	Ca(2B)–O(10A)	2.726(3)	2.708(3)	2.720(3)	2.72(3)	2.82(3)
Ca(1A)–O(5B)	2.492(4)	Ca(2B)–O(5B)	2.584(4)	2.495(4)	2.562(3)	2.60(3)	2.48(3)
Ca(1A)–O(8A)	2.382(4)	Ca(2B)–O(8A)	2.428(4)	2.395(4)	2.430(4)	2.46(3)	2.43(3)
Ca(1A)–O(10B)	2.458(4)	Ca(2B)–O(10B)	2.552(4)	2.476(3)	2.532(4)	2.61(3)	2.45(3)
Ca(1A)–O(9A)	2.988(4)	Ca(2B)–O(7A)	3.112(4)	3.066(3)	3.107(4)		
Ca(1A)–F(A)	2.393(4)	Ca(2B)–F(A)	2.410(3)	2.400(4)	2.444(3)	2.43(3)	2.40(3)
Ca(1A)–F(B)	2.424(3)	Ca(2B)–F(B)	2.422(4)	2.409(3)	2.464(4)	2.43(2)	2.45(2)
<Ca–O>	2.534(9)		2.624(9)				
<Ca–F>	2.409(4)		2.416(4)				
<Ca–O,F>	2.526(9)		2.572(9)	2.53(1)	2.57(1)	2.51(8)	2.48(8)
Ca(2A) октаэдр		Ca(1B) октаэдр		Ca(2A) октаэдр	Ca(1B) октаэдр	Ca(2A) октаэдр	Ca(1B) октаэдр
Ca(2A)–O(4B)	2.329(4)	Ca(1B)–O(4B)	2.335(3)	2.346(3)	2.326(3)	2.38(3)	2.31(3)
Ca(2A)–O(5A)	2.355(4)	Ca(1B)–O(5A)	2.396(4)	2.408(3)	2.387(4)	2.36(3)	2.40(3)
Ca(2A)–O(8B)	2.342(4)	Ca(1B)–O(8B)	2.359(4)	2.350(4)	2.338(3)	2.39(3)	2.29(3)
Ca(2A)–O(10A)	2.357(4)	Ca(1B)–O(10A)	2.398(4)	2.393(4)	2.376(3)	2.34(3)	2.46(3)
Ca(2A)–O(10B)	2.405(3)	Ca(1B)–O(5B)	2.406(3)	2.407(3)	2.408(3)	2.43(3)*	2.41(2)**
Ca(2A)–F(B)	2.209(3)	Ca(1B)–F(A)	2.213(3)	2.192(3)	2.201(3)	2.21(2)	2.16(3)
<Ca–O>	2.358(8)		2.379(7)				
<Ca–O,F>	2.333(8)		2.351(8)	2.349(8)	2.339(8)	2.35(7)	2.34(7)
Na(A) полиэдр		Na(B) полиэдр		Na(A) полиэдр	Na(B) полиэдр	Na(A) полиэдр	Na(B) полиэдр
Na(A)–O(1A)	2.586(4)	Na(B)–O(1B)	2.557(5)	2.571(5)	2.578(5)	2.58(3)	2.61(3)
Na(A)–O(2A)	2.358(3)	Na(B)–O(2B)	2.263(3)	2.353(4)	2.270(4)	2.30(3)	2.33(3)
Na(A)–O(3A)	2.536(4)	Na(B)–O(3B)	2.585(5)	2.568(4)	2.564(4)	2.53(3)	2.60(3)
Na(A)–O(6A)	2.508(4)	Na(B)–O(6B)	2.411(4)	2.501(3)	2.408(4)	2.52(4)	2.41(3)
Na(A)–O(6A')	2.598(4)	Na(B)–O(6B')	2.593(4)	2.606(4)	2.597(4)	2.61(4)	2.53(3)
Na(A)–O(7A)	2.596(4)	Na(B)–O(7B)	3.018(5)	2.603(4)	3.011(4)	2.60(3)	2.85(4)
Na(A)–O(8A)	3.046(5)	Na(B)–O(8B)	2.870(5)	3.102(4)	2.897(4)		
Na(A)–O(9A)	3.151(5)	Na(B)–O(9B)	2.960(5)	3.102(4)	2.937(4)		
<Na–O>	2.672(9)		2.657(9)	2.68(1)	2.66(1)	2.52(8)	2.56(8)

* Ca(1B)–O(5B); **Ca(1B)–O(10B)

Таблица 78. Избранные межатомные расстояния (Å), углы (°), объемы (Å³) и параметры искажения для полиэдров в структуре исследуемого агреллита АгрМ-3.

Ca(1A) полиэдр		Ca(2B) полиэдр		Ca(1A)	Ca(2B)
Ca(1A)–O(4A)	2.316(4)	Ca(2B)–O(4A)	2.332(4)	<Ca–O>	2.584(9)
Ca(1A)–O(5A)	2.758(4)	Ca(2B)–O(10A)	2.738(3)	<Ca–F>	2.401(4)
Ca(1A)–O(5B)	2.522(4)	Ca(2B)–O(5B)	2.565(4)	<Ca–O,F>	2.538(9)
Ca(1A)–O(8A)	2.404(4)	Ca(2B)–O(8A)	2.428(4)		
Ca(1A)–O(9A)	3.010(3)	Ca(2B)–O(7A)	3.094(3)	BLD (%)	6.811
Ca(1A)–O(10B)	2.494(4)	Ca(2B)–O(10B)	2.533(4)	ELD (%)	9.611
Ca(1A)–F(A)	2.386(3)	Ca(2B)–F(A)	2.417(2)	Объём	25.825
Ca(1A)–F(B)	2.416(2)	Ca(2B)–F(B)	2.426(3)		26.810
Ca(2A) октаэдр		Ca(1B) октаэдр		Ca(2A)	Ca(1B)
Ca(2A)–O(4B)	2.346(3)	Ca(1B)–O(4B)	2.333(4)	<Ca–O>	2.374(7)
Ca(2A)–O(5A)	2.388(4)	Ca(1B)–O(5A)	2.378(4)	<Ca–O,F>	2.347(8)
Ca(2A)–O(8B)	2.350(4)	Ca(1B)–O(8B)	2.345(3)		
Ca(2A)–O(10A)	2.382(4)	Ca(1B)–O(10A)	2.375(4)	OAV	28.501
Ca(2A)–O(10B)	2.402(3)	Ca(1B)–O(5B)	2.404(3)	OQE	1.008
Ca(2A)–F(B)	2.211(2)	Ca(1B)–F(A)	2.216(2)	BLD (%)	1.932
				ELD (%)	3.295
				Объём	17.033
					16.840
Na(A) полиэдр		Na(B) полиэдр		Na(A)	Na(B)
Na(A)–O(1A)	2.571(4)	Na(B)–O(1B)	2.582(4)	<Na–O>	2.677(9)
Na(A)–O(2A)	2.355(3)	Na(B)–O(2B)	2.267(3)		
Na(A)–O(3A)	2.560(4)	Na(B)–O(3B)	2.556(4)	BLD (%)	8.062
Na(A)–O(6A)	2.510(3)	Na(B)–O(6B)	2.413(3)	ELD (%)	14.518
Na(A)–O(6A')	2.605(3)	Na(B)–O(6B')	2.588(3)	Объём	27.755
Na(A)–O(7A)	3.067(4)	Na(B)–O(7B)	2.891(4)		27.351
Na(A)–O(8A)	2.597(3)	Na(B)–O(8B)	2.955(3)		
Na(A)–O(9A)	3.150(4)	Na(B)–O(9B)	3.001(4)		

Таблица 79. Сумма валентных усилий (BVS) и координационные числа (КЧ) структурных позиций катионов и анионов в агреллите АгрМ-3.

Позиция	BVS	Позиция	BVS	КЧ	Позиция	BVS	КЧ
Ca(1A)	1.759	O(1A)	2.059	3	O(6A)	2.203	4
Ca(1B)	1.991	O(1B)	2.063	3	O(6B)	2.216	4
Ca(2A)	1.969	O(2A)	2.133	3	O(7A)	2.072	4
Ca(2B)	1.637	O(2B)	2.154	3	O(7B)	2.127	3
Na(A)	0.905	O(3A)	2.060	3	O(8A)	1.805	4
Na(B)	0.959	O(3B)	2.036	3	O(8B)	1.863	4
Si(1A)	4.049	O(4A)	1.889	3	O(9A)	2.080	4
Si(1B)	4.035	O(4B)	1.841	3	O(9B)	2.053	3
Si(2A)	4.040	O(5A)	1.860	4	O(10A)	1.848	4
Si(2B)	4.088	O(5B)	1.831	4	O(10B)	1.875	4
Si(3A)	4.048				F(A)	0.805	3
Si(3B)	4.076				F(B)	0.787	3
Si(4A)	4.035						
Si(4B)	4.069						

КЧ для Ca(1A), Ca(2B), Na(A) и Na(B) = 8, для Ca(1B) и Ca(2A) = 6, КЧ для Si = 4.

Таблица 80. Положение инфракрасных полос и их предполагаемое соотношение с колебаниями в тинаксите и токкоите.

Длина волны (см ⁻¹)		Соотнесение
Тинаксит	Токкоит	
	485	Деформационные Si–O–Si и валентные Ca–O моды
510	518	
527 538		
	546	Деформационные O–Si–O
634	641	
	653 682	
702	727 777	Колебания тетраэдрических колец
893	905	
	923	
937		Валентные колебания апикальных Si–O связей
956	966	
	994	Валентные Si–O–Ti
1025		Валентные колебания Si–O–Si элементов каркаса
	1044	
1067 1077		Валентные Si–O–Ti
	1097 1108	Валентные колебания Si–O–Si элементов каркаса
3320 w		Адсорбированная H ₂ O
3366 s	3366 w	ОН ⁻
3470 m	3470 s	ОН ⁻
	3540 w	Адсорбированная H ₂ O

Таблица 81. Координаты атомов, заселенности, эквивалентные параметры атомных смещений (\AA^2) исследуемых образцов тинаксита и токкоита и.

Tin-2	Атом	x/a	y/b	z/c	Зас-ть.	УэКВ	Tok-3	Атом	x/a	y/b	z/c	Зас-ть.	УэКВ
K10	K ⁺	0.6599(3)	0.9010(2)	0.7668(4)	0.586(7)	0.0307	K10	K ⁺	0.3129(3)	0.1173(4)	0.2129(7)	0.7158(5)	0.0429
K11	K ⁺	0.6587(5)	0.8883(3)	0.8039(5)	0.274(6)	0.0307	K11	K ⁺	0.350(2)	0.086(1)	0.218(3)	0.1167(5)	0.0429
K12	K ⁺	0.6369(6)	0.9117(5)	0.772(1)	0.158(7)	0.0307	K12	K ⁺	0.333(2)	0.117(2)	0.177(4)	0.1556(5)	0.0429
K2	K ⁺	0.55229(2)	0.64966(2)	0.27129(3)	1.005(1)	0.0173	K2	K ⁺	0.4419(1)	0.35641(9)	0.7322(2)	0.9886(5)	0.0212
M1	Ti ⁴⁺	0.0124(1)	0.90029(8)	0.8971(1)	0.901(6)	0.0070	M1	Ca ²⁺	0.0266(1)	-0.1193(1)	-0.1150(2)	0.9014(5)	0.0114
	Fe ²⁺	0.0170(8)	0.8906(6)	0.895(1)	0.099(5)	0.0071		Ti4+	0.013(1)	-0.097(1)	-0.099(2)	0.1079(5)	0.0114
M2	Na ⁺	0.02214(4)	0.88965(3)	0.38894(6)	0.988(8)	0.0144	M2	Ca ²⁺	0.0075(1)	-0.11895(8)	0.3738(1)	0.9541(5)	0.0143
	Ca ²⁺	0.02214(4)	0.88965(3)	0.38894(6)	0.018(5)	0.0144							
M3	Ca ²⁺	0.12073(2)	0.59298(1)	0.91121(2)	1.016(1)	0.0085	M3	Ca ²⁺	0.12109(8)	0.58768(7)	-0.0919(1)	1.0115(5)	0.0101
M4	Ca ²⁺	0.12366(1)	0.57955(1)	0.40891(2)	1.087(1)	0.0091	M4	Ca ²⁺	0.12399(8)	0.58263(7)	0.4048(1)	1.0061(5)	0.0097
Si1	Si ⁴⁺ , Si	0.12991(2)	0.30883(2)	0.87377(3)	1.000(7)	0.0060	Si1	Si ⁴⁺ , Si	0.1351(1)	0.31294(9)	-0.1214(2)	1.0000(4)	0.0088
Si2	Si ⁴⁺ , Si	0.12868(2)	0.30118(2)	0.42593(3)	1.000(7)	0.0062	Si2	Si ⁴⁺ , Si	0.1314(1)	0.31084(9)	0.4340(2)	1.0000(4)	0.0091
Si3	Si ⁴⁺ , Si	0.31573(2)	0.41674(2)	0.19878(3)	1.000(7)	0.0064	Si3	Si ⁴⁺ , Si	0.3171(1)	0.42088(9)	0.2021(2)	1.0000(4)	0.0090
Si4	Si ⁴⁺ , Si	0.68278(2)	0.18208(2)	-0.00302(3)	1.000(7)	0.0073	Si4	Si ⁴⁺ , Si	0.3242(1)	-0.1894(1)	-0.0094(2)	1.0000(4)	0.0105
Si5	Si ⁴⁺ , Si	0.68939(2)	0.18876(2)	0.56938(3)	1.000(7)	0.0083	Si5	Si ⁴⁺ , Si	0.3194(1)	0.8085(1)	0.4181(2)	1.0000(4)	0.0103
Si6	Si ⁴⁺ , Si	0.60294(2)	0.35182(2)	0.26875(3)	1.000(7)	0.0069	Si6	Si ⁴⁺ , Si	0.4007(1)	0.6483(1)	0.7253(2)	1.0000(4)	0.0089
Si7	Si ⁴⁺ , Si	0.72341(2)	0.01061(2)	0.28078(3)	1.000(7)	0.0078	Si7	Si ⁴⁺ , Si	0.2861(1)	-0.0168(1)	0.6959(2)	1.0000(4)	0.0123
O1	O ²⁻ , O	0.27485(6)	0.34540(6)	0.99759(9)	1.000(7)	0.0113	O1	O ²⁻ , O	0.2772(3)	0.3499(3)	0.0058(4)	1.0000(4)	0.0150
O2	O ²⁻ , O	0.07999(7)	0.19362(5)	0.9477(1)	1.000(7)	0.0126	O2	O ²⁻ , O	0.0907(3)	0.1942(3)	-0.0673(5)	1.0000(4)	0.0188
O3	O ²⁻ , O	0.03294(6)	0.40684(5)	0.87291(9)	1.000(7)	0.0104	O3	O ²⁻ , O	0.0333(3)	0.4045(3)	0.8849(4)	1.0000(4)	0.0111
O4	O ²⁻ , O	0.16454(6)	0.28359(5)	0.65875(8)	1.000(7)	0.0104	O4	O ²⁻ , O	0.1686(4)	0.3030(3)	0.6649(4)	1.0000(4)	0.0239
O5	O ²⁻ , O	0.08099(7)	0.18246(5)	0.33452(9)	1.000(7)	0.0126	O5	O ²⁻ , O	0.0818(3)	0.1935(3)	0.3610(5)	1.0000(4)	0.0180
O6	O ²⁻ , O	0.03075(6)	0.39860(5)	0.38075(9)	1.000(7)	0.0105	O6	O ²⁻ , O	0.0307(3)	0.4032(3)	0.3798(4)	1.0000(4)	0.0118
O7	O ²⁻ , O	0.27257(6)	0.33906(6)	0.36861(9)	1.000(7)	0.0117	O7	O ²⁻ , O	0.2727(3)	0.3459(3)	0.3709(5)	1.0000(4)	0.0173
O8	O ²⁻ , O	0.25725(6)	0.53443(5)	0.19137(9)	1.000(7)	0.0108	O8	O ²⁻ , O	0.2600(3)	0.5358(3)	0.1897(4)	1.0000(4)	0.0115
O9	O ²⁻ , O	0.47528(6)	0.42661(5)	0.23995(9)	1.000(7)	0.0092	O9	O ²⁻ , O	0.4762(3)	0.4291(2)	0.2460(4)	1.0000(4)	0.0113
O10	O ²⁻ , O	0.59347(7)	0.27685(6)	0.07089(9)	1.000(7)	0.0138	O10	O ²⁻ , O	0.4205(3)	0.7265(3)	0.9145(4)	1.0000(4)	0.0162
O11	O ²⁻ , O	0.64259(6)	0.06529(6)	0.08958(9)	1.000(7)	0.0124	O11	O ²⁻ , O	0.3506(3)	-0.0715(3)	-0.1031(4)	1.0000(4)	0.0161
O12	O ²⁻ , O	0.83449(6)	0.21403(5)	0.05919(9)	1.000(7)	0.0098	O12	O ²⁻ , O	0.1771(3)	0.7701(3)	-0.0625(5)	1.0000(4)	0.0164
O13	O ²⁻ , O	0.63080(6)	0.17044(6)	0.76838(8)	1.000(7)	0.0112	O13	O ²⁻ , O	0.3801(3)	0.8241(3)	0.2196(4)	1.0000(4)	0.0142
O14	O ²⁻ , O	0.83163(7)	0.24170(6)	0.5927(1)	1.000(7)	0.0138	O14	O ²⁻ , O	0.1731(3)	0.7645(3)	0.3937(4)	1.0000(4)	0.0137
O15	O ²⁻ , O	0.67359(7)	0.06544(6)	0.4673(1)	1.000(7)	0.0145	O15	O ²⁻ , O	0.3434(3)	-0.0738(3)	0.5222(4)	1.0000(4)	0.0173
O16	O ²⁻ , O	0.58234(6)	0.26566(6)	0.43996(9)	1.000(7)	0.0117	O16	O ²⁻ , O	0.4188(3)	0.7269(3)	0.5449(4)	1.0000(4)	0.0159
O17	O ²⁻ , O	0.73250(6)	0.42798(5)	0.30877(9)	1.000(7)	0.0111	O17	O ²⁻ , O	0.2684(3)	0.5782(3)	0.6928(4)	1.0000(4)	0.0122
O18	O ²⁻ , O	0.67011(7)	0.88229(6)	0.2737(1)	1.000(7)	0.0185	O18	O ²⁻ , O	0.3444(4)	0.1073(3)	0.7056(6)	1.0000(4)	0.0220
O19	O ²⁻ , O	0.87789(6)	0.02682(5)	0.28907(9)	1.000(7)	0.0097	O19	O ²⁻ , O	0.1313(3)	-0.0250(3)	0.662(5)	1.0000(4)	0.0205
O20	O ²⁻	0.90056(6)	0.01208(5)	0.88079(8)	1.000	0.0084	O20	O ²⁻ , O	0.0998(3)	0.9826(3)	0.1476(5)	1.0000(4)	0.0199
H	H	0.72961(7)	-0.16150(6)	0.3134(1)	1.000	0.0185							

