

На правах рукописи



Аксенов Сергей Михайлович

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННЫХ
МИНЕРАЛОВ ИЗ ПОЗДНИХ АССОЦИАЦИЙ, СВЯЗАННЫХ С
МАГМАТИЧЕСКИМИ КОМПЛЕКСАМИ

25.00.05 – минералогия, кристаллография

Автореферат диссертации на соискании ученой степени кандидата
геолого-минералогических наук

Москва – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук
Расцветаева Рамиза Кераровна

Официальные оппоненты: Белоконева Елена Леонидовна,
доктор химических наук, профессор,
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, геологический
факультет, доцент

Портнов Александр Михайлович,
доктор геолого-минералогических наук,
профессор, Российский государственный
геологоразведочный университет имени
С. Орджоникидзе, геологоразведочный
факультет, профессор

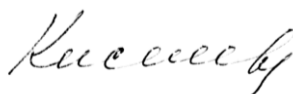
Ведущая организация: ФГУП Всероссийский институт
минерального сырья (ВИМС)

Защита состоится 30 марта 2012 года в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 501.002.06 при Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова по адресу: 119234, Москва, Ленинские горы, МГУ, корпус «А», геологический факультет, аудитория 829.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан « » февраля 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Киселева
Ирина Александровна

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

Минералы палеовулканических областей Айфель (Германия) и Арис (Намибия) характеризуются специфическими условиями кристаллизации: изначально высокие, но быстро спадающие температуры, низкое давление, высокие градиенты концентраций и температуры, высокая активность кислорода и низкая – воды. В этих неравновесных условиях кристаллизуются минералы, в которых можно ожидать ряд специфических особенностей, проявляющихся в симметрии, характере изоморфизма и упорядочения катионов. Во многом сходные условия минералообразования (быстро спадающая температура, высокие градиенты концентраций химических элементов и температуры) характерны и для метасоматитов. Отличительной чертой Ташелгинского проявления скарноидов (Горная Шория, Кемеровская область), которое образовалось на контакте магмы с карбонатными породами, является его аномально высокая глиноземистость. Хотя геологическое и геохимическое изучение этих регионов проводится уже давно, их полных и детальными минералогических и минерало-кристаллохимических исследований ни в зарубежной, ни в отечественной литературе нет, что и послужило стимулом для исследования методом рентгеноструктурного анализа минералов, главным образом, из поздних парагенезисов Айфеля.

Изучение посткристаллизационных преобразований, отражающихся на изменении химического состава и структуры в минералах группы эвдиалита позволяют определить геохимическую и кристаллохимическую эволюцию минералов в породах поздних ассоциаций щелочных массивов Кольского полуострова; установить причины понижения симметрии вследствие катионного упорядочения элементов в ключевых позициях структуры и выделить структурно-типomorphicные минералы для различных постмагматических обстановок.

Исследование кристаллохимических особенностей минералов и их вариативности необходимо для палеогеохимических реконструкций. Фракционирование химических элементов приводит к концентрированию дефицитных компонентов в минералах. В частности, в эвдиалитах это Zr, Hf, Nb, Ti, Ta, REE; в минералах группы чевкинита – Ti и REE. Структурные данные по этим минералам могут быть использованы при разработке технологических схем экстрагирования из них этих элементов.

Цели и задачи работы.

1. Изучение кристаллических структур и установление взаимосвязи состав-структура-условия кристаллизации 17 минералов, образовавшихся в поздних ассоциациях вулканических регионов Айфель (Германия), Арис (Намибия), щелочных комплексов Кольского п-ова (Хибинский, Ловозерский, Ковдорский) и скарноидов Горной Шории (Западная Сибирь). Рассмотрение вопросов фракционирования и концентрирования редких и переходных элементов.
2. Выявление структурных особенностей изученных минералов, таких как

упорядочение катионов, в том числе связанное с понижением симметрии, псевдосимметричность, изо- и гетеровалентный изоморфизм, микродвойникование, и связи этих особенностей с различными условиями минералообразования.

3. Проведение сравнительного кристаллохимического анализа для групп минералов, структуры которых содержат трехслойные *TOT*- и *HOH*-модули различной топологии.

4. Изучение процессов окисления Fe^{2+} в структурах природных и прокаленных эвдиалитов, упорядочения Ca, Mn и Fe в шестичленных кольцах минералов серии онейллита и изоморфизма Nb с Zr в каркасе нового Zr, Nb-силиката со структурным типом эвдиалита.

Фактический материал и методика исследования.

Минералы, изученные в настоящей работе, собраны Чукановым Н.В., Хомяковым А.П., Пековым И.В., Ананьевым С.А. и Г. Блассом в ходе полевых работ и предоставлены нам для изучения. Большинство исследований выполнено на материале из вулканического региона Айфель (Германия), а также из фонолитового массива Арис (Намибия), Хибинского и Ловозерского щелочных массивов (Кольский п-ов, Россия) и скарноидов Горной Шории (Западная Сибирь). При участии автора определены кристаллические структуры 19 образцов – главным образом силикатов, сульфата и сложного оксида. Дифракционные эксперименты получены на монокристаллических дифрактометрах Xcalibur Oxford Diffraction, Bruker SMART и Agilent SuperNova (с CCD-детекторами). Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ AREN и Jana2006. Большая часть структур решена прямыми методами с применением процедуры «коррекции фаз», реализованной в комплексе программ AREN, и методом «charge flipping» (Jana2006). Уточнение моделей структур чередовалось с пополнением их рядом позиций внекаркасных атомов (нередко с неполной заселенностью и расщеплением), найденных из серий разностных синтезов электронной плотности. Уточнение проводилось на основе кристаллохимических критериев и контролировалось *R*-фактором. Для некоторых позиций атомов использовались смешанные кривые атомного рассеяния. Поправка на поглощение вводилась по программам SADABS и DIFABS для образцов произвольной формы. Химический состав минералов изучен электронно-зондовым методом на приборах Oxford INCA Wave 700 (волновой анализатор) и Tescan VEGA-II XMU INCA Energy 450 (энергодисперсионный анализатор). Для определения тонких особенностей строения минералов (катионное упорядочение, изоморфизм, характер H-содержащих группировок, особенности анионных группировок) использована ИК-спектроскопия (спектрометр ALPHA FTIR, Bruker Optics и спектрофотометр SPECORD 75 IR, Carl Zeiss).