Таблица 82. Выборочные геометрические параметры (межатомные расстояния, Å) структуры исследуемых тинаксита и токкоита в сравнении с литературными данными.

	Тинаксит			Токкоит	
	Tin-2	Bissert, 1980	Рожд. и др., 1991	Tok-3	Rozhd. et al., 1989
Si1-O1	1.650(1)	1.652(3)	1.646(4)	1.645(3)	1.645
Si1-O2	1.591(1)	1.596(3)	1.589(4)	1.596(3)	1.600
Si1-O3	1.596(1)	1.591(3)	1.635(3)	1.605(3)	1.610
Si1-O4	1.642(1)	1.646(3)	1.590(3)	1.623(3)	1.609
<Si1-O>	1.620(2)	1.621(6)	1.615(7)	1.617(6)	1.616
Si2-O4	1.639(1)	1.640(3)	1.639(3)	1.628(3)	1.649
Si2-O5	1.593(1)	1.595(3)	1.589(4)	1.588(3)	1.582
Si2-O6	1.601(1)	1.599(3)	1.600(3)	1.603(3)	1.604
Si2-O7	1.653(1)	1.657(3)	1.653(4)	1.648(3)	1.635
<Si2-O>	1.622(2)	1.623(6)	1.620(7)	1.617(6)	1.618
Si3-O1	1.633(1)	1.635(3)	1.633(3)	1.637(3)	1.645
Si3-O7	1.638(1)	1.639(3)	1.639(3)	1.635(3)	1.619
Si3-O8	1.580(1)	1.578(3)	1.620(3)	1.579(3)	1.570
Si3-O9	1.631(1)	1.635(3)	1.575(3)	1.633(3)	1.634
<Si3-O>	1.621(2)	1.622(6)	1.624(3)	1.621(6)	1.617
Si4-O10	1.641(1)	1.644(3)	1.640(4)	1.642(3)	1.625
Si4-O11	1.633(1)	1.635(3)	1.636(4)	1.645(3)	1.653
Si4-O12	1.588(1)	1.593(3)	1.591(4)	1.573(3)	1.574
Si4-O13	1.621(1)	1.620(3)	1.618(3)	1.641(3)	1.639
<Si4-O>	1.621(2)	1.623(6)	1.621(8)	1.625(6)	1.623
Si5-O13	1.629(1)	1.622(6)	1.624(6)	1.649(3)	1.654
Si5-O14	1.565(1)	1.566(3)	1.560(4)	1.576(3)	1.518
Si5-O15	1.641(1)	1.645(3)	1.640(4)	1.636(4)	1.616
Si5-O16	1.652(1)	1.654(3)	1.650(4)	1.648(3)	1.650
<Si5-O>	1.622(2)	1.622(6)	1.618(7)	1.627(7)	1.625
Si6-O9	1.628(1)	1.627(3)	1.625(3)	1.632(3)	1.625
Si6-O10	1.642(1)	1.640(3)	1.636(3)	1.643(3)	1.645
Si6-O16	1.644(1)	1.643(3)	1.639(3)	1.644(3)	1.650
Si6-O17	1.579(1)	1.579(3)	1.566(4)	1.579(3)	1.575
<Si6-O>	1.623(2)	1.622(6)	1.616(7)	1.625(6)	1.624
Si7-O11	1.639(1)	1.641(3)	1.632(4)	1.638(3)	1.629
Si7-O15	1.633(1)	1.631(3)	1.628(4)	1.640(3)	1.654
Si7-O19	1.598(1)	1.596(3)	1.588(4)	1.589(4)	1.573
Si7-O18	1.625(1)	1.620(3)	1.621(4)	1.634(4)	1.645
<Si7-O>	1.624(2)	1.622(6)	1.617(8)	1.625(7)	1.625
M1 ₍₁₎ -O2	1.934(1)	1.915(4)	1.913(4)	2.113(4)	2.128
M1 ₍₁₎ -O5	2.021(1)	1.987(3)	1.987(3)	2.105(4)	2.135
M1 ₍₁₎ -O12	2.173(2)	2.138(3)	2.126(3)	2.130(4)	2.178
M1 ₍₁₎ -O19	2.079(1)	2.058(3)	2.065(3)	2.352(4)	2.364
M1 ₍₁₎ -O20	1.828(2)	1.837(3)	1.835(3)	2.198(4)	2.187
M1 ₍₁₎ -O20	1.955(1)	1.959(3)	1.952(3)	2.263(4)	2.262
<M1 ₍₁₎ -O>	1.998(3)	1.982(8)	1.979(8)	2.19(1)	2.209

	Тинаксит			Токкоит	
	Tin-2	Bissert, 1980	Рожд. и др., 1991	Ток-3	Rozhd. et al., 1989
M1 ₍₂₎ -O2	1.934(4)			2.08(1)	
M1 ₍₂₎ -O5	1.901(4)			2.28(1)	
M1 ₍₂₎ -O12	1.957(4)			2.43(1)	
M1 ₍₂₎ -O19	2.062(4)			2.41(1)	
M1 ₍₂₎ -O20	2.067(4)			1.89(1)	
M1 ₍₂₎ -O20	2.108(4)			2.06(1)	
<M1 ₍₂₎ -O>	2.01(1)			2.19(2)	
M2-O2	2.577(1)	2.613(4)	2.601(4)	2.418(4)	2.429
M2-O4	2.759(1)	2.766(4)		2.851(4)	2.903
M2-O5	2.514(1)	2.523(4)	2.520(4)	2.406(4)	2.395
M2-O14	2.248(1)	2.243(4)	2.242(4)	2.301(3)	2.293
M2-O20	2.463(1)	2.486(4)	2.464(4)	2.348(3)	2.330
M2-O19	2.331(1)	2.335(4)	2.333(4)	2.352(4)	2.361
M2-O19	2.532(1)	2.522(4)	2.519(4)	2.494(4)	2.469
<M2-O>	2.489(2)	2.50(1)	2.45(1)	2.45(1)	2.454
M3-O3	2.372(1)	2.384(4)	2.372(3)	2.363(3)	2.365
M3-O3	2.398(1)	2.396(4)	2.396(3)	2.416(3)	2.405
M3-O6	2.385(1)	2.387(4)	2.372(3)	2.375(3)	2.380
M3-O8	2.376(1)	2.378(4)	2.371(3)	2.376(3)	2.370
M3-O12	2.368(1)	2.365(4)	2.372(3)	2.324(4)	2.320
M3-O17	2.357(1)	2.361(4)	2.360(3)	2.352(3)	2.356
<M3-O>	2.376(2)	2.38(1)	2.374(7)	2.368(8)	2.366
M4-O3	2.379(1)	2.376(4)	2.383(3)	2.419(3)	2.435
M4-O6	2.360(1)	2.359(4)	2.368(3)	2.391(3)	2.394
M4-O6	2.379(1)	2.380(4)	2.376(3)	2.417(3)	2.414
M4-O8	2.314(1)	2.316(4)	2.313(3)	2.348(3)	2.360
M4-O14	2.217(1)	2.207(4)	2.214(4)	2.308(3)	2.318
M4-O17	2.302(1)	2.299(4)	2.304(3)	2.332(3)	2.350
<M4-O>	2.325(2)	2.32(1)	2.326(8)	2.369(7)	2.379
K10-O1	3.489(4)	–	3.432(4)	3.266(6)	–
K10-O2	3.358(4)	3.343(4)	3.334(4)	2.988(6)	2.999
K10-O5	3.130(7)	3.156(4)	3.146(4)	2.986(4)	3.077
K10-O7	3.229(5)	3.219(4)	3.215(4)	3.144(6)	3.200
K10-O11	3.036(6)	2.989(4)	2.978(4)	3.344(6)	3.289
K10-O11	3.475(7)	–	–	–	–
K10-O13	3.312(4)	3.325(4)	3.321(4)	–	3.742
K10-O15	2.958(4)	3.020(4)	3.019(4)	3.235(6)	3.247
K10-O16	3.293(3)	3.270(4)	3.267(4)	–	–
K10-O18	3.508(6)	3.490(4)	3.483(4)	–	–
K10-O20	2.781(4)	2.808(4)	2.808(4)	2.693(5)	2.741
<K10-O>	3.23(2)	3.21(1)	3.221	3.09(1)	3.185
K11-O1	3.203(9)			–	
K11-O2	3.12(1)			3.43(2)	
K11-O5	3.11(1)			3.46(2)	
K11-O7	3.14(1)			–	
K11-O10	3.471(8)			3.51(2)	
K11-O11	3.47(1)			3.38(2)	
K11-O11	2.99(1)			3.02(2)	
K11-O13	–			3.30(2)	

	Тинаксит			Токкоит	
	Tin-2	Bissert, 1980	Рожд. и др., 1991	Ток-3	Rozhd. et al., 1989
K11-O15	3.268(5)			3.43(2)	
K11-O15	–			2.95(2)	
K11-O16	3.333(7)			3.50(2)	
K11-O18	3.306(6)			3.49(2)	
K11-O20	2.789(8)			2.81(2)	
<K11-O>	3.20(3)			3.51(2)	
K12-O1	–			3.19(3)	
K12-O2	–			3.02(3)	
K12-O5	3.43(2)			3.30(2)	
K12-O7	3.48(2)			3.31(3)	
K12-O10	3.57(2)			3.29(2)	
K12-O11	2.88(2)			3.12(3)	
K12-O11	3.22(2)			–	
K12-O13	3.10(2)			–	
K12-O15	3.37(2)			–	
K12-O15	2.87(3)			3.41(3)	
K12-O16	3.25(1)			–	
K12-O18	3.57(3)			3.38(2)	
K12-O20	2.92(1)			2.87(2)	
<K12-O>	3.24(7)			3.21(8)	
K2-O1	2.809(1)	2.812(4)	2.807(3)	2.803(3)	2.802
K2-O4	2.966(1)	2.980(4)	2.977(4)	2.852(4)	2.822
K2-O7	2.874(1)	2.878(4)	2.873(3)	2.861(3)	2.857
K2-O8	3.263(1)	3.259(4)	3.260(4)	3.281(3)	2.280
K2-O9	2.790(1)	2.792(4)	2.805(3)	2.766(3)	2.794
K2-O10	2.827(1)	2.819(4)	2.817(3)	2.895(3)	2.908
K2-O13	2.962(1)	2.960(4)	2.957(4)	2.977(3)	2.965
K2-O16	2.856(1)	2.864(4)	2.867(3)	2.865(3)	2.852
K2-O17	3.346(1)	3.344(4)	3.336(4)	3.371(3)	3.365
K2-O18	3.040(1)	3.036(4)	3.025(4)	3.219(4)	2.236
<K2-O>	2.973(3)	2.97(1)	2.977	2.99(1)	2.988

Таблица 83. Параметры элементарной ячейки и коэффициенты тензора теплового расширения (α_{ij}) исследуемого согдианита в зависимости от температуры.

Для гексагональной сингонии: $\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{21} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = \alpha_{32} = 0$; $\alpha_{11} = \alpha_{22}$; $\alpha a = \alpha_{11}$, $\alpha b = \alpha_{22}$, $\alpha c = \alpha_{33}$.

T / °C	a / Å	c / Å	V / Å ³	Rwp / %	α_{11}	α_{33}	T / °C	a / Å	c / Å	V / Å ³	Rwp / %
<i>Нагревание</i>							<i>Охлаждение</i>				
30	10.144(7)	14.339(9)	1277.8(8)	6.8	1.31×10^{-5}	7.32×10^{-6}	700	10.144(9)	14.490(11)	1291.2(12)	7.8
50	10.149(8)	14.350(9)	1282.3(9)	7.2	6.04×10^{-6}	1.10×10^{-5}	600	10.137(9)	14.480(9)	1288.7(10)	7.6
100	10.153(7)	14.370(11)	1284.6(12)	7.6	-3.32×10^{-6}	1.43×10^{-5}	500	10.133(9)	14.477(10)	1287.2(11)	7.7
150	10.148(8)	14.357(11)	1283.4(12)	7.7	-4.32×10^{-6}	1.23×10^{-5}	400	10.142(9)	14.435(11)	1285.8(11)	7.6
200	10.139(8)	14.370(11)	1281.1(12)	7.0	-8.02×10^{-7}	7.53×10^{-6}	300	10.135(9)	14.412(12)	1282.0(12)	7.7
250	10.142(8)	14.372(9)	1281.0(9)	7.2	4.21×10^{-6}	2.40×10^{-6}	200	10.136(9)	14.399(10)	1281.1(11)	7.3
300	10.151(8)	14.380(9)	1284.9(9)	6.7	8.43×10^{-6}	-1.45×10^{-6}	100	10.141(9)	14.394(9)	1282.1(10)	7.0
350	10.155(8)	14.386(9)	1287.4(9)	6.4	1.04×10^{-5}	-2.88×10^{-6}	30	10.138(9)	14.387(9)	1280.5(9)	6.9
400	10.163(9)	14.374(9)	1288.3(9)	6.9	9.32×10^{-6}	-1.32×10^{-6}					
450	10.165(9)	14.371(8)	1285.9(9)	6.2	5.35×10^{-6}	3.25×10^{-6}					
500	10.164(8)	14.377(9)	1286.2(9)	6.2	-7.05×10^{-7}	1.03×10^{-5}					
550	10.155(9)	14.390(8)	1282.5(9)	6.4	-7.23×10^{-6}	1.87×10^{-5}					
600	10.156(9)	14.411(8)	1284.0(9)	6.4	-1.18×10^{-5}	2.67×10^{-5}					
650	10.153(9)	14.412(9)	1282.8(9)	6.5	-1.14×10^{-5}	3.23×10^{-5}					
700	10.151(9)	14.468(9)	1286.8(9)	6.3	-1.82×10^{-6}	3.25×10^{-5}					
750	10.149(9)	14.467(9)	1290.5(9)	6.6	2.15×10^{-5}	2.42×10^{-5}					

Таблица 84. Параметры элементарной ячейки и коэффициенты тензора теплового расширения (α_{ij}) исследуемого стиллуэллита-(Ce) в зависимости от T (при нагревании).