Научная новизна.

Определены кристаллические структуры 17 минералов (и двух термообработанных образцов), 6 из которых утверждены в качестве самостоятельных минеральных видов (лилейит, шюллерит, перрьерит-(La),

осумилит-(Mg), гюнтерблассит и ташелгит). Установлено 3 новых структурных типа (ташелгита, гюнтерблассита и шюллерита). Еще 2 новых минерала находятся на рассмотрении CNMNC IMA.

Определение кристаллических структур лилейита, Fe-аналога лилейита и шюллерита пополнило группу лампрофиллита за счет Mg- и Fe-доминантных членов и позволило разработать номенклатуру и современную классификацию минералов этой группы.

В минералах из вулканических пород горного региона Айфель (Германия) установлена высокая степень катионного упорядочения, что в ряде случаев привело к понижению симметрии до триклинной. В частности, установлен первый триклинный (псевдомоноклинный) высококальциевый высококофтористый амфибол.

Расширены представления о кристаллохимии слоистых и псевдослоистых минералов, содержащих трехслойные *TOT*- и *HOH*-модули различной топологии.

Впервые изучен центросимметричный Zr, Nb-силикат со структурным типом эвдиалита и таким образом установлено, что в структурном типе эвдиалита кристаллизуются не только цирконо- и титаносиликаты, но могут кристаллизоваться и ниобосиликаты.

С учетом нового структурного типа гюнтерблассита выделена полисоматическая серия маунтинит-родезит-гюнтерблассит.

Практическая значимость.

Проведенные исследования необходимы для решения ряда теоретических и прикладных задач современной минералогии. Полученные данные о новых и потенциально новых минералах важны для дальнейшего развития минералогии и кристаллохимии. Они не только дополняют существующий справочный материал и способствуют уточнению минералогической номенклатуры, но и помогают реконструировать условия минералообразования на разных стадиях эволюции пород щелочных массивов. Минералогические и кристаллохимические критерии являются вполне самостоятельными критериями в палеорекострукциях и позволяют уточнить геохимические особенности различных регионов.

Для минералов группы эвдиалита и чевкинита полученные результаты могут быть использованы для разработки новых высокотехнологичных способов экстрагирования полезных компонентов, таких как *REE*, Zr, Hf, Ti, Nb, Ta, и создания современных схем обогащения руд.

Защищаемые положения.

1. Определены кристаллические структуры и установлены кристаллохимические формулы для 19 минералов (17 природных и двух термообработанных), 6 из которых утверждены в качестве новых минеральных видов. Установлены три новых структурных типа (ташелгита, гюнтерблассита и шюллерита).

2. Структурные отличия минералов поздних парагенезисов от более ранних заключаются в высокой степени катионного упорядочения, которое часто сопровождается понижением симметрии.

3. Для минералов группы чевкинита ведущую роль в формировании соотношения *REE* элементов играет не кристаллохимическая избирательность, а внешние факторы - существенно окислительные условия, характерные для высокотемпературных процессов минералообразования в полостях вулканитов.

В минералах группы эвдиалита окисление железа связано со структурной перестройкой, которая при термообработке образцов происходит поэтапно: сначала окисляется часть двухвалентного железа в квадратной координации, а затем трехвалентное железо смещается из квадрата и достраивает свою координацию до пирамидальной.

4. Замещение Са на Mn и Fe с их упорядочением в низкокальциевых низкосимметричных минералах серии онейллита является типоморфным признаком кальцийдефицитных ультраагпаитовых пегматитов.

5. В структурном типе эвдиалита Zr, Nb-силикат указывает на возможность существования ниобосиликатов наряду с титаносиликатами.

Апробация работы.

Материалы, изложенные в диссертации, были представлены на 22 Конгрессе Международного Союза Кристаллографов (Мадрид, 2011); на первом Национальном кристаллографическом симпозиуме (София, 2009); на 7 и 8 Национальных конференциях по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов (Москва, 2009, 2011); на 5 Национальной кристаллохимической конференции (Казань, 2009); на 10 Международной конференции «Новые идеи в науках о Земле» (Москва, 2011); на Международной научной конференции «Федоровская сессия» (Санкт-Петербург, 2010); на 17 Международном совещании «Кристаллохимия, Рентгенография и спектроскопия минералов» (Санкт-Петербург, 2011); на Международных симпозиумах «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-(Сочи, 2010, 2011); на Международном молодежном научном форуме «ЛОМОНОСОВ» (Москва, 2011); на 5-ой Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодые – наукам о Земле» (Москва, 2010); на 2 и 3 Всероссийских молодежных конференциях «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Миасс, 2010, 2011); на Международном минералогическом семинаре «Минералогическая интервенция в микро- и наномир» (Сыктывкар, 2009); на первом Международном междисциплинарном симпозиуме «Термодинамика неупорядоченных сред и пьезоактивных материалов» (Пятигорск, 2009); на второй конференции-школе для молодых ученых «Дифракционные методы исследования вещества: от молекул к кристаллам и наноматериалам» (Черноголовка, 2010); на 30-х чтениях памяти академика Белова Н.В. (Нижний Новгород, 2011).

Научные результаты отмечены дипломами: диплом лауреата Премии имени академика Н.В. Белова (ИК РАН, 2010); диплом 2-ой степени за лучшую научную работу, представленную на Всероссийский конкурс научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области наук о Земле в рамках Всероссийского фестиваля науки (Томск, 2011); диплом за лучший

доклад (1 место) на 2 Всероссийской молодежной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования – 2010» (Миасс, 2010); диплом 2-ой степени на Всероссийской конференции-конкурсе студентов выпускного курса (СПбГИ (ТУ) им. Плеханова, 2011); диплом 1-ой степени за лучшую научно-исследовательскую работу (РГГРУ им. С. Орджоникидзе, 2011).

Публикации.

По результатам исследований опубликован 1 обзор, 13 статей и тезисы 18 докладов. Еще 5 статей находятся в печати.

Объем и структура работы.

Работа состоит из введения, 6 глав и заключения. Общий объем – 149 страниц, включая 68 таблиц, 40 рисунков и список литературы из 117 наименований.

Благодарности.

Автор выражает глубокую и искреннюю благодарность своему научному руководителю главному научному сотруднику, д. г.-м. н. Расцветаевой Р.К. Автор особо благодарен ведущему научному сотруднику, д. ф.-м. н. Чуканову Н.В. (ИПХФ РАН) за сотрудничество и помощь на всех этапах выполнения работы. Проф. Пекова И.В., проф. Хомякова А.П., доц. Ананьева С.А. автор благодарит за предоставленные образцы. Выполнение работы было бы затруднительно без помощи Верина И.А., которому автор выражает свою признательность. Исследование ряда образцов стало возможным при сотрудничестве с коллегами из Германии Г. Блассом, Б. Тернесом и В. Шюллером. Автор также благодарит проф. Еремина Н.Н. и ученого секретаря ИК РАН Макарову И.П. за постоянную поддержку. Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 07-05-00094-а; 10-05-00092-а) и грантов ведущих научных школ (НШ-3848.2010.5).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В шести главах изложены результаты экспериментальных и кристаллохимических исследований 19 структур. Основные характеристики кристаллов и экспериментальные данные по определению и уточнению структур собраны в табл. 1.

Таблица 1. Основные характеристики изученных минералов и некоторые монокристалльные экспериментальные данные

Минерал	Формула	Синг. Пр. гр.	$a, \text{Å}$ $\alpha, ^\circ$	$b, \text{Å}$ $\beta, ^\circ$	$c, \text{Å}$ $\gamma, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$	R -фактор, % Кол-во рефл.	N
Лилейит	$\text{Ba}_2(\text{Na}, \text{Fe}, \text{Ca})_3\text{MgTi}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2\text{O}_2\text{F}_2$	Мон. $C2/m$	19.905(1)	7.098(1) 96.349(5)	5.405(1)	758.93	3.05 3191 $F > 3\sigma$	12
Fe-аналог лилейита	$\text{Ba}_2(\text{Na}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_3(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg})\text{Ti}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2\text{O}_2\text{F}_2$	Мон. $C2/m$	19.9601(3)	7.0979(1) 96.368(1)	5.4074(1)	761.36	4.97 4157 $F > 3\sigma$	12
Шюллерит	$\text{Ba}_2\text{Ti}_2(\text{Fe}, \text{Na}, \text{Mg})_4[\text{Si}_2\text{O}_7]_2\text{O}_3\text{F}$	Трикл. $P1$	5.4027(1) 99.816(1)	7.0656(1) 99.624(1)	10.2178(1) 90.084(1)	378.75	3.7 5399 $F > 3\sigma$	30
Гидратированный вуоннемит	$(\text{H}_2\text{O}, \text{Na})_8(\text{Na}, \text{Ti})_4\text{Nb}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2[\text{PO}]_2\text{H}_4^+\text{O}_3\text{F}$	Трикл. $P1$	5.4712(1) 92.623(2)	7.1626(1) 95.135(1)	14.3702(3) 90.440(1)	560.25	3.4 5849 $F > 3\sigma$	46
Триклинный амфибол	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_2(\text{Ca}, \text{Na})_4(\text{Mg}, \text{Fe})_5(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ti})_5$ $[\text{Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{44}](\text{F}, \text{O})_4$	Трикл. $P1$	5.3113(1) 90.016(2)	18.0457(3) 105.543(4)	9.8684(2) 89.985(2)	911.25	2.7 6432 $F > 3\sigma$	84
Са-туперссуатсиаит	$\text{NaCa}(\text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Mn})_5[\text{Si}_8\text{O}_{19}(\text{OH})] (\text{OH})_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Трикл. $P\bar{1}$	5.2527(2) 90	17.901(1) 97.278(4)	13.727(1) 90	1280.3	6.2 4160 $F > 7\sigma$	51
Zr, Nb-эвдиалит	$[\text{Na}, \text{H}_3\text{O}, \text{Ca}, \text{K}]_{15}\text{Ca}_6[\square, \text{Mn}, \text{Fe}]_3[\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}]$ $[\text{Si}_{24}\text{O}_{68}(\text{O}, \text{OH})_4] [\text{Ti}_2] (\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Триг. $R\bar{3}m$	14.106(1)		30.689(3)	5287.9	6.6 667 $F > 4\sigma$	37
Типовой эвдиалит			14.2645(1)		29.9635(5)	5280.03	3.6 1491 $F > 3\sigma$	52
Прокаленный, T=700	$\text{Na}_{15}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{72}(\text{O}, \text{OH})_2\text{Cl}_2$	Триг. $R3m$	14.1307(1)		30.1229(3)	5209.00	9.1 2903 $F > 3\sigma$	28
Прокаленный, T=800			14.1921(2)		30.2417(5)	5275.07	8.5 2832 $F > 3\sigma$	28
Mn-аналог раслакита	$[\text{Na}(\text{H}_3\text{O})]_{15}[\text{Ca}_3\text{Mn}_3]\text{Na}_3\text{Zr}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ $[\text{Si}_{25}\text{O}_{72}\text{OH}] (\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Триг. $R3$	14.218(1)		30.349(2)	5313.1	3.8 3541 $F > 3\sigma$	72