Для тригональной кристаллографической системы $\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{21} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = \alpha_{32} = 0$; $\alpha_{11} = \alpha_{22}$; $aa = \alpha_{11}$, $ab = \alpha_{11}$, $ac = \alpha_{33}$.

T / °C	a / Å	c / Å	V / Å ³	Rwp / %	α_{11}	α_{33}
30	6.847(4)	6.704(3)	272.2(1)	4.3	-2.698×10^{-6}	2.042×10^{-5}
50	6.847(4)	6.708(4)	272.3(1)	4.0	-2.166×10^{-6}	1.655×10^{-5}
100	6.846(4)	6.710(4)	272.3(1)	4.3	-1.038×10^{-6}	1.084×10^{-5}
150	6.846(5)	6.714(4)	272.5(1)	4.2	-2.169×10^{-7}	9.366×10^{-6}
200	6.847(5)	6.718(5)	272.8(2)	4.3	2.834×10^{-7}	1.060×10^{-5}
250	6.846(5)	6.725(6)	273.0(2)	4.5	4.537×10^{-7}	1.325×10^{-5}
300	6.844(5)	6.727(5)	272.8(2)	4.2	2.916×10^{-7}	1.623×10^{-5}
350	6.847(6)	6.730(5)	273.2(2)	4.4	-1.991×10^{-7}	1.874×10^{-5}
400	6.850(6)	6.735(6)	273.6(2)	4.3	-1.008×10^{-6}	2.019×10^{-5}
450	6.843(6)	6.751(6)	273.8(2)	4.4	-2.119×10^{-6}	2.024×10^{-5}
500	6.844(6)	6.755(5)	274.0(2)	4.6	-3.508×10^{-6}	1.877×10^{-5}
550	6.843(5)	6.757(5)	274.0(2)	4.4	-5.148×10^{-6}	1.593×10^{-5}
600	6.842(6)	6.763(6)	274.2(2)	4.9	-7.004×10^{-6}	1.207×10^{-5}
650	6.839(6)	6.765(6)	274.0(2)	4.7	-9.033×10^{-6}	7.789×10^{-6}
700	6.834(5)	6.771(6)	273.9(2)	4.2	-1.119×10^{-5}	3.913×10^{-6}
750	6.831(6)	6.769(5)	273.5(2)	4.4	-1.342×10^{-5}	1.502×10^{-6}

Таблица 85. Параметры элементарной ячейки исследуемого стиллуэллита-(Ce) в зависимости от T (при охлаждении).

T / °C	a / Å	c / Å	V / Å ³	Rwp / %
750	6.831(6)	6.769(5)	273.5(2)	4.4
700	6.829(6)	6.764(5)	273.2(2)	5.1
650	6.826(6)	6.764(5)	272.9(2)	5.4
600	6.825(6)	6.759(5)	272.6(2)	5.6
550	6.820(6)	6.756(5)	272.2(2)	5.9
500	6.817(6)	6.755(5)	271.8(2)	5.4
450	6.815(6)	6.750(5)	271.5(2)	4.8
400	6.820(5)	6.741(6)	271.5(2)	4.7
350	6.823(5)	6.733(6)	271.5(2)	4.8
300	6.821(6)	6.727(5)	271.1(2)	4.9
250	6.822(5)	6.720(5)	270.8(2)	5.0
200	6.824(5)	6.715(5)	270.8(2)	5.1
150	6.824(5)	6.707(6)	270.4(2)	5.1
100	6.826(5)	6.702(5)	270.4(2)	5.6
50	6.825(5)	6.690(5)	269.9(2)	5.3
30	6.827(5)	6.686(4)	269.8(2)	4.9

Таблица 86. Параметры элементарной ячейки изученного ридмерджнерита в зависимости от

Т.

$T / ^\circ\text{C}$	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	$V / \text{Å}^3$	$R_{wp} / \%$
30	7.836(2)	12.368(2)	6.808(3)	93.35(1)	116.36(1)	92.03(1)	588.82(8)	3.9
50	7.838(2)	12.366(2)	6.809(3)	93.34(1)	116.36(1)	92.00(1)	588.92(8)	3.8
100	7.844(2)	12.368(2)	6.809(2)	93.29(1)	116.36(1)	91.99(1)	589.56(8)	3.9
150	7.846(2)	12.371(2)	6.807(3)	93.32(1)	116.33(1)	91.97(1)	589.90(8)	3.9
200	7.856(3)	12.379(2)	6.808(3)	93.30(1)	116.33(1)	91.98(1)	591.08(8)	4.2
250	7.861(2)	12.377(2)	6.806(4)	93.24(1)	116.26(1)	92.01(1)	591.62(8)	4.1
300	7.868(2)	12.383(3)	6.806(4)	93.22(1)	116.29(1)	91.95(1)	592.30(9)	4.2
350	7.873(2)	12.389(3)	6.809(4)	93.22(1)	116.28(1)	91.93(1)	593.29(9)	4.3
400	7.876(3)	12.394(3)	6.810(3)	93.22(1)	116.26(1)	91.89(1)	594.08(9)	4.2
450	7.879(3)	12.399(3)	6.811(4)	93.21(1)	116.24(1)	91.85(1)	594.63(9)	4.2
500	7.883(3)	12.402(3)	6.810(4)	93.19(1)	116.21(1)	91.85(1)	595.19(9)	4.1
550	7.892(3)	12.402(3)	6.810(4)	93.20(1)	116.18(1)	91.81(1)	595.98(9)	4.1
600	7.897(3)	12.407(3)	6.812(4)	93.19(1)	116.17(1)	91.80(1)	596.97(9)	4.0
650	7.900(3)	12.411(3)	6.815(4)	93.12(1)	116.16(1)	91.79(1)	597.75(9)	4.1
700	7.911(3)	12.414(3)	6.813(4)	93.13(1)	116.14(1)	91.71(1)	598.73(9)	4.2
750	7.916(3)	12.418(3)	6.813(4)	93.09(1)	116.10(1)	91.71(1)	599.44(9)	4.3
700	7.921(3)	12.414(3)	6.809(4)	93.10(1)	116.13(1)	91.75(1)	599.12(9)	4.3
650	7.917(3)	12.411(3)	6.811(4)	93.07(1)	116.22(1)	91.82(1)	598.41(9)	4.2
600	7.912(3)	12.408(3)	6.810(4)	93.11(1)	116.23(1)	91.81(1)	597.67(9)	4.2
550	7.907(3)	12.402(3)	6.806(4)	93.13(1)	116.22(1)	91.81(1)	596.75(9)	4.1
500	7.897(3)	12.397(3)	6.808(3)	93.15(1)	116.25(1)	91.85(1)	595.62(9)	4.1
450	7.890(3)	12.394(3)	6.808(4)	93.15(1)	116.24(1)	91.90(1)	594.93(9)	4.1
400	7.887(3)	12.388(3)	6.810(3)	93.13(1)	116.30(1)	91.94(1)	594.35(9)	4.1
350	7.878(3)	12.389(3)	6.810(3)	93.21(1)	116.31(1)	91.91(1)	593.62(9)	4.1
300	7.871(3)	12.358(3)	6.807(3)	93.19(1)	116.30(1)	91.98(1)	592.62(9)	4.0
250	7.866(3)	12.383(3)	6.806(3)	93.21(1)	116.33(1)	91.99(1)	591.94(9)	4.1
200	7.861(3)	12.378(3)	6.804(3)	93.28(1)	116.32(1)	91.97(1)	591.11(9)	4.0
150	7.858(3)	12.375(3)	6.804(3)	93.26(1)	116.34(1)	92.00(1)	590.63(9)	4.0
100	7.852(3)	12.372(3)	6.804(3)	93.27(1)	116.36(1)	92.02(1)	589.88(9)	4.0
50	7.843(3)	12.369(3)	6.803(3)	93.31(1)	116.37(1)	92.00(1)	588.88(9)	4.0
30	7.842(3)	12.369(3)	6.803(3)	93.33(1)	116.39(1)	92.00(1)	588.79(9)	4.0

Таблица 87. Коэффициенты тензора теплового расширения (α_{ij}) исследуемого ридмерджнерита в зависимости от T.

T / °C	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_{12}	α_{13}	α_{23}	EV1	EV2	EV3	EV1<e1	EV1<e2	EV1<e3	EV2<e1	EV2<e2	EV2<e3
30	4.91×10^{-6}	9.32×10^{-7}	1.37×10^{-7}	1.07×10^{-5}	5.07×10^{-7}	5.70×10^{-7}	1.38×10^{-5}	-7.92×10^{-6}	9.68×10^{-8}	39.84	129.68	92.95	50.34	39.69	91.39
50	9.67×10^{-6}	2.05×10^{-6}	-5.95×10^{-7}	8.11×10^{-6}	-3.48×10^{-7}	1.86×10^{-6}	1.49×10^{-5}	-4.01×10^{-6}	2.84×10^{-7}	32.76	117.46	106.44	57.38	40.66	68.53
100	1.72×10^{-5}	4.49×10^{-6}	-1.52×10^{-6}	4.25×10^{-6}	-1.57×10^{-6}	3.77×10^{-6}	1.85×10^{-5}	5.54×10^{-6}	-3.86×10^{-6}	16.62	103.72	80.79	73.43	33.50	118.20
150	2.00×10^{-5}	6.39×10^{-6}	-1.47×10^{-6}	3.04×10^{-6}	-1.82×10^{-6}	4.28×10^{-6}	2.07×10^{-5}	7.94×10^{-6}	-3.71×10^{-6}	11.58	99.14	82.95	78.69	27.53	114.74
200	1.98×10^{-5}	7.71×10^{-6}	-8.04×10^{-7}	3.46×10^{-6}	-1.45×10^{-6}	3.91×10^{-6}	2.07×10^{-5}	8.62×10^{-6}	-2.64×10^{-6}	14.62	102.87	83.19	75.42	27.40	112.66
250	1.80×10^{-5}	8.47×10^{-6}	1.74×10^{-7}	4.66×10^{-6}	-7.71×10^{-7}	3.09×10^{-6}	1.99×10^{-5}	7.86×10^{-6}	-1.13×10^{-6}	22.50	111.22	82.85	67.55	31.59	111.01
300	1.58×10^{-5}	8.70×10^{-6}	1.22×10^{-6}	6.00×10^{-6}	-2.28×10^{-8}	2.18×10^{-6}	1.93×10^{-5}	6.03×10^{-6}	4.11×10^{-7}	30.27	119.06	82.27	59.97	37.32	110.01
350	1.41×10^{-5}	8.49×10^{-6}	2.13×10^{-6}	7.05×10^{-6}	6.19×10^{-7}	1.44×10^{-6}	1.90×10^{-5}	4.05×10^{-6}	1.68×10^{-6}	34.71	123.16	80.91	55.67	41.94	111.02
400	1.33×10^{-5}	7.94×10^{-6}	2.78×10^{-6}	7.56×10^{-6}	1.04×10^{-6}	1.05×10^{-6}	1.87×10^{-5}	2.36×10^{-6}	2.88×10^{-6}	35.73	112.59	116.09	54.77	49.86	59.89
450	1.36×10^{-5}	7.20×10^{-6}	3.08×10^{-6}	7.47×10^{-6}	1.17×10^{-6}	1.11×10^{-6}	1.87×10^{-5}	2.18×10^{-6}	3.02×10^{-6}	33.89	119.08	105.85	56.75	36.82	76.00
500	1.52×10^{-5}	6.46×10^{-6}	3.00×10^{-6}	6.93×10^{-6}	1.03×10^{-6}	1.60×10^{-6}	1.92×10^{-5}	1.82×10^{-6}	3.63×10^{-6}	29.80	107.68	113.16	60.92	46.88	57.00
550	1.75×10^{-5}	5.91×10^{-6}	2.57×10^{-6}	6.29×10^{-6}	6.72×10^{-7}	2.46×10^{-6}	2.04×10^{-5}	4.80×10^{-6}	7.79×10^{-7}	24.77	111.64	78.53	65.85	47.33	127.66
600	2.01×10^{-5}	5.81×10^{-6}	1.86×10^{-6}	6.09×10^{-6}	2.15×10^{-7}	3.51×10^{-6}	2.24×10^{-5}	6.00×10^{-6}	-6.74×10^{-7}	21.32	108.95	80.61	69.11	43.18	125.74
650	2.19×10^{-5}	6.41×10^{-6}	1.02×10^{-6}	7.06×10^{-6}	-1.62×10^{-7}	4.50×10^{-6}	2.47×10^{-5}	6.76×10^{-6}	-2.16×10^{-6}	22.24	109.72	80.13	68.10	42.60	124.39
700	2.17×10^{-5}	8.01×10^{-6}	2.31×10^{-7}	1.01×10^{-5}	-2.25×10^{-7}	5.07×10^{-6}	2.73×10^{-5}	6.09×10^{-6}	-3.41×10^{-6}	29.18	115.36	76.53	61.28	47.57	124.07
750	1.82×10^{-5}	1.09×10^{-5}	-2.60×10^{-7}	1.65×10^{-5}	3.17×10^{-7}	4.80×10^{-6}	3.18×10^{-5}	-5.09×10^{-6}	2.18×10^{-6}	39.74	116.74	117.00	50.88	49.61	64.75
T / °C	EV3<e1	EV3<e2	EV3<e3	EV1<a	EV1<b	EV1<c	EV2<a	EV2<b	EV2<c	EV3<a	EV3<b	EV3<c			
30	86.84	90.82	3.26	48.43	124.46	119.31	54.55	35.83	94.52	86.84	90.82	3.26			
50	87.36	117.41	27.56	42.85	102.05	130.34	61.50	35.54	70.61	87.36	117.41	27.56			
100	91.23	60.10	29.93	29.75	115.70	103.96	77.24	35.15	122.12	91.23	60.10	29.93			
150	92.43	64.28	25.86	26.26	109.56	106.81	82.41	29.66	118.48	92.43	64.28	25.86			
200	91.12	66.26	23.77	28.84	112.22	107.42	79.21	28.80	116.35	91.12	66.26	23.77			
250	88.64	67.74	22.30	35.14	119.49	107.36	71.47	31.66	114.70	88.64	67.74	22.30			
300	86.60	68.72	21.57	41.57	126.60	106.93	64.00	36.51	113.72	86.60	68.72	21.57			
350	85.49	67.42	23.08	45.38	131.33	105.39	59.76	40.95	114.79	85.49	67.42	23.08			
400	84.79	131.37	41.85	46.54	92.99	136.38	58.86	45.23	60.89	84.79	131.37	41.85			
450	84.20	110.52	21.40	45.58	106.32	131.04	60.81	31.97	78.09	84.20	110.52	21.40			
500	84.06	131.59	42.21	42.88	88.81	132.85	64.93	42.50	58.25	84.06	131.59	42.21			
550	84.81	50.50	39.98	39.22	127.71	99.20	69.77	48.46	131.59	84.81	50.50	39.98			
600	85.95	52.96	37.33	36.40	123.86	101.79	72.92	44.48	129.51	85.95	52.96	37.33			
650	86.30	54.08	36.17	36.64	124.16	101.65	71.86	43.77	128.15	86.30	54.08	36.17			
700	85.25	53.05	37.36	41.63	130.49	98.10	65.07	48.26	128.01	85.25	53.05	37.36			
750	84.13	127.92	38.54	49.79	97.68	138.76	54.70	45.11	65.80	84.13	127.92	38.54			

Таблица 88. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры для исследованного кристалла федорита (образец Gav-43-2) при 25, 100, 200, 300, 400, 500 и 600 °С.