Гиперциркониевый эвдиалит	$[\text{Na}, \text{H}_3\text{O}]_{15} [\text{Ca}_3\text{Fe}_3] (\text{Na}, \text{Zr})_3 \text{Zr}_3 (\text{Al}, \text{Si})$ $[\text{Si}_{25}\text{O}_{72}(\text{OH})] (\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Триг. <i>R3</i>	14.222(3)		30.165(5)	5283.9	3.5 3124 $F > 3\sigma$	69
Перрьерит-(La)	$(\text{La}, \text{Ce}, \text{Ca})_4\text{Fe}^{2+}(\text{Ti}, \text{Fe})_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$	Мон. <i>P2₁/a</i>	13.668(1)	5.6601(6) 113.64(1)	11.743(1)	832.2	4.2 4560 $F > 3\sigma$	18
Мп-аналог чевкинита	$(\text{Ce}, \text{REE}, \text{Ca})_4(\text{Mn}, \text{Fe}^{2+})(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Nb})_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$	Мон. <i>P2₁/m</i>	13.3722(1)	5.7434(1) 100.580(1)	11.0862(1)	836.96	5.5 6182 $F > 3\sigma$	29
Осумилит-(Mg)	$\text{KMg}_2\text{Al}_3(\text{Al}_2\text{Si}_{10})\text{O}_{30}$	Гекс. <i>P6/mcc</i>	10.0959(1)		14.3282(2)	1264.79	2.94 1065 $F > 3\sigma$	7
Разупорядоченный нефелин	$\text{Na}_{2.8}\text{K}_{1.2}[\text{Si}_4\text{Al}_{3.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{16}]$	Гекс. <i>P6₃</i>	10.0438(1)		8.4145(1)	735.11	2.9 1451 $F > 3\sigma$	13
Ташелгит	$\text{Ca}_2\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{32}(\text{OH})_2$	Мон. <i>Pc</i>	5.6973(1)	17.1823(4) 90	23.5718(5)	2307.5	5.16 4773 $F > 7\sigma$	116
Природный тригидрат сульфата цинка	$\text{Zn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Трикл. <i>P1</i>	8.312(1) 89.71(1)	14.545(1) 90.05(1)	18.504(2) 90.13(1)	2237.3	10.7 3788 $F > 5\sigma$	144
Гюнтерблассит	$(\text{K}, \text{Ca})_{3-x}\text{Fe}[(\text{Si}, \text{Al})_{13}\text{O}_{25}(\text{OH}, \text{O})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Ромб. <i>Pnm2₁</i>	6.538(2)	6.975(2)	37.26(1)	1698.9	4.9 2706 $F > 2\sigma$	41

Примечание: жирным шрифтом выделены новые минералы, изученные и утвержденные CNMNC IMA при участии автора; *N* – число независимых позиций

ГЛАВА 1. ИЗОМОРФИЗМ И КАТИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В СТРУКТУРАХ С TOT- И НОН-МОДУЛЯМИ РАЗЛИЧНОЙ ТОПОЛОГИИ

Многие слоистые минералы построены на основе трехслойных модулей, которые являются одними из наиболее устойчивых структурных фрагментов в природных условиях. Эти минералы характеризуются большим химическим и структурным разнообразием при сохранении единой основы - трехслойных блоков, состоящих из центрального *O*-слоя реберно-связанных *M*-октаэдров и двух сеток из Si-тетраэдров (*T*-сетки) или смешанных *H* (*hetero*)-сеток из Si-тетраэдров и *D*-октаэдров (полуоктаэдров). Трехслойные блоки могут трансформироваться в топологически различные типы. В данной главе нами исследованы 5 минералов с модулями *НОН* различной топологии: $[H_{\infty}O_{\infty}H_{\infty}]$, $[T_{\infty}O_{\infty}T_{\infty}]$ - и $[T_{\infty}O_{\infty}T_{\infty}]$.

1.1. Кристаллические структуры трех гетерофиллосиликатов с $[H_{\infty}O_{\infty}H_{\infty}]$ -модулями и *D*-пятивершинниками в *H*-сетке

До последнего времени в гетерофиллосиликатах атомы Mg и Fe в *O*-слое отмечались лишь в виде небольших примесей (в квадруфите, полифите, соболевите). Шюллерит, лилейит и Fe-аналог лилейита - новые представители группы лампрофиллита с высокими содержаниями Fe и Mg.

1.1.1. Кристаллическая структура и катионное упорядочение в новом минерале шюллерите

Минерал шюллерит найден в базальтовом карьере Лёлей (вулканический регион Айфель, Германия) в составе позднего парагенезиса (пневматолитового или, что менее вероятно, гидротермального), включающего в себя нефелин, лейцит, авгит, флогопит, магнетит, титанит, баритолампрофиллит, фресноит, фторapatит, перовскит и пироклор.

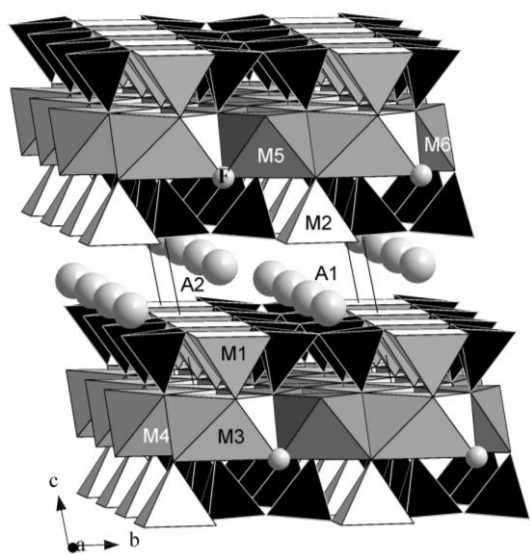


Рис. 1. Общий вид кристаллической структуры шюллерита.

Кристаллохимическая формула минерала имеет вид: $(Ba_{1.7}Sr_{0.2}K_{0.1})[(Ti_{0.7}Nb_{0.2}Fe_{0.1}^{3+})(Ti_{0.6}Al_{0.2}Mg_{0.2})]^V[Na(Mn_{0.5}Ca_{0.4}Na_{0.1})(Fe_{0.55}^{3+}Mg_{0.45})(Mg_{0.25})]^{VI}[Si_2O_7]_2O_2(O,F)_2$, где римскими цифрами обозначена координация атомов, а скобками выделены составы межпакетного пространства, пятивершинников, октаэдрического (Na, Ca, Mn, Fe, Mg)-слоя и диортогрупп. Шюллерит может быть отнесен к гетерофиллосиликатам мероплезотиопной серии бафертисита (рис. 1) и отличается не только стехиометрией и присутствием Fe^{3+} вместо Fe^{2+} , но также расположением Ti в полуоктаэдре (вместо октаэдра).

1.1.2. Катионный изоморфизм и упорядочение в кристаллической структуре нового минерала лилейита из вулканических пород Айфеля

Лилейит, новый высокомагниево- и высокофтористый минерал, установлен в щелочных базальтах месторождения Лёлей (Айфель, Германия) в ассоциации с нефелином, лейцитом, авгитом, магнетитом, фторапатитом, перовскитом и гётценитом.

Основные особенности кристаллической структуры лилейита отражены в его кристаллохимической формуле: $(\text{Ba}_{0.75}\text{K}_{0.15}\text{Sr}_{0.1})_2 [\text{Na}(\text{Na}_{0.45}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.25}^{2+}\text{Mn}_{0.1})_2 (\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}^{3+}\text{Ti}_{0.1}) (\text{F}_{0.8}\text{O}_{0.2})_2] [(\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2]$, где квадратными скобками выделен состав межпакетных позиций, *O*-слоя и *H*-сетки. В составе *O*-слоя содержится, наряду с крупными Na-октаэдрами, мелкий октаэдр с доминированием Mg, что встречено в минералах группы лампрофиллита впервые.

1.1.3. Особенности катионного упорядочения в кристаллической структуре Fe-аналога лилейита

Fe-аналог лилейита найден на горе Ротер-Копф (Германия) в ассоциации с нефелином, авгитом, гюнтербласситом и некоторыми другими минералами. Основные особенности кристаллической структуры Fe-аналога лилейита отражены в кристаллохимической формуле: $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.15}\text{K}_{0.1})_2 [(\text{Na}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})(\text{Na}_{0.4}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\text{Mn}_{0.15}\text{Mg}_{0.15})_2(\text{Fe}_{0.6}^{3+}\text{Mg}_{0.4})(\text{F}_{0.85}\text{O}_{0.15})_2] [(\text{Ti}_{0.85}\text{Nb}_{0.075}\text{Fe}_{0.075}^{3+})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2]$, где квадратными скобками выделен состав межпакетных позиций, *O*-слоя и *H*-сетки. Минерал отличается от лилейита доминированием Fe^{3+} в *M3* позиции.

Отсутствие в составе новых минералов группы лампрофиллита гидроксильных групп может являться следствием специфических условий образования. Очевидно, возникновение Fe^{3+} -доминантных гетерофиллосиликатов способствовала окислительная обстановка, характерная для поздних стадий эволюции излившихся пород – результат взаимодействия еще очень горячей застывающей лавы с атмосферным кислородом.

Изученные минералы дополнили группу лампрофиллита новыми представителями (табл. 2), что позволило разработать номенклатуру и систематику минералов этой группы.

Таблица 2. Доминирующие компоненты в позициях минералов группы лампрофиллита

Минерал	Пр. гр.	Позиции					
		A/A'	M1/M1'	M2/M2'	M3/M3'	D/D'	X/X'
Лампрофиллит	<i>C2/m</i>	Sr	Na	Na	Ti	Ti	OH
Ва-лампрофиллит	<i>C2/m</i>	Sr	Na	Na	Ti	Ti	OH
К-баритолампрофиллит	<i>C2/m</i>	K	Na	Na	Ti	Ti	OH
Баритолампрофилли	<i>C2/m</i>	Ba	Na	Na	Ti	Ti	F
Набалампрофиллит	<i>P2/m</i>	Ba/Na	Na/Na	Na/Na	Ti/Ti	Ti/Ti	OH/OH
Эрикссонит	<i>C2/m</i>	Ba	Mn ²⁺	Mn ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	OH
Ортоэрикссонит	<i>Pnmp</i>	Ba	Mn ²⁺	Mn ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	OH
Лилейит	<i>C2/m</i>	Ba	Na	Na	Mg	Ti	F
Fe-аналог лилейита	<i>C2/m</i>	Ba	Na	Na	Fe ³⁺	Ti	F
Шюллерит	<i>P1</i>	Ba/Ba	Na	Mn ²⁺ /Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ti	F/O

1.2. Особенности изоморфизма в структуре гидратированного вуоннемита с $[H_{\infty}O_{\infty}H_{\infty}]$ -модулем и D-октаэдром в H-сетке

Изучен образец гидратированного вуоннемита из ультраагпаитового пегматита Шкатулка на горе Аллуайв Ловозерского щелочного массива.

Основные особенности состава и структуры минерала отражены в его кристаллохимической формуле: $[(H_2O)_4Na_{3.7}]_{\Sigma 7.7} [Na_{2.7}Ti_1Mn_{0.3}]_{\Sigma 4} [(Nb,Ti)_2(Si_2O_7)_2] [PO_4]_2 H_4^+ O_3F$, где квадратными скобками выделены межпакетные атомы Na и молекулы H₂O, октаэдрический слой, сетка из (Nb, Ti) октаэдров и Si-диортогрупп, а также P-тетраэдры.

Чередующиеся тетраэдры PO₄ и молекулы H₂O, объединенные водородными связями, группируются вдоль оси y в «ленты», которые участвуют в объединении пакетов в трехмерную постройку. В системе H-связей кроме протонов, принадлежащих молекулам воды, участвуют и атомы водорода, не образующие ковалентных связей с кислородными вершинами P-тетраэдров. Установлено, что расстояния между «донором» и «акцептором» укорочены (2.22–2.42 Å) и потому водородные связи, скорее всего, являются симметричными.

1.3. Структуры с модулями $[T_{\infty}O_{\infty}T_{\infty}]$

В процессе изменения глинистых минералов их $[T_{\infty}O_{\infty}T_{\infty}]$ -модули могут трансформироваться в $[T_{\infty}O_{\infty}T_{\infty}]$ - и $[T_{\infty}O_{\infty}T_{\infty}]$ -модули с образованием псевдокаркасных структур. Такими модулями характеризуются минералы группы амфиболов и палыгорскита-сепиолита.

1.3.1. Высокоупорядоченная структура триклинного амфибола

Нами исследован высококальциевый минерал с отношением Si/Al \approx 6/2, найденный на палеовулкане Ротенберг, который относится к эффузивному комплексу Айфель, Германия, и по ряду признаков отличается от ранее изученных представителей семейства амфиболов. Среди X-анионов доминирует фтор, а OH – группы полностью отсутствуют, что подтверждается отсутствием полос поглощения в ИКС-диапазоне 3000-4000 см⁻¹ (данные Н.В. Чуканова). Установлено, что большая часть железа

находится в трёхвалентном состоянии, что хорошо согласуется с окислительной обстановкой минералообразования в базальтах Ротенберга.