	25 °С	100 °С	200 °С	300 °С	400 °С	500 °С	600 °С
Данные о монокристаллах							
<i>a</i> (Å)	9.6458(2)	9.647(6)	9.6622(2)	9.6695(3)	9.6767(3)	9.6821(2)	9.6878(2)
<i>b</i> (Å)	9.6521(2)	9.683(9)	9.6653(2)	9.6724(3)	9.6595(3)	9.6863(2)	9.6888(3)
<i>c</i> (Å)	12.6206(4)	12.583(9)	12.5579(3)	12.5669(4)	12.5673(4)	12.5643(3)	12.5606(3)
α (°)	102.458(2)	102.07(6)	102.371(1)	102.409(2)	102.396(2)	102.421(1)	102.446(1)
β (°)	96.225(1)	96.51(5)	96.225(1)	96.225(2)	96.262(1)	96.268(1)	96.279(1)
γ (°)	119.902(1)	119.97(5)	119.905(1)	119.886(1)	119.875(1)	119.855(1)	119.850(1)
<i>V</i> (Å ³)	961.69(5)	962.3(15)	960.06(4)	962.31(6)	963.94(6)	964.95(4)	965.32(4)
<i>Z</i>	2	2	2	2	2	2	2
Сбор дифракционных данных							
Общее число отражений	50507	36537	36514	36545	36663	36917	36957
$R_{\text{ср}}$ (%)	2.77	3.11	3.10	3.21	3.29	3.19	3.21
$h_{\text{min}}, h_{\text{max}}$	-17, 18	-17, 17	-17, 17	-17, 17	-17, 17	-17, 17	-17, 17
$k_{\text{min}}, k_{\text{max}}$	-18, 18	-13, 17	-13, 17	-13, 17	-13, 17	-13, 17	-13, 17
$l_{\text{min}}, l_{\text{max}}$	-22, 22	-21, 22	-21, 22	-21, 22	-21, 22	-21, 22	-21, 22
Структурное уточнение							
Пространственная группа	$P\bar{1}$						
Число независимых отражений ($I > 3\sigma(I)$)	9810	9026	8772	8443	8215	8189	7834
Число уточняемых параметров	341	355	355	355	340	340	340
R (%)	3.29	3.64	3.46	3.54	3.57	3.63	3.78
R_w (%)	4.01	4.35	4.11	4.76	5.09	4.60	4.90
S	0.970	0.949	0.966	0.942	0.897	0.992	0.957
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$ (e ⁻ /Å ³)	-0.86/1.34	-0.97/1.02	-0.82/1.25	-0.69/1.23	-0.60/1.36	-0.74/1.09	-0.87/1.03

Таблица 89. Координаты атомов, заселенности и эквивалентные параметры атомных смещений (\AA^2) в исследуемом кристалле федорита Gav-33 при 25 и 400°C.

Позиция	x/a	y/b	z/c	Зас-ть	$U_{\text{экв}}$
25 °C					
Na1	0.0000	0.0000	0.5000	0.733(8)	0.0135
Ca1	0.0000	0.0000	0.5000	0.272(5)	0.0135
Na2	0.42210(4)	0.28437(5)	0.50925(3)	0.474(8)	0.0109
Ca2	0.42210(4)	0.28437(5)	0.50925(3)	0.545(5)	0.0109
Na3	0.71116(4)	0.14775(4)	0.50057(3)	0.221(8)	0.0100
Ca3	0.71116(4)	0.14775(4)	0.50057(3)	0.805(5)	0.0100
Na4	0.14893(4)	0.43327(4)	0.51543(3)	0.289(8)	0.0103
Ca4	0.14893(4)	0.43327(4)	0.51543(3)	0.729(5)	0.0103
Si1	0.28417(5)	0.60265(5)	0.86963(3)	1.0000	0.0080
Si2	0.13888(5)	0.74283(5)	0.72956(3)	1.0000	0.0083
Si3	0.76817(5)	0.49706(5)	0.72700(3)	1.0000	0.0086
Si4	0.26386(5)	0.10935(5)	0.72921(3)	1.0000	0.0090
Si5	0.02033(5)	0.24151(5)	0.73239(3)	1.0000	0.0086
Si6	0.39013(5)	0.73683(5)	0.13712(3)	1.0000	0.0077
Si7	0.65201(5)	0.00440(5)	0.72925(3)	1.0000	0.0085
Si8	0.52827(5)	0.62709(5)	0.73250(3)	1.0000	0.0089
O1	0.7032(2)	0.3867(2)	0.5987(1)	1.0000	0.0179
O2	0.1295(2)	0.6692(2)	0.6017(1)	1.0000	0.0172
O3	0.2780(2)	0.0831(2)	0.6036(1)	1.0000	0.0196
O4	0.4220(2)	0.5286(2)	0.6066(1)	1.0000	0.0262
O5	0.0150(2)	0.7540(2)	0.3919(1)	1.0000	0.0219
O6	0.5709(2)	0.9555(2)	0.6014(1)	1.0000	0.0167
O7	0.8528(1)	0.1208(1)	0.7660(1)	1.0000	0.0149
O8	0.6761(2)	0.5957(2)	0.7626(1)	1.0000	0.0152
O9	0.1935(1)	0.9383(1)	0.7650(1)	1.0000	0.0144
O10	0.6252(2)	0.8296(1)	0.7592(1)	1.0000	0.0175
O11	0.4385(1)	0.2512(1)	0.8222(1)	1.0000	0.0144
O12	0.5826(1)	0.0793(1)	0.8173(1)	1.0000	0.0138
O13	0.4252(2)	0.5808(2)	0.8266(1)	1.0000	0.0191
O14	0.2665(1)	0.7338(2)	0.8185(1)	1.0000	0.0165
O15	0.0392(1)	0.3512(2)	0.2409(1)	1.0000	0.0158
O16	0.1111(1)	0.4238(1)	0.8287(1)	1.0000	0.0166
O17	0.1323(2)	0.1629(2)	0.7522(1)	1.0000	0.0196
O18	0.7523(1)	0.3920(2)	0.8151(1)	1.0000	0.0159
O19	0.3333(2)	0.6726(2)	0.0032(1)	1.0000	0.0262
F	0.1599(2)	0.2059(2)	0.4182(1)	1.0000	0.0213
Na5	0.0839(2)	0.1053(2)	0.2159(2)	0.508(5)	0.0172(4)
K	0.0668(4)	0.0854(4)	0.1713(3)	0.242(4)	0.0396(8)
Na6	0.6591(7)	-0.0221(7)	-0.0003(5)	0.248(5)	0.047(2)
Na7	0.6909(8)	0.6587(8)	0.0017(5)	0.282(5)	0.060(2)
Na8	0.9841(8)	0.351(1)	0.0032(6)	0.120(5)	0.017(2)
O20w	0.0000	0.0000	0.0000	0.645(9)	0.144(4)
O21w	0.178(4)	-0.018(4)	0.002(2)	0.349(9)	0.246(8)
O22w	-0.0170(8)	0.305(1)	0.0034(6)	0.299(8)	0.033(2)
O23w	0.024(3)	0.165(3)	0.002(2)	0.290(8)	0.177(7)
O24w	0.173(3)	0.172(3)	-0.003(2)	0.373(9)	0.206(7)
400 °C					
Na1	0.0000	0.0000	0.5000	0.7293	0.0298
Ca1	0.0000	0.0000	0.5000	0.2745	0.0298
Na2	0.42410(6)	0.28582(6)	0.51115(5)	0.4728	0.0209

Позиция	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	Зас-ть	$U_{\text{ЭКВ}}$
Ca2	0.42410(6)	0.28582(6)	0.51115(5)	0.5460	0.0209
Na3	0.71217(5)	0.14800(5)	0.50101(4)	0.2248	0.0178
Ca3	0.71217(5)	0.14800(5)	0.50101(4)	0.8026	0.0178
Na4	0.15002(5)	0.43539(5)	0.51793(4)	0.2924	0.0194
Ca4	0.15002(5)	0.43539(5)	0.51793(4)	0.7267	0.0194
Si1	0.28406(6)	0.60123(6)	0.86984(4)	1.0000	0.0133
Si2	0.13768(6)	0.74206(6)	0.73067(4)	1.0000	0.0136
Si3	0.76852(6)	0.49786(6)	0.72825(4)	1.0000	0.0139
Si4	0.26395(6)	0.10801(6)	0.73063(4)	1.0000	0.0145
Si5	0.02181(6)	0.24100(6)	0.73437(4)	1.0000	0.0143
Si6	0.39034(6)	0.73753(6)	0.13701(4)	1.0000	0.0129
Si7	0.65354(6)	0.00373(6)	0.73077(4)	1.0000	0.0140
Si8	0.52940(6)	0.62848(6)	0.73404(4)	1.0000	0.0144
O1	0.7047(2)	0.3878(2)	0.5992(1)	1.0000	0.0284
O2	0.1277(2)	0.6699(2)	0.6018(1)	1.0000	0.0271
O3	0.2773(2)	0.0814(2)	0.6042(2)	1.0000	0.0308
O4	0.4232(2)	0.5304(3)	0.6078(2)	1.0000	0.0371
O5	0.0134(2)	0.7531(3)	0.3898(2)	1.0000	0.0337
O6	0.5717(2)	0.9558(2)	0.6022(1)	1.0000	0.0273
O7	0.8540(2)	0.1195(2)	0.7668(2)	1.0000	0.0259
O8	0.6763(2)	0.5962(2)	0.7625(2)	1.0000	0.0266
O9	0.1928(2)	0.93684(18)	0.7662(2)	1.0000	0.0249
O10	0.6269(2)	0.83053(19)	0.7606(2)	1.0000	0.0289
O11	0.4378(2)	0.24791(19)	0.8230(2)	1.0000	0.0264
O12	0.5855(2)	0.0807(2)	0.8182(2)	1.0000	0.0249
O13	0.4267(2)	0.5833(2)	0.8280(2)	1.0000	0.0322
O14	0.2632(2)	0.7291(2)	0.8178(2)	1.0000	0.0308
O15	0.04002(18)	0.3504(2)	0.2399(2)	1.0000	0.0277
O16	0.1143(2)	0.4216(2)	0.8313(2)	1.0000	0.0304
O17	0.1312(2)	0.1599(2)	0.7526(2)	1.0000	0.0314
O18	0.7509(2)	0.3920(2)	0.8153(2)	1.0000	0.0275
O19	0.3335(3)	0.6733(3)	0.0035(1)	1.0000	0.0367
F	0.1624(2)	0.2096(2)	0.4196(1)	1.0000	0.0363
Na5	0.0904(3)	0.1138(3)	0.2321(2)	0.5800	0.0282(4)
K	0.0791(5)	0.1015(6)	0.2020(4)	0.2100	0.0443(9)
Na6	0.640(3)	-0.011(3)	0.007(2)	0.2685	0.203(6)
Na7	0.654(4)	0.642(4)	-0.002(3)	0.2896	0.360(9)
Na8	0.985(2)	0.359(2)	0.004(2)	0.2615	0.180(6)
O20w	0.0000	0.0000	0.0000	0.462(9)	0.230(8)

Таблица 90. Выборочные геометрические параметры (межатомные расстояния (Å) для полиэдров) в структуре исследованного образца федорита Gav-33 при температурах 25 и 400 °С.

	25 °С	400 °С		25 °С	400 °С
Si1–O13	1.609(1)	1.603(2)	Si5–O5	1.583(1)	1.580(2)
Si1–O14	1.610(1)	1.603(2)	Si5–O7	1.623(1)	1.623(1)
Si1–O16	1.609(1)	1.605(2)	Si5–O16	1.628(1)	1.622(2)
Si1–O19	1.593(1)	1.589(2)	Si5–O17	1.626(1)	1.625(2)
<Si1–O>	1.605(2)	1.600(4)	<Si5–O>	1.615(2)	1.613(4)
ECoN	4.00	4.00	ECoN	3.98	3.98
BLD _{Si1}	0.38	0.34	BLD _{Si1}	1.30	1.41
Si2–O2	1.590(1)	1.592(2)	Si6–O11	1.615(1)	1.610(2)
Si2–O9	1.622(1)	1.620(2)	Si6–O12	1.616(1)	1.614(1)
Si2–O14	1.623(1)	1.616(2)	Si6–O18	1.612(1)	1.611(2)
Si2–O15	1.626(1)	1.625(2)	Si6–O19	1.597(1)	1.586(2)
<Si2–O>	1.615(2)	1.613(4)	<Si6–O>	1.610(2)	1.605(4)
ECoN	3.99	3.99	ECoN	4.00	4.00
BLD _{Si1}	0.78	0.66	BLD _{Si6}	0.35	0.52
Si3–O1	1.587(1)	1.591(2)	Si7–O6	1.588(1)	1.591(2)
Si3–O8	1.626(1)	1.625(2)	Si7–O7	1.630(1)	1.632(2)
Si3–O15	1.622(1)	1.620(2)	Si7–O10	1.627(1)	1.627(2)
Si3–O18	1.630(1)	1.619(2)	Si7–O12	1.628(1)	1.618(2)
<Si3–O>	1.616(2)	1.614(4)	<Si7–O>	1.618(2)	1.617(4)
ECoN	3.99	3.99	ECoN	4.00	4.00
BLD _{Si3}	0.90	0.70	BLD _{Si7}	1.00	0.91
Si4–O3	1.583(1)	1.584(2)	Si8–O4	1.582(4)	1.581(2)
Si4–O9	1.631(1)	1.633(2)	Si8–O8	1.622(1)	1.621(2)
Si4–O11	1.634(1)	1.625(2)	Si8–O10	1.623(1)	1.625(2)
Si4–O17	1.622(1)	1.624(2)	Si8–O13	1.625(1)	1.618(2)
<Si4–O>	1.618(2)	1.617(4)	<Si8–O>	1.613(4)	1.611(4)
ECoN	3.98	3.98	ECoN	3.98	3.98
BLD _{Si4}	1.07	1.01	BLD _{Si8}	0.82	0.77
M1 (Na1Ca1)			M3 (Na3Ca3)		
M1–O3 (x2)	2.487(1)	2.494(2)	M3–O1	2.414(1)	2.423(2)
M1–O5 (x2)	2.551(2)	2.563(2)	M3–O2	2.420(1)	2.423(2)
M1–F1 (x2)	2.360(1)	2.378(2)	M3–O3	2.388(1)	2.384(2)
<M1–O,F>	2.466(2)	2.478(3)	M3–O5	2.427(1)	2.441(2)
ECoN	6.65	6.72	M3–O6	2.404(1)	2.408(2)
BLD _{M1}	2.87	2.70	M3–O6'	2.456(1)	2.480(2)
M2 (Na2Ca2)			<M3–O>	2.418(2)	2.427(5)
M2–O1	2.405(1)	2.404(2)	ECoN	5.99	5.97
M2–O3	2.406(1)	2.420(2)	BLD _{M3}	0.67	0.93
M2–O4	2.412(2)	2.423(2)	M4 (Na4Ca4)		