Симметрия моноклинных амфиболов описывается в рамках пр. гр. $C2/m$. Дифракционные отражения, полученные от данного монокристалла, не соответствовали C -центрировке и свидетельствовали о примитивности

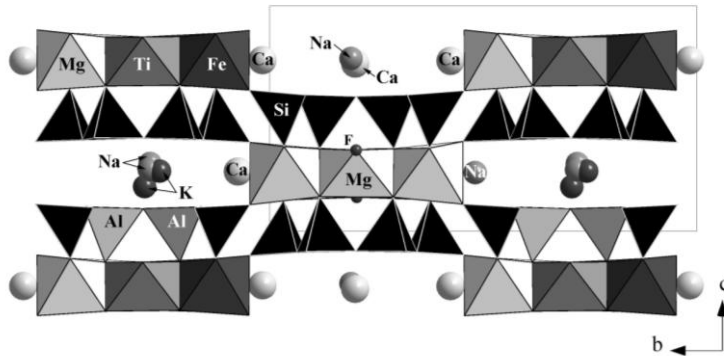


Рис. 2. Общий вид кристаллической структуры триклинного амфибола.

псевдомонотриклиной ячейки, а переход в триклинную симметрию $P1$ позволил получить модель структуры. Попытка уточнить структуру (рис. 2) в центросимметричной пр. гр. $P\bar{1}$ привела к высокому значению R – фактора (6.7%) и вызвала трудности в распределении примесей по позициям.

Общая формула триклинного представителя семейства амфиболов может быть записана в виде: $AA'\{[B1B2][M1M2M3M4M5X_2][(T1)_4(T2)_4O_{22}]\}\{[B1'B2'] [M1'M2'M3'M4'M5'Y_2][(T1)_4(T2)_4O_{22}]\}$, где штрихами обозначены позиции, связанные псевдоцентрировкой грани ab . Кристаллохимическая формула: $[(Ca_{0.5}Na_{0.5})(Na_{0.6}K_{0.4})]\{[Ca(Na_{0.6}Ca_{0.3}K_{0.1})][(Mg_4Fe_{0.4}^{2+}Fe_{0.4}^{3+}Ti_{0.2})F_2][Si_{6.05}Al_{1.95}O_{22}]\}\{[Ca_2][(Mg_{2.8}TiFe_{0.8}^{3+}Fe_{0.4}^{2+}(O,F)_2)[Si_{5.75}Al_{2.25}O_{22}]\}$; квадратными скобками выделены составы крупнокатионных позиций в каналах, гетерополиэдрических стержней и амфиболовых лент, а фигурными указана их принадлежность к разным блокам.

1.4. Структуры с $[T_{\infty\infty}O_{\infty}T_{\infty\infty}]$ -модулями

Минералы с таким типом модуля относятся к группам сепиолита, палыгорскита и ряда других, объединенных в полисоматическое семейство «палысепиолов». Минералы этого семейства можно рассматривать как результат твердофазных реакций с образованием структур, промежуточных между слоистыми и ленточными, в которых комбинируются слоистый T - и ленточный O -фрагменты.

1.4.1. Особенности кристаллической структуры Са-туперссуатсианита.

Исследованный образец найден среди минералов поздней ассоциации, сформировавшейся в полости эффузивной породы (фонолита), вскрытой карьером Арис (Виндхук, Намибия). Близость параметров ячейки и химического состава позволили предположить его родство с Мп-туперссуатсианитом, структура которого описывается в рамках моноклинной ячейки, связанной с ячейкой данного минерала матрицей перехода $[00\bar{1}/010/101]$, пр. гр. $C2/m$. Однако дифракционные отражения, полученные от монокристалла исследуемого минерала, не соответствовали C -

центрировке, лишь переход в триклинную симметрию с пр. гр. $P\bar{1}$ привел к решению структуры (рис. 3).

Основные особенности состава и структуры изученного минерала отражены в его кристаллохимической формуле: $(\text{Na}_{1.6}\text{K}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})$ $[\text{Ca}_2(\text{Fe}_{3.6}^{2+}\text{Al}_{1.6}\text{Mn}_{0.8})$ $(\text{OH})_9$ $(\text{H}_2\text{O})_2]$ $[(\text{Fe}_{3.9}^{2+}\text{Ti}_{0.1})$ $(\text{OH})_5$ $(\text{H}_2\text{O})_2]$ $[\text{Si}_{16}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]$ $6\text{H}_2\text{O}$,

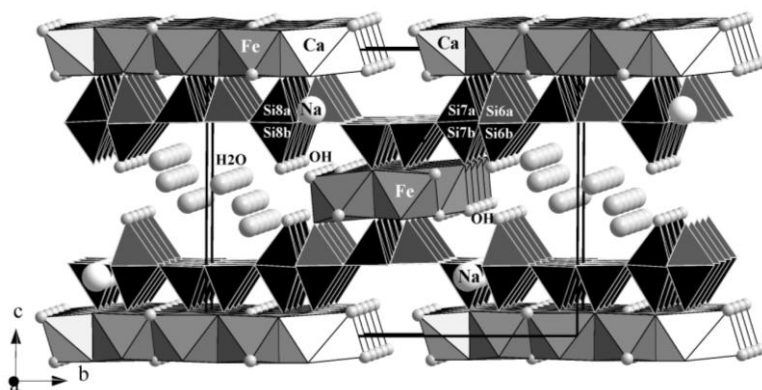


Рис. 3. Общий вид кристаллической структуры Ca-туперсуатсиаита.

где квадратными скобками выделены составы двух октаэдрических лент и слоя из Si-тетраэдров. OH-группы и молекулы воды установлены расчетом локального баланса валентностей для соответствующих позиций кислорода.

Отличительной чертой изученного минерала является наличие двух типов октаэдрических лент, что формально связывает его с триклинным калиферситом. Широкая лента сформирована при участии трех октаэдров, а в узкой, встреченной впервые, чередуются пары Fe-октаэдров. Другой его особенностью является разупорядоченная ориентация Si-тетраэдров, в результате чего статистически реализуются два типа кремнекислородных слоев.

ГЛАВА 2. КАТИОННЫЙ ИЗОМОРФИЗМ В МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ ЭВДИАЛИТА

В данной главе исследованы особенности изоморфизма в некоторых ключевых позициях 4-х минералов группы эвдиалита из щелочных массивов Кольского п-ва.

2.1. Изоморфизм Zr и Nb с трансформацией цирконосиликата в ниобосиликат

Изучена структура нового представителя группы эвдиалита из Ковдорского флогопитового месторождения (Кольский п-ов.), в котором он сформировался как трансформационный минерал по более раннему эвдиалиту. Особенности состава являются низкое содержание циркония и высокое ниобия и титана, в сумме составляющих ~ 4.5 атома на ячейку.

Основные особенности состава и структуры минерала отражены в его кристаллохимической формуле: $[(\text{Na}_5(\text{H}_3\text{O})_{3.63}\text{Ca}_{1.42}\text{K}_{1.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.3}\text{REE}_{0.25})$ $[\text{K}_{0.3}\text{Ca}_6[\text{Mn}_{0.9}^{5+}\text{Fe}_{0.45}^{(3+)[4]}]]$ $[(\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{1.5})]$ $[\text{Si}_{24}\text{O}_{68}(\text{O},\text{OH})_4]$ $[\text{Ti}(\text{Ti}_{0.6}\text{Si}_{0.4})]\text{OH}_{5.2}\text{Cl}_{0.5}$ $(\text{SO}_4,\text{PO}_4)_{0.5} \cdot 3.9\text{H}_2\text{O}$. Значительный дефицит Zr (50%) при одновременно высоком содержании Nb делает возможным заполнение Z-октаэдра атомами Zr и Nb в равной пропорции, что в минералах группы эвдиалита встречено впервые. Другая особенность нового представителя группы - высокое

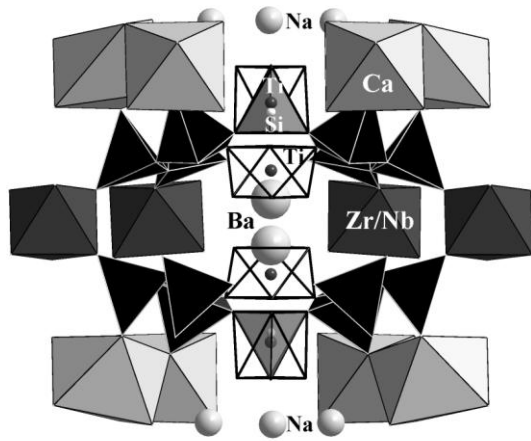


Рис. 4. Фрагмент кристаллической структуры цирконо-ниобосиликата.

содержание титана, который не «размазался» по четырем позициям структуры, а сконцентрировался на оси 3 в октаэдрах *M3*- и *M4*-позиций, связанных центром симметрии, и таким образом доминирует в центре 9-членных колец, что в эвдиалитах ранее не было известно (рис. 4).

Таким образом, изученный минерал - продукт природного выщелачивания и гидратации эвдиалита - является химически и структурно уникальным представителем группы и может быть отнесен в одинаковой

степени как к цирконосиликатам, так и ниобосиликатам со структурным типом эвдиалита.

2.2. Соотношение и изоморфизм Fe^{2+} и Fe^{3+} в типовом эвдиалите при разных температурах

Для исследования соотношения ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} методами рентгеноструктурного анализа нами изучены структуры высокожелезистого природного эвдиалита (образец 3458 из Хибинского массива (Кольский п-ов)) и двух термообработанных образцов этого же минерала – прокаленных при $T=700$ и $800^{\circ}C$.

Установлено уменьшение количества Fe в позиции плоского квадрата *M2a* в ряду температур $25^{\circ}C \rightarrow 700^{\circ}C \rightarrow 800^{\circ}C$: заселенности соответствующих позиций 0.85(1), 0.63(1) и 0.42(1). Одновременно прослеживается возрастание заселенности позиций в обоих *M2b*- и *M2c*- пятивершинниках, построенных на базе плоского квадрата, с сохранением средних расстояний 0.5 Å между позициями: заселенность позиции *M2b* возрастает с 0.05(2) до 0.17(1) при $T=700^{\circ}C$ и до 0.25(1) при $T=800^{\circ}C$. Соответственно заселенность позиции *M2c* меняется в той же последовательности температур: 0.08(2) \rightarrow 0.18(1) \rightarrow 0.31(1). Схематически соотношения между заселенностями позиций изображены на рис. 5.

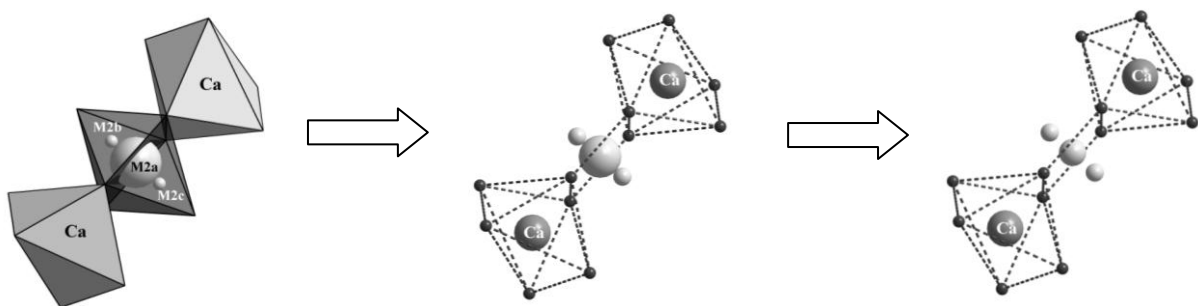


Рис. 5. Заселенность *M2*-позиций в образцах: исходном \rightarrow прокаленном при $T=700^{\circ}C$ \rightarrow прокаленном при $T=800^{\circ}C$.

Можно с большой долей вероятности предположить, что процессы окисления железа и структурной перестройки при термообработке образцов происходят поэтапно – сначала окисляется часть двухвалентного железа в квадратной координации, а затем трехвалентное железо смещается из квадрата и достраивает свою координацию до пирамидальной.

2.3. Изоморфизм и упорядочение в структурах двух низкокальциевых минералов серии онейллита

Если в «типовом» эвдиалите на кристаллохимическую формулу приходится 6 атомов кальция (в составе шестичленного кольца из реберносвязанных октаэдров), то в специфических обстановках образуются минералы группы эвдиалита иной стехиометрии. Особое место занимает семейство низкокальциевых минералов, в которых возможно упорядочение Ca и заменяющих его элементов в октаэдрах шестичленного кольца с потерей плоскости симметрии и понижением симметрии $R3m$ до $R3$.