	25 °C	400 °C		25 °C	400 °C
<i>M2-O4'</i>	2.563(2)	2.567(2)	<i>M4-O1</i>	2.487(1)	2.492(2)
<i>M2-O6</i>	2.469(2)	2.486(2)	<i>M4-O2</i>	2.497(1)	2.501(2)
<i>M2-F1</i>	2.318(1)	2.328(2)	<i>M4-O2'</i>	2.410(1)	2.413(2)
< <i>M2-O,F</i> >	2.429(4)	2.438(5)	<i>M4-O4</i>	2.362(1)	2.364(2)
ECoN	5.94	5.94	<i>M4-O5</i>	2.366(1)	2.368(2)
BLD _{M3}	2.39	2.42	<i>M4-F1</i>	2.331(1)	2.335(2)
			< <i>M4-O,F</i> >	2.409(2)	2.412(5)
			ECoN	5.92	5.91
			BLD _{M3}	1.99	2.01
<i>Na5-O7</i>	2.588(2)	2.572(3)	<i>Na6-O9</i>	2.898(6)	2.87(2)
<i>Na5-O8</i>	2.574(2)	2.559(3)	<i>Na6-O10</i>	2.968(6)	3.10(2)
<i>Na5-O9</i>	2.540(2)	2.535(3)	<i>Na6-O12</i>	2.850(6)	2.79(2)
<i>Na5-O10</i>	2.517(2)	2.498(3)	<i>Na6-O14</i>	2.902(6)	2.76(2)
<i>Na5-O15</i>	2.578(2)	2.552(3)	<i>Na6-O19</i>	3.068(6)	3.01(2)
<i>Na5-O17</i>	2.542(2)	2.511(3)	<i>Na6-O20w</i>	3.187(6)	3.44(2)
<i>Na5-O20w</i>	2.573(2)	2.755(2)	<i>Na6-O22w</i>	3.13(1)	–
<i>Na5-O21w</i>	3.12(3)	–	<i>Na6-O23w</i>	3.04(3)	–
<i>Na5-O21w</i>	3.17(3)	–	<i>Na6-O24w</i>	2.66(3)	–
<i>Na5-O23w</i>	2.94(3)	–	ECoN _{Na6}	11.43	8.69
<i>Na5-O23w</i>	3.00(2)	–			
<i>Na5-O24w</i>	3.06(2)	–	<i>Na7-O8</i>	2.919(6)	2.95(4)
<i>Na5-O24w</i>	3.08(2)	–	<i>Na7-O11</i>	2.847(6)	2.71(4)
<i>Na5-F1</i>	2.411(2)	2.227(3)	<i>Na7-O13</i>	2.855(6)	2.63(4)
ECoN _{Na5}	10.50	7.80	<i>Na7-O16</i>	3.199(6)	3.30(4)
			<i>Na7-O17</i>	3.022(6)	3.14(4)
<i>K1-O7</i>	2.697(3)	2.614(5)	<i>Na7-O19</i>	3.075(6)	3.11(4)
<i>K1-O8</i>	2.675(3)	2.583(5)	<i>Na7-O20w</i>	3.161(6)	3.41(3)
<i>K1-O9</i>	2.636(3)	2.558(5)	<i>Na7-O21w</i>	3.05(3)	–
<i>K1-O10</i>	2.639(3)	2.541(5)	<i>Na7-O22w</i>	2.995(9)	–
<i>K1-O15</i>	2.681(3)	2.575(5)	<i>Na7-O23w</i>	2.42(3)	–
<i>K1-O17</i>	2.679(3)	2.572(5)	ECoN _{Na7}	9.70	7.85
<i>K1-O21w</i>	2.71(3)	–			
<i>K1-O21w</i>	2.74(3)	–	<i>Na8-O7</i>	3.001(7)	3.03(2)
<i>K1-O22w</i>	3.590(9)	–	<i>Na8-O15</i>	2.990(7)	2.97(2)
<i>K1-O22w</i>	3.695(9)	–	<i>Na8-O16</i>	2.690(7)	2.66(2)
<i>K1-O23w</i>	2.49(3)	–	<i>Na8-O16'</i>	3.237(8)	3.21(2)
<i>K1-O23w</i>	2.56(2)	–	<i>Na8-O18</i>	2.805(7)	2.78(2)
<i>K1-O24w (x2)</i>	2.64(2)	–	<i>Na8-O19</i>	2.944(7)	2.93(2)
<i>K1-F1</i>	2.943(4)	2.584(5)	<i>Na8-O19'</i>	3.249(7)	3.23(2)
ECoN _{K1}	11.58	7.84	<i>Na8-O20w</i>	3.461(9)	3.54(2)
			<i>Na8-O21w</i>	2.77(3)	–
			<i>Na8-O24w</i>	3.07(3)	–
			ECoN _{Na8}	9.84	7.98

Таблица 91. Координаты атомов, заселенности и эквивалентные параметры атомных смещений (\AA^2) в исследуемом кристалле федорита Gav-33 при 100, 200, 300, 500 и 600 °C.

Позиция	x/a	y/b	z/c	Зас-ть	U_{iso}
100 °C					
Na1	0.0000	0.0000	0.5000	0.7293	0.0155
Ca1	0.0000	0.0000	0.5000	0.2745	0.0155
Na2	0.42236(5)	0.28461(5)	0.50945(4)	0.4728	0.0126
Ca2	0.42236(5)	0.28461(5)	0.50945(4)	0.5460	0.0126
Na3	0.71135(4)	0.14789(4)	0.50089(3)	0.2248	0.0115
Ca3	0.71135(4)	0.14789(4)	0.50089(3)	0.8026	0.0115
Na4	0.14932(4)	0.43383(4)	0.51658(3)	0.2924	0.0119
Ca4	0.14932(4)	0.43383(4)	0.51658(3)	0.7267	0.0119
Si1	0.28400(5)	0.60138(5)	0.86973(3)	1.0000	0.0090
Si2	0.13859(5)	0.74216(5)	0.72986(4)	1.0000	0.0090
Si3	0.76839(5)	0.49687(5)	0.72735(4)	1.0000	0.0095
Si4	0.26362(5)	0.10860(5)	0.72994(4)	1.0000	0.0099
Si5	0.02044(5)	0.24077(5)	0.73382(4)	1.0000	0.0095
Si6	0.39058(5)	0.73804(5)	0.13747(3)	1.0000	0.0086
Si7	0.65206(5)	-0.00510(5)	0.73016(4)	1.0000	0.0093
Si8	0.52874(5)	0.62667(5)	0.73365(4)	1.0000	0.0096
O1	0.7036(2)	0.3875(2)	0.5985(1)	1.0000	0.0201
O2	0.1284(2)	0.6695(2)	0.6012(1)	1.0000	0.0189
O3	0.2765(2)	0.0822(2)	0.6036(1)	1.0000	0.0216
O4	0.4226(2)	0.5283(2)	0.6073(1)	1.0000	0.0290
O5	0.0145(2)	0.7543(2)	0.3908(1)	1.0000	0.0245
O6	0.5713(2)	0.9549(2)	0.6018(1)	1.0000	0.0193
O7	0.8529(1)	0.1195(2)	0.7673(1)	1.0000	0.0168
O8	0.6769(2)	0.5960(2)	0.7635(1)	1.0000	0.0170
O9	0.1932(2)	0.9375(1)	0.7659(1)	1.0000	0.0158
O10	0.6256(2)	0.8293(2)	0.7602(1)	1.0000	0.0195
O11	0.4383(1)	0.2498(2)	0.8223(1)	1.0000	0.0169
O12	0.5829(2)	0.0788(2)	0.8179(1)	1.0000	0.0160
O13	0.4256(2)	0.5805(2)	0.8276(1)	1.0000	0.0223
O14	0.2656(2)	0.7309(2)	0.8175(1)	1.0000	0.0202
O15	0.0393(2)	0.3514(2)	0.2403(1)	1.0000	0.0180
O16	0.1122(2)	0.4223(2)	0.8304(1)	1.0000	0.0197
O17	0.1313(2)	0.1609(2)	0.7533(1)	1.0000	0.0220
O18	0.7515(2)	0.3902(2)	0.8143(1)	1.0000	0.0188
O19	0.3332(2)	0.6730(2)	0.0035(1)	1.0000	0.0268
F	0.1598(2)	0.2062(2)	0.4173(1)	1.0000	0.0236
Na5	0.0859(2)	0.1086(2)	0.2201(2)	0.5738	0.0183(3)
K	0.0734(4)	0.0948(4)	0.1866(3)	0.2153	0.0364(6)
Na6	0.661(1)	-0.020(1)	0.0009(8)	0.2685	0.095(2)
Na7	0.692(1)	0.665(1)	0.0018(9)	0.2896	0.117(3)
Na8	0.9843(9)	0.3351(9)	0.0038(6)	0.2615	0.062(2)
O20w	0.0000	0.0000	0.0000	0.256(9)	0.044(3)
O21w	0.066(4)	-0.046(4)	-0.001(2)	0.295(9)	0.177(7)
O22w	0.065(5)	0.204(5)	0.000(4)	0.209(9)	0.225(9)
O23w	0.108(3)	0.101(4)	0.001(2)	0.319(9)	0.180(7)
200 °C					
Na1	0.0000	0.0000	0.5000	0.7293	0.0188
Ca1	0.0000	0.0000	0.5000	0.2745	0.0188
Na2	0.42283(5)	0.28497(5)	0.50994(4)	0.4728	0.0152
Ca2	0.42283(5)	0.28497(5)	0.50994(4)	0.5460	0.0152

Позиция	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	Зас-тъ	<i>U_{iso}</i>
Na3	0.71161(4)	0.14805(4)	0.50109(3)	0.2248	0.0139
Ca3	0.71161(4)	0.14805(4)	0.50109(3)	0.8026	0.0139
Na4	0.14970(5)	0.43443(5)	0.51740(3)	0.2924	0.0144
Ca4	0.14970(5)	0.43443(5)	0.51740(3)	0.7267	0.0144
Si1	0.28400(5)	0.60089(5)	0.86983(4)	1.0000	0.0106
Si2	0.13829(5)	0.74189(5)	0.73019(4)	1.0000	0.0105
Si3	0.76862(5)	0.49723(5)	0.72786(4)	1.0000	0.0111
Si4	0.26357(5)	0.10818(5)	0.73051(4)	1.0000	0.0115
Si5	0.02088(5)	0.24045(5)	0.73466(4)	1.0000	0.0110
Si6	0.39066(5)	0.73840(5)	0.13753(4)	1.0000	0.0102
Si7	0.65251(5)	-0.00507(5)	0.73068(4)	1.0000	0.0109
Si8	0.52920(5)	0.62703(5)	0.73434(4)	1.0000	0.0113
O1	0.7040(2)	0.3880(2)	0.5988(1)	1.0000	0.0231
O2	0.1280(2)	0.6695(2)	0.6012(1)	1.0000	0.0220
O3	0.2761(2)	0.0819(2)	0.6041(1)	1.0000	0.0255
O4	0.4231(2)	0.5287(2)	0.6079(1)	1.0000	0.0316
O5	0.0140(2)	0.7544(2)	0.3901(1)	1.0000	0.0276
O6	0.5716(2)	0.9548(2)	0.6020(1)	1.0000	0.0222
O7	0.8531(2)	0.1190(2)	0.7676(1)	1.0000	0.0200
O8	0.6774(2)	0.5964(2)	0.7641(1)	1.0000	0.0199
O9	0.1933(2)	0.9372(2)	0.7664(1)	1.0000	0.0189
O10	0.6261(2)	0.8294(2)	0.7607(1)	1.0000	0.0227
O11	0.4382(2)	0.2492(2)	0.8225(1)	1.0000	0.0202
O12	0.5836(2)	0.0791(2)	0.8183(1)	1.0000	0.0193
O13	0.4260(2)	0.5809(2)	0.8281(1)	1.0000	0.0262
O14	0.2647(2)	0.7296(2)	0.8173(1)	1.0000	0.0241
O15	0.0392(2)	0.3512(2)	0.2399(1)	1.0000	0.0210
O16	0.1130(2)	0.4217(2)	0.8312(1)	1.0000	0.0235
O17	0.1312(2)	0.1602(2)	0.7540(2)	1.0000	0.0253
O18	0.7511(2)	0.3898(2)	0.8143(1)	1.0000	0.0222
O19	0.3329(2)	0.6730(2)	0.0035(1)	1.0000	0.0307
F	0.1603(2)	0.2067(2)	0.4175(1)	1.0000	0.0274
Na5	0.0871(2)	0.1105(2)	0.2237(2)	0.5738	0.0213(3)
K	0.0761(4)	0.0985(4)	0.1934(3)	0.2153	0.0348(6)
Na6	0.653(2)	-0.017(2)	0.001(1)	0.2685	0.151(4)
Na7	0.679(2)	0.659(2)	0.002(2)	0.2896	0.207(6)
Na8	0.983(1)	0.342(1)	0.0047(9)	0.2615	0.111(3)
O20w	0.0000	0.0000	0.0000	0.229(9)	0.040(3)
O21w	0.059(4)	-0.048(4)	0.000(2)	0.194(8)	0.120(7)
O22w	0.059(4)	0.120(4)	-0.001(2)	0.200(8)	0.128(7)
O23w	0.112(4)	0.066(5)	0.000(3)	0.167(8)	0.118(7)

300 °C

Na1	0.0000	0.0000	0.5000	0.7293	0.0225
Ca1	0.0000	0.0000	0.5000	0.2745	0.0225
Na2	0.42354(6)	0.28530(6)	0.51055(4)	0.4728	0.0178
Ca2	0.42354(6)	0.28530(6)	0.51055(4)	0.5460	0.0178
Na3	0.71176(5)	0.14808(5)	0.50102(3)	0.2248	0.0162
Ca3	0.71176(5)	0.14808(5)	0.50102(3)	0.8026	0.0162
Na4	0.14990(5)	0.43502(5)	0.51781(4)	0.2924	0.0170
Ca4	0.14990(5)	0.43502(5)	0.51781(4)	0.7267	0.0170
Si1	0.28409(6)	0.60116(6)	0.86983(4)	1.0000	0.0120
Si2	0.13807(5)	0.74196(6)	0.73047(4)	1.0000	0.0120
Si3	0.76860(6)	0.49767(6)	0.72812(4)	1.0000	0.0126
Si4	0.26376(6)	0.10820(6)	0.73072(4)	1.0000	0.0130

Позиция	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	Зас-тъ	<i>U</i> _{iso}
Si5	0.02144(5)	0.24080(6)	0.73465(4)	1.0000	0.0125
Si6	0.39041(6)	0.73782(6)	0.13724(4)	1.0000	0.0116
Si7	0.65307(6)	-0.00432(6)	0.73075(4)	1.0000	0.0124
Si8	0.52940(6)	0.62789(6)	0.73425(4)	1.0000	0.0127
O1	0.7042(2)	0.3882(2)	0.5993(1)	1.0000	0.0259
O2	0.1280(2)	0.6698(2)	0.6018(1)	1.0000	0.0246
O3	0.2764(2)	0.0819(2)	0.6043(1)	1.0000	0.0282
O4	0.4234(2)	0.5295(3)	0.6078(2)	1.0000	0.0342
O5	0.0134(2)	0.7541(3)	0.3900(2)	1.0000	0.0313
O6	0.5717(2)	0.9551(2)	0.6020(1)	1.0000	0.0250
O7	0.8535(2)	0.1190(2)	0.7670(1)	1.0000	0.0228
O8	0.6772(2)	0.5969(2)	0.7637(1)	1.0000	0.0231
O9	0.1932(2)	0.9372(2)	0.7665(1)	1.0000	0.0215
O10	0.6266(2)	0.8301(2)	0.7607(2)	1.0000	0.0257
O11	0.4381(2)	0.2489(2)	0.8227(1)	1.0000	0.0231
O12	0.5847(2)	0.0801(2)	0.8184(1)	1.0000	0.0223
O13	0.4263(2)	0.5822(2)	0.8280(2)	1.0000	0.0292
O14	0.2640(2)	0.7296(2)	0.8177(2)	1.0000	0.0278
O15	0.0395(2)	0.3505(2)	0.2401(2)	1.0000	0.0244
O16	0.1137(2)	0.4219(2)	0.8312(2)	1.0000	0.0269
O17	0.1314(2)	0.1603(2)	0.7538(2)	1.0000	0.0291
O18	0.7512(2)	0.3912(2)	0.8149(2)	1.0000	0.0252
O19	0.3332(3)	0.6727(3)	0.0033(1)	1.0000	0.0333
F	0.1612(2)	0.2075(2)	0.4185(1)	1.0000	0.0314
Na5	0.0892(2)	0.1128(3)	0.2294(2)	0.5738	0.0244(4)
K	0.0783(5)	0.1009(5)	0.1995(4)	0.2153	0.0382(7)
Na6	0.643(2)	-0.015(2)	0.0035(16)	0.2685	0.184(6)
Na7	0.660(3)	0.646(3)	0.002(2)	0.2896	0.275(7)
Na8	0.984(2)	0.351(2)	0.0026(13)	0.2615	0.147(4)
O20w	0.0000	0.0000	0.0000	0.171(9)	0.040(4)
O21w	0.052(5)	-0.046(5)	0.002(3)	0.124(8)	0.094(8)
O22w	0.063(5)	0.108(5)	-0.004(3)	0.117(8)	0.099(8)
O23w	0.104(5)	0.057(6)	-0.001(4)	0.078(7)	0.067(8)

500 °C

Na1	0.0000	0.0000	0.5000	0.7293	0.0352
Ca1	0.0000	0.0000	0.5000	0.2745	0.0352
Na2	0.42437(6)	0.28617(6)	0.51160(5)	0.4728	0.0242
Ca2	0.42437(6)	0.28617(6)	0.51160(5)	0.5460	0.0242
Na3	0.71249(5)	0.14811(5)	0.50099(3)	0.2248	0.0202
Ca3	0.71249(5)	0.14811(5)	0.50099(3)	0.8026	0.0202
Na4	0.15024(5)	0.43574(5)	0.51819(4)	0.2924	0.0227
Ca4	0.15024(5)	0.43574(5)	0.51819(4)	0.7267	0.0227
Si1	0.28410(5)	0.60143(6)	0.86975(4)	1.0000	0.0149
Si2	0.13723(5)	0.74211(6)	0.73098(4)	1.0000	0.0155
Si3	0.76845(5)	0.49824(6)	0.72846(4)	1.0000	0.0156
Si4	0.26382(5)	0.10771(6)	0.73095(4)	1.0000	0.0164
Si5	0.02224(5)	0.24117(6)	0.73446(4)	1.0000	0.0161
Si6	0.39031(5)	0.73729(6)	0.13686(4)	1.0000	0.0147
Si7	0.65412(5)	-0.00327(5)	0.73083(4)	1.0000	0.0158
Si8	0.52972(6)	0.62940(6)	0.73403(4)	1.0000	0.0163
O1	0.7051(2)	0.3878(2)	0.5999(1)	1.0000	0.0314
O2	0.1277(2)	0.6702(2)	0.6022(1)	1.0000	0.0306
O3	0.2778(2)	0.0815(2)	0.6047(1)	1.0000	0.0339
O4	0.4235(2)	0.5312(3)	0.6079(2)	1.0000	0.0399

Позиция	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	Зас-тъ	<i>U</i> _{iso}
O5	0.0131(2)	0.7530(2)	0.3898(2)	1.0000	0.0364
O6	0.5722(2)	0.9561(2)	0.6022(1)	1.0000	0.0306
O7	0.8542(2)	0.1200(2)	0.7667(2)	1.0000	0.0295
O8	0.6759(2)	0.5962(2)	0.7626(2)	1.0000	0.0301
O9	0.1931(2)	0.9372(2)	0.7668(1)	1.0000	0.0286
O10	0.6270(2)	0.8310(2)	0.7606(2)	1.0000	0.0324
O11	0.4376(2)	0.2475(2)	0.8233(2)	1.0000	0.0292
O12	0.5865(2)	0.0815(2)	0.8184(1)	1.0000	0.0281
O13	0.4270(2)	0.5844(2)	0.8278(2)	1.0000	0.0360
O14	0.2625(2)	0.7292(2)	0.8182(2)	1.0000	0.0344
O15	0.0401(2)	0.3503(2)	0.2395(2)	1.0000	0.0314
O16	0.1149(2)	0.4216(2)	0.8312(2)	1.0000	0.0339
O17	0.1316(2)	0.1603(2)	0.7527(2)	1.0000	0.0345
O18	0.7504(2)	0.3929(2)	0.8159(2)	1.0000	0.0306
O19	0.3337(2)	0.6733(3)	0.0032(1)	1.0000	0.0402
F	0.1632(2)	0.2102(2)	0.4201(1)	1.0000	0.0425
Na5	0.0901(3)	0.1138(3)	0.2321(2)	0.5738	0.0337(4)
K	0.0783(6)	0.0995(6)	0.1985(4)	0.2153	0.057(1)
Na6	0.644(3)	-0.012(3)	0.007(2)	0.2685	0.250(7)
Na7	0.658(3)	0.647(3)	-0.002(2)	0.2896	0.310(8)
Na8	0.990(3)	0.373(3)	0.003(2)	0.2615	0.234(7)
O20w	0.0000	0.0000	0.0000	0.411(9)	0.210(8)

600 °C

Na1	0.0000	0.0000	0.5000	0.7293	0.0375
Ca1	0.0000	0.0000	0.5000	0.2745	0.0375
Na2	0.42476(7)	0.28647(7)	0.51208(5)	0.4728	0.0270
Ca2	0.42476(7)	0.28647(7)	0.51208(5)	0.5460	0.0270
Na3	0.71278(5)	0.14825(5)	0.50098(4)	0.2248	0.0229
Ca3	0.71278(5)	0.14825(5)	0.50098(4)	0.8026	0.0229
Na4	0.15050(6)	0.43623(6)	0.51857(4)	0.2924	0.0258
Ca4	0.15050(6)	0.43623(6)	0.51857(4)	0.7267	0.0258
Si1	0.28411(6)	0.60163(6)	0.86960(4)	1.0000	0.0164
Si2	0.13663(6)	0.74206(6)	0.73121(4)	1.0000	0.0172
Si3	0.76851(6)	0.49894(6)	0.72892(4)	1.0000	0.0172
Si4	0.26359(6)	0.10748(6)	0.73144(5)	1.0000	0.0182
Si5	0.02261(6)	0.24105(6)	0.73473(5)	1.0000	0.0179
Si6	0.39025(6)	0.73707(6)	0.13674(4)	1.0000	0.0161
Si7	0.65490(6)	-0.00284(6)	0.73094(4)	1.0000	0.0175
Si8	0.53034(6)	0.63042(6)	0.73418(5)	1.0000	0.0180
O1	0.7052(2)	0.3879(2)	0.6004(2)	1.0000	0.0347
O2	0.1273(2)	0.6705(2)	0.6024(1)	1.0000	0.0335
O3	0.2777(3)	0.0811(3)	0.6052(2)	1.0000	0.0379
O4	0.4244(3)	0.5323(3)	0.6080(2)	1.0000	0.0425
O5	0.0125(2)	0.7536(3)	0.3896(2)	1.0000	0.0398
O6	0.5728(2)	0.9561(2)	0.6023(1)	1.0000	0.0335
O7	0.8549(2)	0.1209(2)	0.7672(2)	1.0000	0.0331
O8	0.6757(2)	0.5962(2)	0.7630(2)	1.0000	0.0337
O9	0.1935(2)	0.9373(2)	0.7674(2)	1.0000	0.0318
O10	0.6274(2)	0.8320(2)	0.7610(2)	1.0000	0.0359
O11	0.4374(2)	0.2471(2)	0.8240(2)	1.0000	0.0324
O12	0.5873(2)	0.0822(2)	0.8184(2)	1.0000	0.0310
O13	0.4273(2)	0.5850(3)	0.8279(2)	1.0000	0.0392
O14	0.2618(2)	0.7291(2)	0.8186(2)	1.0000	0.0379
O15	0.0401(2)	0.3502(2)	0.2389(2)	1.0000	0.0353

Позиция	x/a	y/b	z/c	Зас-тъ	U_{iso}
O16	0.1154(2)	0.4215(2)	0.8314(2)	1.0000	0.0369
O17	0.1322(2)	0.1607(2)	0.7534(2)	1.0000	0.0383
O18	0.7503(2)	0.3938(2)	0.8164(2)	1.0000	0.0339
O19	0.3337(3)	0.6735(3)	0.0031(1)	1.0000	0.0443
F	0.1637(2)	0.2105(3)	0.4208(2)	1.0000	0.0486
Na5	0.0892(3)	0.1124(3)	0.2292(2)	0.5738	0.0390(5)
K	0.0739(8)	0.0936(8)	0.1879(6)	0.2153	0.082(2)
Na6	0.645(3)	-0.012(3)	0.010(2)	0.2685	0.275(7)
Na7	0.654(4)	0.644(4)	-0.002(3)	0.2896	0.324(8)
Na8	0.992(3)	0.384(3)	0.003(2)	0.2615	0.248(7)
O20w	0.0000	0.0000	0.0000	0.472(9)	0.255(8)

Таблица 92. Выборочные геометрические параметры (межатомные расстояния (Å) для полиэдров) в структуре исследованного образца федорита Gav-33 при температурах 100, 200, 300, 500 и 600 °С.

	100 °С	200 °С	300 °С	500 °С	600 °С		100 °С	200 °С	300 °С	500 °С	600 °С
Si1–O13	1.608(1)	1.604(1)	1.603(2)	1.603(2)	1.603(2)	Si5–O5	1.582(2)	1.583(2)	1.583(2)	1.580(2)	1.579(2)
Si1–O14	1.606(1)	1.604(1)	1.604(2)	1.602(2)	1.600(2)	Si5–O7	1.623(1)	1.623(1)	1.623(1)	1.624(1)	1.621(2)
Si1–O16	1.607(1)	1.605(1)	1.604(2)	1.605(2)	1.605(2)	Si5–O16	1.630(1)	1.622(1)	1.621(2)	1.620(2)	1.619(2)
Si1–O19	1.595(2)	1.588(2)	1.587(2)	1.586(2)	1.585(2)	Si5–O17	1.627(1)	1.626(1)	1.626(2)	1.624(1)	1.624(2)
<Si1–O>	1.604(3)	1.600(3)	1.599(4)	1.599(4)	1.598(4)	<Si5–O>	1.616(3)	1.614(3)	1.613(3)	1.612(3)	1.611(4)
Si2–O2	1.595(1)	1.591(1)	1.589(2)	1.591(2)	1.590(2)	Si6–O11	1.608(1)	1.611(1)	1.611(1)	1.610(1)	1.608(2)
Si2–O9	1.629(1)	1.622(1)	1.622(1)	1.622(1)	1.620(2)	Si6–O12	1.619(1)	1.611(1)	1.611(1)	1.613(1)	1.612(2)
Si2–O14	1.614(1)	1.616(1)	1.615(2)	1.615(2)	1.616(2)	Si6–O18	1.610(1)	1.609(1)	1.611(1)	1.609(1)	1.609(2)
Si2–O15	1.625(1)	1.625(1)	1.623(1)	1.624(1)	1.623(2)	Si6–O19	1.594(2)	1.591(2)	1.591(2)	1.587(2)	1.586(2)
<Si2–O>	1.616(2)	1.614(2)	1.612(3)	1.613(3)	1.613(4)	<Si6–O>	1.608(3)	1.606(3)	1.606(3)	1.605(3)	1.604(4)
Si3–O1	1.591(1)	1.587(2)	1.586(2)	1.587(2)	1.587(2)	Si7–O6	1.587(1)	1.590(2)	1.592(2)	1.591(2)	1.590(2)
Si3–O8	1.631(1)	1.627(1)	1.628(1)	1.626(1)	1.623(2)	Si7–O7	1.628(1)	1.630(1)	1.630(1)	1.630(1)	1.630(2)
Si3–O15	1.620(1)	1.621(1)	1.622(1)	1.620(1)	1.619(2)	Si7–O10	1.627(1)	1.625(1)	1.626(2)	1.627(2)	1.623(2)
Si3–O18	1.623(1)	1.623(1)	1.621(2)	1.620(2)	1.619(2)	Si7–O12	1.631(1)	1.622(1)	1.621(1)	1.618(1)	1.618(2)
<Si3–O>	1.616(2)	1.615(3)	1.614(3)	1.613(3)	1.612(4)	<Si7–O>	1.618(2)	1.617(3)	1.617(3)	1.617(3)	1.615(4)
Si4–O3	1.586(1)	1.581(2)	1.582(2)	1.584(2)	1.583(2)	Si8–O4	1.584(2)	1.581(2)	1.583(2)	1.580(2)	1.579(2)
Si4–O9	1.634(1)	1.631(1)	1.632(1)	1.631(1)	1.630(2)	Si8–O8	1.619(1)	1.621(1)	1.622(1)	1.621(2)	1.621(2)
Si4–O11	1.628(1)	1.626(1)	1.626(1)	1.625(1)	1.626(2)	Si8–O10	1.630(1)	1.625(1)	1.625(1)	1.622(1)	1.622(2)
Si4–O17	1.625(1)	1.624(1)	1.624(2)	1.624(2)	1.622(2)	Si8–O13	1.621(1)	1.618(1)	1.618(2)	1.617(2)	1.619(2)
<Si4–O>	1.618(2)	1.616(3)	1.616(3)	1.616(3)	1.615(4)	<Si8–O>	1.614(3)	1.611(3)	1.612(3)	1.610(4)	1.610(4)
M1(Ca1Na1)						M3(Ca3Na3)					
M1–O3 (x2)	2.471(2)	2.478(2)	2.483(2)	2.501(2)	2.504(2)	M3–O1	2.429(1)	2.421(2)	2.425(2)	2.426(2)	2.428(2)
M1–O5 (x2)	2.564(2)	2.553(2)	2.553(2)	2.564(2)	2.556(2)	M3–O2	2.416(1)	2.418(2)	2.422(2)	2.425(2)	2.426(2)

	100 °C	200 °C	300 °C	500 °C	600 °C		100 °C	200 °C	300 °C	500 °C	600 °C
<i>M1</i> –F1 (x2)	2.367(1)	2.371(1)	2.371(2)	2.381(2)	2.380(2)	<i>M3</i> –O3	2.403(2)	2.395(2)	2.395(2)	2.384(2)	2.383(2)
< <i>M1</i> –O,F>	2.467(2)	2.467(2)	2.469(3)	2.482(3)	2.480(3)	<i>M3</i> –O5	2.428(2)	2.439(2)	2.445(2)	2.442(2)	2.448(2)
<i>M2</i> (Ca ₂ Na ₂)						<i>M3</i> –O6	2.406(1)	2.407(2)	2.409(2)	2.409(2)	2.410(2)
<i>M2</i> –O1	2.399(2)	2.404(2)	2.403(2)	2.407(2)	2.406(2)	<i>M3</i> –O6'	2.459(1)	2.472(2)	2.476(2)	2.487(2)	2.495(2)
<i>M2</i> –O3	2.412(2)	2.418(2)	2.420(2)	2.423(2)	2.430(2)	< <i>M3</i> –O>	2.424(4)	2.425(5)	2.429(5)	2.429(5)	2.432(5)
<i>M2</i> –O4	2.422(2)	2.411(2)	2.416(2)	2.426(2)	2.428(2)	<i>M4</i> (Ca ₄ Na ₄)					
<i>M2</i> –O4'	2.565(2)	2.569(2)	2.568(2)	2.566(2)	2.562(3)	<i>M4</i> –O1	2.483(2)	2.486(2)	2.492(2)	2.499(2)	2.505(2)
<i>M2</i> –O6	2.479(2)	2.469(2)	2.473(2)	2.489(2)	2.489(2)	<i>M4</i> –O2	2.424(1)	2.411(1)	2.411(2)	2.415(2)	2.417(2)
<i>M2</i> –F1	2.320(1)	2.328(1)	2.329(2)	2.325(2)	2.324(2)	<i>M4</i> –O2'	2.485(2)	2.495(2)	2.501(2)	2.505(2)	2.506(2)
< <i>M2</i> –O,F>	2.433(5)	2.433(5)	2.435(5)	2.439(5)	2.440(5)	<i>M4</i> –O4	2.358(2)	2.366(2)	2.367(2)	2.365(2)	2.368(2)
						<i>M4</i> –O5	2.367(2)	2.370(2)	2.369(2)	2.369(2)	2.373(2)
						<i>M4</i> –F1	2.352(1)	2.345(1)	2.346(2)	2.336(2)	2.338(2)
						< <i>M4</i> –O,F>	2.412(4)	2.412(4)	2.414(5)	2.415(5)	2.418(5)
<i>Na5</i> –O7	2.585(2)	2.575(2)	2.571(3)	2.578(3)	2.582(3)	<i>Na7</i> –O8	2.90(1)	2.91(2)	2.96(3)	2.93(3)	2.94(3)
<i>Na5</i> –O8	2.563(2)	2.556(2)	2.555(3)	2.564(3)	2.569(3)	<i>Na7</i> –O9	3.86(1)	3.85(2)	3.89(3)	3.90(3)	3.90(3)
<i>Na5</i> –O9	2.534(2)	2.535(2)	2.534(3)	2.535(3)	2.541(3)	<i>Na7</i> –O10	3.84(1)	3.85(2)	3.89(3)	3.85(3)	3.86(3)
<i>Na5</i> –O10	2.505(2)	2.506(2)	2.501(3)	2.503(3)	2.503(3)	<i>Na7</i> –O11	2.84(1)	2.77(2)	2.69(3)	2.71(3)	2.69(3)
<i>Na5</i> –O15	2.574(2)	2.561(2)	2.553(3)	2.552(3)	2.555(3)	<i>Na7</i> –O11'	3.52(1)	3.46(2)	3.38(3)	3.38(3)	3.36(3)
<i>Na5</i> –O17	2.525(2)	2.513(2)	2.509(3)	2.516(3)	2.521(3)	<i>Na7</i> –O13	2.82(1)	2.76(2)	2.68(3)	2.65(3)	2.63(3)
<i>Na5</i> –O20w	2.618(2)	2.653(2)	2.723(2)	2.754(2)	2.718(3)	<i>Na7</i> –O13'	3.40(1)	3.35(2)	3.27(3)	3.34(3)	3.32(3)
<i>Na5</i> –O21w	2.76(3)	2.80(3)	2.83(4)	–	–	<i>Na7</i> –O16	3.19(1)	3.22(2)	3.26(3)	3.30(3)	3.31(3)
<i>Na5</i> –O21w	2.80(3)	2.80(3)	2.86(4)	–	–	<i>Na7</i> –O17	3.00(1)	3.02(2)	3.07(3)	3.12(3)	3.12(3)
<i>Na5</i> –O23w	3.11(5)	2.82(3)	2.85(4)	–	–	<i>Na7</i> –O18	3.49(1)	3.51(2)	3.53(3)	3.51(3)	3.51(3)
<i>Na5</i> –O23w	3.18(4)	2.85(3)	2.91(4)	–	–	<i>Na7</i> –O19	3.15(1)	3.14(2)	3.10(3)	3.14(3)	3.14(3)
<i>Na5</i> –O24w	2.78(3)	2.81(3)	2.86(4)	–	–	<i>Na7</i> –O19'	3.50(1)	3.42(2)	3.30(3)	3.28(3)	3.26(3)
<i>Na5</i> –O24w	2.83(2)	2.83(3)	2.86(4)	–	–	<i>Na7</i> –O20w	3.13(1)	3.22(2)	3.37(3)	3.41(3)	3.40(3)
<i>Na5</i> –F1	2.346(2)	2.299(2)	2.244(3)	2.232(3)	2.273(3)	<i>Na7</i> –O21w	3.24(3)	3.33(4)	3.47(5)	–	–
						<i>Na7</i> –O23w	2.04(4)	2.37(4)	2.54(5)	–	–
<i>K1</i> –O7	2.652(4)	2.632(4)	2.618(4)	2.618(5)	2.639(7)						

	100 °C	200 °C	300 °C	500 °C	600 °C		100 °C	200 °C	300 °C	500 °C	600 °C
<i>K1–O8</i>	2.613(4)	2.588(4)	2.577(4)	2.594(5)	2.630(7)	<i>Na8–O7</i>	2.954(7)	2.97(1)	2.98(2)	3.06(2)	3.09(2)
						<i>Na8–O8</i>	3.812(7)	3.84(1)	3.90(2)	3.98(2)	4.02(2)
<i>K1–O9</i>	2.587(4)	2.573(4)	2.562(4)	2.571(5)	2.595(7)	<i>Na8–O12</i>	3.542(7)	3.54(1)	3.53(2)	3.58(2)	3.60(2)
<i>K1–O10</i>	2.577(4)	2.561(4)	2.546(4)	2.545(5)	2.573(7)	<i>Na8–O14</i>	3.400(7)	3.38(1)	3.40(2)	3.43(2)	3.44(3)
<i>K1–O15</i>	2.627(4)	2.595(4)	2.578(4)	2.589(5)	2.621(7)	<i>Na8–O15</i>	2.919(7)	2.92(1)	2.98(2)	3.03(2)	3.06(3)
<i>K1–O17</i>	2.615(4)	2.590(4)	2.575(4)	2.585(5)	2.610(7)	<i>Na8–O16</i>	2.709(7)	2.69(1)	2.66(2)	2.60(2)	2.58(3)
<i>K1–O21w</i>	2.39(3)	2.45(3)	2.49(4)	–	–	<i>Na8–O16'</i>	3.363(7)	3.29(1)	3.26(2)	3.16(2)	3.12(2)
<i>K1–O21w</i>	2.44(3)	2.47(3)	2.52(4)	–	–	<i>Na8–O18</i>	2.858(7)	2.83(1)	2.82(2)	2.74(2)	2.71(2)
<i>K1–O23w</i>	2.78(5)	2.49(3)	2.52(4)	–	–	<i>Na8–O18'</i>	3.396(7)	3.36(1)	3.30(2)	3.22(2)	3.17(2)
<i>K1–O23w</i>	2.87(4)	2.53(3)	2.57(4)	–	–	<i>Na8–O19</i>	3.015(7)	2.97(1)	2.95(2)	2.92(2)	2.91(2)
<i>K1–O24w(x2)</i>	2.47(3)	2.47(3)	2.52(4)	2.630(5)	–	<i>Na8–O19'</i>	3.323(7)	3.30(1)	3.26(2)	3.15(2)	3.10(2)
<i>K1–F1</i>	2.744(4)	2.658(4)	2.599(4)	–	–	<i>Na8–O20w</i>	3.314(7)	3.38(1)	3.47(2)	3.66(2)	3.75(2)
						<i>Na8–O21w</i>	2.58(3)	2.65(3)	2.78(4)	–	–
<i>Na6–O7</i>	3.780(1)	3.80(2)	3.87(2)	3.92(2)	3.94(3)	<i>Na8–O24w</i>	3.04(3)	3.46(5)	3.56(5)	–	–
<i>Na6–O9</i>	2.86(1)	2.87(2)	2.88(2)	2.84(2)	2.80(3)						
<i>Na6–O10</i>	2.98(1)	2.99(2)	3.05(2)	3.09(2)	3.11(3)						
<i>Na6–O11</i>	3.36(1)	3.36(2)	3.35(2)	3.31(2)	3.29(3)						
<i>Na6–O12</i>	2.83(1)	2.79(2)	2.78(2)	2.82(2)	2.85(3)						
<i>Na6–O12'</i>	3.39(1)	3.33(2)	3.25(2)	3.23(2)	3.22(3)						
<i>Na6–O13</i>	3.39(1)	3.39(2)	3.41(2)	3.43(2)	3.43(3)						
<i>Na6–O14</i>	2.92(1)	2.87(2)	2.81(2)	2.77(2)	2.75(3)						
<i>Na6–O14'</i>	3.49(1)	3.46(1)	3.41(2)	3.45(2)	3.47(3)						
<i>Na6–O15</i>	3.90(1)	3.91(2)	3.94(2)	3.91(2)	3.89(3)						
<i>Na6–O19</i>	3.08(1)	3.06(2)	3.02(2)	3.01(2)	3.01(3)						
<i>Na6–O19'</i>	3.34(1)	3.28(2)	3.22(2)	3.22(2)	3.22(3)						
<i>Na6–O20w</i>	3.19(1)	3.27(2)	3.38(2)	3.40(2)	3.40(3)						
<i>Na6–O23w</i>	3.39(4)	3.38(4)	3.39(5)	–	–						
<i>Na6–O23w'</i>	3.86(5)	3.46(4)	3.38(?)	–	–						
<i>Na6–O24w</i>	2.71(3)	2.54(4)	2.67(5)	–	–						

Таблица 93. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры для фторкарлтонита, исследованного при 25, 100, 200, 300 и 450 °С для кристалла Fcarl-1, а также при 25 и 550 °С для кристалла Fcarl-2.

	Fcarl-1					Fcarl-2	
	25 °С	100 °С	200 °С	300 °С	450 °С	25°С	550 °С
Данные о монокристаллах							
Пр. гр.	<i>P4/mbm</i>						
<i>a</i> (Å)	13.2077(4)	13.1962(13)	13.2293(4)	13.2397(3)	13.2584(3)	13.2082(3)	13.2782(4)
<i>c</i> (Å)	16.7234(5)	16.7190(16)	16.7489(6)	16.7609(5)	16.7822(4)	16.7219(4)	16.8151(4)
<i>V</i> (Å ³)	2917.3(2)	2911.4(6)	2931.3(2)	2938.01(16)	2950.06(15)	2917.25(15)	2964.68(19)
Сбор дифракционных данных							
Общее число отражений	18888	18945	49275	55109	55439	18476	18723
Число уср. отр.	2444	2457	3826	3847	3860	2340	2386
<i>R</i> _{уср} (%)	8.1	8.4	6.3	6.5	6.7	6.6	7.1
<i>h</i> _{min} , <i>h</i> _{max}	-18, 17	-19, 17	-21, 22	-22, 22	-22, 22	-18, 18	-18, 18
<i>k</i> _{min} , <i>k</i> _{max}	-18, 12	-18, 11	-21, 15	-22, 15	-22, 15	-18, 10	-10, 18
<i>l</i> _{min} , <i>l</i> _{max}	-23, 23	-23, 22	-27, 27	-27, 27	-27, 27	-22, 23	-22, 22
Структурное уточнение							
Число независимых отражений (<i>I</i> > 3σ(<i>I</i>))	1736	1700	2573	2520	2387	1742	2520
Число уточняемых параметров	144	144	144	144	144	144	144
Goof	1.121	1.111	1.049	1.018	0.999	1.022	1.018
<i>R</i> (%)	3.34	3.43	3.07	3.04	3.15	2.83	3.04
<i>wR</i> ₂ (%)	4.30	4.29	3.17	3.52	3.81	3.14	3.52
Δρ _{min} /Δρ _{max} (e ⁻ /Å ³)	-0.62, 0.79	-0.64, 0.59	-0.51, 0.67	-0.76, 0.77	-0.57, 0.55	-0.57, 0.65	-0.76, 0.77

Таблица 94. Координаты атомов, заселенности и эквивалентные параметры изотропных (Å^2) и анизотропных атомных смещений в структуре фторкарлтонита, исследованного при 25 и 450 °C для кристалла Fcarl-1 и при 25 и 550 °C для кристалла Fcarl-2.

Позиция	x/a	y/b	z/c	Зас-ть	$U_{\text{экв}}$	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Fcarl-1											
25 °C											
K1	0.5	0	0.2976(1)	1	0.0239	0.0266(4)	0.0266(4)	0.0186(5)	-0.0087(5)	0.0000	0.0000
Na1	0	0	0.2752(1)	1	0.0174	0.0151(6)	0.0151(6)	0.022(1)	0.0000	0.0000	0.0000
Na2	0.1395(1)	0.6395(1)	0.1423(1)	1	0.0256	0.0252(6)	0.0252(6)	0.0264(9)	0.0093(7)	0.0070(5)	0.0070(5)
Na3	0.2230(1)	0.2770(1)	0	1	0.0181	0.0198(7)	0.0198(7)	0.015(1)	-0.0014(9)	0.0000	0.0000
Ca1	0.0609(1)	0.1773(1)	0.1414(1)	1	0.0108	0.0111(2)	0.0110(2)	0.0102(2)	0.0001(2)	-0.0002(2)	0.0003(2)
Si1	0.0738(1)	0.2633(1)	0.4080(1)	1	0.0093	0.0099(3)	0.0104(3)	0.0076(3)	-0.0007(2)	-0.0001(2)	-0.0009(2)
Si2	0.2168(1)	0.1183(1)	0.3077(1)	1	0.0088	0.0091(3)	0.0087(3)	0.0086(3)	-0.0001(2)	-0.0003(2)	0.0001(2)
O1	0.1481(2)	0.1799(2)	0.3721(1)	1	0.0184	0.018(1)	0.019(1)	0.0185(9)	0.0024(7)	0.0041(7)	-0.0057(8)
O2	0.2723(2)	0.0299(1)	0.3596(1)	1	0.0154	0.019(1)	0.0130(9)	0.0144(8)	0.0022(7)	-0.0017(7)	0.0056(7)
O3	0.1516(1)	0.0778(1)	0.2355(1)	1	0.0121	0.0127(8)	0.0116(8)	0.0119(8)	-0.0003(6)	-0.0012(6)	-0.0014(6)
O4	0.3080(2)	0.1920(2)	0.2775(2)	1	0.0135	0.0135(7)	0.0135(7)	0.014(1)	-0.0037(9)	-0.0020(7)	0.0020(7)
O5	0.1257(2)	0.3743(2)	0.4037(2)	1	0.0144	0.0128(7)	0.0128(7)	0.017(1)	-0.0018(9)	-0.0005(7)	0.0005(7)
O6	0.0509(2)	0.2347(2)	0.5	1	0.0155	0.019(1)	0.018(1)	0.009(1)	-0.002(1)	0.0000	0.0000
O7	0.2105(2)	0.1043(2)	0.0671(1)	1	0.0152	0.020(1)	0.0149(9)	0.0110(8)	0.0008(7)	-0.0012(7)	-0.0021(7)
O8	0.1845(2)	0.3155(2)	0.1367(2)	1	0.0175	0.0146(8)	0.0146(8)	0.024(1)	-0.001(1)	0.0037(8)	-0.0037(8)
O9	0.0404(2)	0.2159(3)	0	1	0.0219	0.014(1)	0.039(2)	0.013(1)	0.005(1)	0.0000	0.0000
O10	0.0304(2)	0.3498(2)	0.1819(1)	1	0.0217	0.014(1)	0.018(1)	0.034(1)	-0.0024(7)	0.0063(8)	-0.0062(8)
O11w	0	0	0.4156(4)	0.93(2)	0.0576	0.068(4)	0.068(4)	0.037(4)	0.0000	0.0000	0.0000
O12w	0.448(1)	0.052(1)	0	0.62(3)	0.0938	0.099(10)	0.099(10)	0.083(12)	-0.023(10)	0.0000	0.0000
F13	0	0	0.1185(2)	1	0.0212	0.018(1)	0.018(1)	0.027(2)	0.0000	0.0000	0.0000
C1	0.2129(3)	0.0575(3)	0	1	0.0123	0.013(2)	0.013(2)	0.011(2)	-0.001(1)	0.0000	0.0000
C2	0.1202(2)	0.3798(2)	0.1665(2)	1	0.0134	0.014(1)	0.014(1)	0.012(2)	-0.000(1)	0.0012(9)	-0.001(1)
450 °C											
K1	0.5000	0.0000	0.2988(1)	1	0.0469	0.0501(4)	0.0501(4)	0.0403(5)	-0.0168(5)	0.0000	0.0000
Na1	0.0000	0.0000	0.2771(1)	1	0.0352	0.0274(5)	0.0274(5)	0.051(1)	0.0000	0.0000	0.0000
Na2	0.1404(1)	0.6404(1)	0.1439(1)	1	0.0478	0.0492(6)	0.0492(6)	0.0451(8)	0.0167(7)	0.0113(6)	0.0113(6)
Na3	0.2223(1)	0.2777(1)	0.0000	1	0.0346	0.0377(6)	0.0377(6)	0.0284(8)	-0.0048(8)	0.0000	0.0000
Ca1	0.0611(1)	0.1773(1)	0.1424(1)	1	0.0204	0.0201(1)	0.0200(1)	0.0211(1)	-0.0003(1)	-0.0007(1)	0.0007(1)
Si1	0.0749(1)	0.2627(1)	0.4079(1)	1	0.0158	0.0153(2)	0.0180(2)	0.0141(2)	-0.0020(2)	0.0001(1)	-0.002(1)
Si2	0.21687(3)	0.11780(3)	0.30951(3)	1	0.0151	0.0153(2)	0.0142(2)	0.0159(2)	-0.0004(1)	-0.0010(2)	0.00041(14)

Позиция	x/a	y/b	z/c	Зас-ть	$U_{\text{ЭКВ}}$	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O1	0.14629(13)	0.17737(13)	0.37268(10)	1	0.0358	0.0357(8)	0.0350(8)	0.0367(8)	0.0112(7)	0.0100(7)	-0.0089(7)
O2	0.27145(12)	0.02929(11)	0.36076(8)	1	0.0280	0.0353(7)	0.0214(6)	0.0273(6)	0.0050(5)	-0.0031(6)	0.0084(5)
O3	0.15341(10)	0.07856(10)	0.23636(8)	1	0.0230	0.0228(6)	0.0235(6)	0.0228(6)	-0.0017(4)	-0.0063(5)	-0.0024(5)
O4	0.30825(12)	0.19175(12)	0.28129(12)	1	0.0247	0.0245(5)	0.0245(5)	0.0252(9)	-0.0094(7)	-0.0022(5)	0.0022(5)
O5	0.12771(12)	0.37229(12)	0.40042(14)	1	0.0292	0.0248(6)	0.0248(6)	0.0380(11)	-0.0088(7)	-0.0031(6)	0.0031(6)
O6	0.05323(17)	0.23748(18)	0.5000	1	0.0284	0.0358(11)	0.0354(11)	0.0139(7)	-0.0047(8)	0.0000	0.0000
O7	0.21099(12)	0.10391(12)	0.06700(9)	1	0.0288	0.0364(8)	0.0290(7)	0.0211(6)	0.0025(6)	-0.0024(6)	-0.0052(5)
O8	0.18426(12)	0.31574(12)	0.13770(16)	1	0.0331	0.0263(6)	0.0263(6)	0.0466(13)	-0.0022(8)	0.0081(7)	-0.0081(7)
O9	0.03958(18)	0.2132(3)	0.0000	1	0.0423	0.0211(9)	0.079(2)	0.0266(10)	0.0036(11)	0.0000	0.0000
O10	0.03123(12)	0.34978(13)	0.18284(13)	1	0.0399	0.0242(7)	0.0318(8)	0.0638(12)	-0.0065(6)	0.0115(7)	-0.0104(8)
O11w	0.0000	0.0000	0.4224(7)	0.72(2)	0.1022	0.101(6)	0.101(6)	0.105(8)	0.0000	0.0000	0.0000
O12w	0.4602(14)	0.0398(14)	0.0000	0.58(3)	0.1894	0.202(19)	0.202(19)	0.164(18)	-0.027(19)	0.0000	0.0000
F13	0.0000	0.0000	0.12082(17)	1	0.0335	0.0294(7)	0.0294(7)	0.0417(14)	0.0000	0.0000	0.0000
C1	0.2123(2)	0.0568(2)	0.0000	1	0.0222	0.0240(11)	0.0237(11)	0.0188(10)	-0.0019(9)	0.0000	0.0000
C2	0.12037(15)	0.37963(15)	0.16757(18)	1	0.0259	0.0228(7)	0.0228(7)	0.0320(13)	-0.0039(9)	0.0016(7)	-0.0016(7)

Fcarl-2**25 °C**

K1	0.5000	0.0000	0.29757(7)	1	0.0245	0.0266(4)	0.0266(4)	0.0204(6)	-0.0094(5)	0.0000	0.0000
Na1	0.0000	0.0000	0.27514(13)	1	0.0172	0.0148(6)	0.0148(6)	0.0221(10)	0.0000	0.0000	0.0000
Na2	0.13941(10)	0.63941(10)	0.14218(11)	1	0.0267	0.0265(5)	0.0265(5)	0.0270(8)	0.0116(7)	0.0079(6)	0.0079(6)
Na3	0.22297(12)	0.27703(12)	0.0000	1	0.0182	0.0194(7)	0.0194(7)	0.0157(9)	-0.0028(8)	0.0000	0.0000
Ca1	0.06085(3)	0.17730(4)	0.14146(3)	1	0.0112	0.0107(2)	0.0111(2)	0.0119(2)	0.00039(14)	-0.00027(17)	0.00047(18)
Si1	0.07397(5)	0.26340(5)	0.40803(4)	1	0.0096	0.0096(3)	0.0102(3)	0.0090(3)	-0.0007(2)	-0.0001(2)	-0.0011(2)
Si2	0.21691(5)	0.11823(5)	0.30771(4)	1	0.0092	0.0094(3)	0.0082(3)	0.0099(3)	0.0000(2)	-0.0001(2)	0.0006(2)
O1	0.14795(14)	0.18002(14)	0.37190(11)	1	0.0189	0.0176(9)	0.0193(9)	0.0198(8)	0.0041(7)	0.0040(7)	-0.0056(8)
O2	0.27232(14)	0.02948(13)	0.35952(10)	1	0.0164	0.0201(9)	0.0131(8)	0.0160(8)	0.0019(6)	-0.0020(7)	0.0059(7)
O3	0.15146(13)	0.07805(13)	0.23557(10)	1	0.0129	0.0122(8)	0.0138(8)	0.0127(8)	-0.0013(6)	-0.0028(6)	-0.0013(7)
O4	0.30842(14)	0.19158(14)	0.27719(15)	1	0.0148	0.0149(7)	0.0149(7)	0.0145(11)	-0.0042(9)	-0.0019(7)	0.0019(7)
O5	0.12552(14)	0.37448(14)	0.40370(16)	1	0.0149	0.0129(7)	0.0129(7)	0.0190(12)	-0.0033(9)	0.0012(7)	-0.0012(7)
O6	0.0506(2)	0.2343(2)	0.5000	1	0.0164	0.0181(13)	0.0199(13)	0.0110(11)	-0.0043(10)	0.0000	0.0000
O7	0.21029(14)	0.10457(14)	0.06722(10)	1	0.0155	0.0184(9)	0.0161(9)	0.0119(7)	0.0018(6)	-0.0006(7)	-0.0026(7)
O8	0.18420(14)	0.31580(14)	0.13660(16)	1	0.0177	0.0149(7)	0.0149(7)	0.0231(13)	-0.0002(9)	0.0058(8)	-0.0058(8)
O9	0.0398(2)	0.2162(2)	0.0000	1	0.0221	0.0122(12)	0.0413(18)	0.0128(12)	0.0025(11)	0.0000	0.0000
O10	0.03007(14)	0.34972(15)	0.18184(12)	1	0.0217	0.0155(9)	0.0171(9)	0.0326(10)	-0.0022(7)	0.0048(8)	-0.0060(8)
O11w	0.0000	0.0000	0.4157(4)	1.016(17)	0.0638	0.072(3)	0.072(3)	0.047(4)	0.0000	0.0000	0.0000

Позиция	x/a	y/b	z/c	Зас-ть	$U_{\text{ЭКВ}}$	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O12w	0.4472(9)	0.0528(9)	0.0000	0.650(19)	0.1011	0.104(8)	0.104(8)	0.096(10)	-0.029(9)	0.0000	0.0000
F13	0.0000	0.0000	0.11835(19)	1	0.0219	0.0192(9)	0.0192(9)	0.0272(16)	0.0000	0.0000	0.0000
C1	0.2126(3)	0.0574(3)	0.0000	1	0.0128	0.0102(14)	0.0157(16)	0.0126(15)	-0.0018(12)	0.0000	0.0000
C2	0.11969(19)	0.38031(19)	0.1672(2)	1	0.0138	0.0137(9)	0.0137(9)	0.0141(15)	0.0009(12)	-0.0005(9)	0.0005(9)
550 °C											
K1	0.5000	0.0000	0.29887(14)	1	0.0577	0.0610(9)	0.0610(9)	0.0511(12)	-0.023(1)	0.0000	0.0000
Na1	0.0000	0.0000	0.2790(2)	1	0.0451	0.0327(10)	0.0327(10)	0.070(2)	0.0000	0.0000	0.0000
Na2	0.14101(17)	0.64101(17)	0.14495(17)	1	0.0573	0.0592(11)	0.0592(11)	0.0537(15)	0.021(1)	0.014(1)	0.014(1)
Na3	0.22131(19)	0.27869(19)	0.0000	1	0.0393	0.0432(12)	0.0432(12)	0.0315(15)	-0.006(2)	0.0000	0.0000
Ca1	0.06090(5)	0.17741(5)	0.14306(4)	1	0.0227	0.0217(3)	0.0219(3)	0.0246(3)	-0.0002(2)	-0.0012(3)	0.0013(3)
Si1	0.07505(6)	0.26280(6)	0.40767(5)	1	0.0158	0.0147(4)	0.0183(4)	0.0145(3)	-0.0025(3)	-0.0001(3)	-0.0021(3)
Si2	0.21655(6)	0.11790(6)	0.31061(5)	1	0.0156	0.0163(4)	0.0132(4)	0.0173(3)	-0.0005(3)	-0.0008(3)	0.0005(3)
O1	0.1445(2)	0.1757(2)	0.37368(16)	1	0.0407	0.0381(15)	0.0398(15)	0.0443(15)	0.0113(12)	0.0104(13)	-0.0119(13)
O2	0.2710(2)	0.02898(17)	0.36137(14)	1	0.0307	0.0390(15)	0.0224(12)	0.0306(11)	0.0043(10)	-0.0035(12)	0.0102(10)
O3	0.15429(18)	0.07915(18)	0.23714(13)	1	0.0263	0.0266(12)	0.0258(12)	0.0267(11)	-0.0025(9)	-0.0081(10)	-0.0037(10)
O4	0.3075(2)	0.1925(2)	0.2834(2)	1	0.0283	0.0260(11)	0.0260(11)	0.0327(18)	-0.014(1)	-0.0024(1)	0.0024(1)
O5	0.1287(2)	0.3713(2)	0.3982(2)	1	0.0323	0.0270(11)	0.0270(11)	0.043(2)	-0.011(1)	-0.0043(13)	0.0043(13)
O6	0.0537(3)	0.2404(3)	0.5000	1	0.0325	0.040(2)	0.042(2)	0.0161(13)	-0.004(2)	0.0000	0.0000
O7	0.2110(2)	0.1039(2)	0.06660(14)	1	0.0347	0.0458(16)	0.0343(15)	0.0239(11)	0.0022(12)	-0.0030(12)	-0.0057(11)
O8	0.1841(2)	0.3159(2)	0.1378(3)	1	0.0386	0.0305(12)	0.0305(12)	0.055(2)	-0.003(2)	0.0110(14)	-0.0110(14)
O9	0.0384(3)	0.2125(4)	0.0000	1	0.0494	0.027(2)	0.092(4)	0.0301(19)	0.007(2)	0.0000	0.0000
O10	0.0317(2)	0.3497(2)	0.1830(2)	1	0.0487	0.0301(15)	0.0353(16)	0.081(2)	-0.009(1)	0.0153(15)	-0.0144(16)
O11w	0.0000	0.0000	0.4329(18)	0.50(2)	0.1472	0.101(13)	0.101(13)	0.24(3)	0.0000	0.0000	0.0000
O12w	0.466(2)	0.034(2)	0.0000	0.48(2)	0.2125	0.23(3)	0.23(3)	0.18(3)	0.02(4)	0.0000	0.0000
F13	0.0000	0.0000	0.1222(3)	1	0.0391	0.0330(14)	0.0330(14)	0.051(3)	0.0000	0.0000	0.0000
C1	0.2123(4)	0.0569(4)	0.0000	1	0.0244	0.025(2)	0.026(2)	0.023(2)	-0.003(2)	0.0000	0.0000
C2	0.1203(3)	0.3797(3)	0.1684(3)	1	0.0284	0.0273(15)	0.0273(15)	0.031(2)	-0.003(2)	0.0031(15)	-0.0031(15)

Таблица 95. Выборочные геометрические параметры (межатомные расстояния (Å) для полиэдров) в структуре фторкарлтонита, исследованного при 25 и 450 °С (кристалл Fcarl-1) и при 550 °С (кристалл Fcarl-2).

	Fcarl-1		Fcarl-2
	25 °С	450 °С	550 °С
Si1–O1	1.593(2)	1.5887(16)	1.586(3)
Si1–O2	1.5954(19)	1.5958(14)	1.589(2)
Si1–O5	1.6206(12)	1.6179(9)	1.6149(15)
Si1–O6	1.6122(11)	1.6078(8)	1.6059(12)
<Si1–O>	1.605(3)	1.603(2)	1.599(3)
Si2–O1	1.626(2)	1.6197(15)	1.622(3)
Si2–O2	1.6291(19)	1.6250(14)	1.626(2)
Si2–O3	1.5764(19)	1.5765(13)	1.573(2)
Si2–O4	1.6286(11)	1.6289(8)	1.6276(13)
<Si2–O>	1.615(3)	1.613(3)	1.612(3)
Na1–O3 (×4)	2.347(2)	2.3854(15)	2.408(3)
Na1–F13	2.620(4)	2.623(4)	2.637(6)
Na1–O11w	2.349(7)	2.437(11)	2.59(3)
<Na1–O,F>	2.393(9)	2.434(12)	2.477(31)
Na2–O4	2.464(3)	2.498(3)	2.520(5)
Na2–O7 (×2)	2.392(2)	2.4046(19)	2.416(3)
Na2–O10 (×2)	2.345(2)	2.371(2)	2.384(4)
Na2–O12w	2.886(3)	3.065(16)	3.16(2)
<Na2–O>	2.471(6)	2.519(5)	2.547(22)
Na3–O7 (×4)	2.548(2)	2.568(2)	2.581(3)
Na3–O8 (×2)	2.396(3)	2.418(3)	2.419(4)
Na3–O9 (×2)	2.544(3)	2.569(3)	2.583(5)
<Na3–O>	2.509(6)	2.531(6)	2.541(11)
Ca1–O3	2.3757(19)	2.3875(14)	2.396(2)
Ca1–O3'	2.4388(18)	2.4526(14)	2.461(2)
Ca1–O7	2.526(2)	2.5493(16)	2.565(3)
Ca1–O7'	2.548(2)	2.5662(16)	2.577(3)
Ca1–O8	2.4504(5)	2.4579(4)	2.4628(7)
Ca1–O9	2.4333(9)	2.4531(8)	2.4683(13)
Ca1–O10	2.410(2)	2.4176(18)	2.416(3)
Ca1–F13	2.5054(7)	2.5129(5)	2.5152(9)
<Ca1–O,F>	2.461(4)	2.474(4)	2.483(6)
K1–O2 (×4)	3.205(2)	3.2269(16)	3.240(3)
K1–O5 (×2)	2.943(3)	2.939(2)	2.938(4)
K1–O10 (×4)	2.800(2)	2.816(2)	2.820(3)
<K1–O>	2.991(7)	3.005(6)	3.012(10)
C1–O7 (×2)	1.282 (3)	1.2860 (19)	1.282(3)
C1–O9	1.293 (5)	1.278 (3)	1.265(6)
C2–O10 (×2)	1.276 (3)	1.272 (2)	1.267(3)
C2–O8	1.301 (4)	1.299 (4)	1.304(6)

Таблица 96. Некоторые значения анионных расстояний (Å) и углов (°) в структуре фторкарлтонита, исследованного при 25, 100, 200, 300 и 450 °С (кристалл Fcarl-1) и при 550 °С (кристалл Fcarl-2).

	25 °С	100 °С	200 °С	300 °С	450 °С	550 °С
O11w–O11w	2.822(13)	2.806(15)	2.791(12)	2.756(14)	2.61(2)	2.26(6)
O12w–O12w	1.95(4)	1.85(5)	1.76(4)	1.67(4)	1.49(5)	1.28(7)
O6–O6	4.005(6)	3.985(6)	3.987(4)	3.965(4)	3.924(5)	3.866(8)
O5–O5	3.221(5)	3.228(6)	3.261(4)	3.288(4)	3.342(5)	3.424(8)
O1–O2	2.581(3)	2.578(3)	2.5822(19)	2.5816(19)	2.578(2)	2.581(4)
O5–O6–O5	104.81(6)	104.46 (7)	103.88(4)	103.03(5)	101.41(6)	101.029(86)
O2–O1–O3	100.43(9)	100.67(9)	100.82(6)	101.10(6)	101.52(7)	102.028(116)

Таблица 97. Суммы валентных усилий для ионов в структуре фторкарлтонита, исследованного при 25 °С (кристалл Fcarl-1) и 550 °С (кристалл Fcarl-2).

Fcarl-1 при 25 °С	Si1	Si2	K1	Na1	Na2	Na3	Ca1	C1	C2	Σ
O1	1.087	0.995								2.082
O2	1.082	0.987	0.055 ^[x4]							2.124
O3		1.139		0.23 ^[x4]			0.331			1.979
							0.279			
O4		0.978 ^(x2)			0.168					0.168
O5	1.008 ^(x2)		0.112 ^[x2]							2.128
O6	1.033 ^(x2)									2.066
O7					0.204 ^[x2]	0.134 ^[x4]	0.221	1.339 ^[x2]		2.106
							0.208			
O8						0.201 ^[x2]	0.271 ^(x2)		1.272	2.015
O9						0.135 ^[x2]	0.284 ^(x2)	1.3		2.003
O10			0.164 ^[x4]		0.231 ^[x2]		0.302		1.361 ^[x2]	
O11w				0.229						0.229
O12w					0.054					0.054
F13				0.0908			0.194 ^(x4)			0.867
Σ	4.21	4.099	1.1	1.2398	1.092	1.208	2.09	3.978	3.994	

[×2], [×4]: для расчета суммы валентных усилий катионов.

(×2), (×4): для расчета суммы валентных усилий анионов.

Fcarl_2 при 550 °С	Si1	Si2	K1	Na1	Na2	Na3	Ca1	C1	C2	Σ
O1	1.108	1.005								2.113
O2	1.099	0.995	0.050 ^[x4]							2.144
O3		1.148		0.195 ^[x4]			0.314			1.92
							0.263			
O4		0.989 ^(x2)			0.144					2.122
O5	1.025 ^(x2)		0.113 ^[x2]							2.128
O6	1.050 ^(x2)									2.1
O7					0.191 ^[x2]	0.122 ^[x4]	0.199	1.339 ^[x2]		2.043
							0.192			
O8						0.189 ^[x2]	0.262 ^(x2)		1.262	1.975
O9						0.121 ^[x2]	0.258 ^(x2)	1.402		2.039
O10			0.156 ^[x4]		0.208 ^[x2]		0.297		1.394 ^[x2]	2.055
O11w				0.119						0.119
O12w					0.026					0.026
F13				0.087			0.188 ^(x4)			0.839
Σ	4.282	4.137	1.05	0.986	0.968	1.108	2.493	4.08	4.05	

[×2], [×4]: для расчета суммы валентных усилий катионов.

(×2), (×4): для расчета суммы валентных усилий анионов.