Исследованы кристаллические структуры двух аксессуарных низкокальциевых представителей, названных условно «Mn-аналогом раслакита» и «гиперциркониевым аналогом эвдиалита» и найденных в пегматоидной фойяитоподобной породе Хибинского щелочного массива на Кольском полуострове.

Кристаллохимические формулы:

«Mn-аналог раслакита» - $[K_{0.1}(H_3O)_{0.13}] [Na_{11.12}(H_3O)_{3.28}REE_{0.6}] [(Ca_3)(Mn_{1.8}Ca_{1.2})] [Zr_{2.68}Nb_{0.32}] [Si_{24}O_{72}] [Na_{1.8}^{IV}Na_{0.6}^{VI}Fe_{0.6}^{VI}] [Si_{0.49}(SO_4)_{0.19}Ti_{0.32}] [Si_{0.77}(Ti_{0.16}Nb_{0.07})] (OH)_{3.1} (H_2O)_{0.8} Cl_{0.2} \cdot 1.8H_2O$;

«гиперциркониевого аналога эвдиалита» - $[Na_{12.15}(H_3O)_{2.1}Sr_{0.45}K_{0.3}] [(Ca_{2.7}REE_{0.3})(Fe_{1.3}Mn_{1.0}Na_{0.7})] Zr_3 [Si_{24}O_{72}] [Zr_{0.66}^{IV}Zr_{0.54}^VNa_{0.9}^VNa_{0.45}^V] [Al_{0.5}Si_{0.37}] [Si_{0.5}Ti_{0.3}Nb_{0.2}] OH_{2.68} (H_2O)_{1.1} O_{0.6} Cl_{0.5} \cdot H_2O$.

Хотя оба минерала по общему характеру структуры близки к ранее изученным, они существенно отличаются своим химическим составом и распределением катионов по ключевым позициям. Первый минерал является потенциально новым минералом, отличающимся от онейллита высокой кремнеземистостью и низким содержанием Nb и Fe. Он является Mn-аналогом раслакита с доминированием Na в позиции $M2$ -квадрата. Гиперциркониевый представитель также близок к раслакиту, но является его высокоциркониевой и алюминиевой разновидностью.

ГЛАВА 3. УПОРЯДОЧЕНИЕ И РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ В КАРКАСНЫХ СТРУКТУРАХ

Особенности реальной кристаллической структуры, такие как: широкий спектр изоморфизма в кристаллической решетке, наличие полиморфных модификаций, существенные вариации степени структурной упорядоченности – имеют большое значение для изучения геологического прошлого земной коры.

3.1. Изоморфизм Fe^{2+} и Mg в октаэдрической позиции нового минерала осумилита-(Mg)

Осумилит – один из наиболее широко распространённых минералов группы миларита, встречающийся в вулканических породах, связанных с ними метасоматитах, а также метаморфических комплексах гранулитовой фации. Образцы с осумилитом-(Mg) собраны в действующем базальтовом карьере Каспар, на горе Беллерберг, вулканический район Айфель, Германия. Ассоциирующие минералы: санидин, фторфлогопит, кордиерит, муллит, силлиманит, топаз, псевдобрукит и гематит.

Кристаллическая структура осумилита-(Mg) из Беллерберга идентична структуре других изученных образцов осумилита-(Mg) и собственно осумилита. Кристаллохимическая формула: $\text{K}_{0.7} [\text{Mg}_2]^{VI} [(\text{Al}_{2.5}\text{Fe}_{0.5})]^{IV} [(\text{Si}_{10.3}\text{Al}_{1.7})\text{O}_{30}]$, квадратными скобками выделены составы основных структурных позиций, а римскими цифрами их координационные числа. Открытие и установление в качестве самостоятельного минерального вида осумилита-(Mg) позволяет говорить о существовании полного изоморфного ряда между осумилитом и осумилитом-(Mg).

3.2. Разупорядочение Al/Si в нефелине пневматолитового происхождения

В связи с противоречивостью представлений о характере катионного упорядочения в нефелине изучен образец нефелина, отобранный из высокотемпературной пневматолитовой ассоциации (с авгитом и фторапатитом) месторождения Грауляй (вулканический регион Айфель, Германия). В отличие от большинства образцов нефелина из интрузивных пород и пегматитов, а также из некоторых ассоциаций, связанных с эффузивными формациями, изученный образец характеризуется индивидуальным ИК-спектром, который указывает на значительную его неупорядоченность.

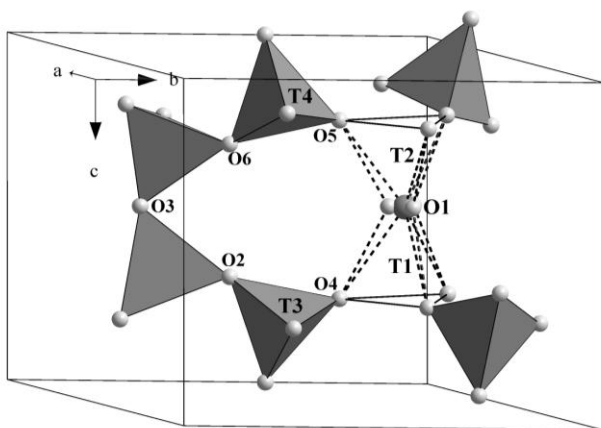


Рис. 6. Фрагмент каркаса из T-тетраэдров и расщепление позиции атома O1.

фиксирована впервые и является, по-видимому, результатом структурного разупорядочения нефелина при очень высоких температурах его кристаллизации.

Разупорядочение позиции O1 вокруг оси 3 фиксировали ранее в ряде работ по структуре нефелина. Однако нами из разностного синтеза на оси 3 локализована также позиция O1B (рис. 6) на расстоянии 0.39(1) Å от позиции O1A с заселенностью 0.37, дополняющей заселенность позиции O1A до 1. Все четыре подпозиции атома O1 участвуют в формировании каркаса статистически. Такая высокая степень расщепления позиции O1

ГЛАВА 4. СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНО РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ КООРДИНАЦИИ ОДНОГО ЭЛЕМЕНТА

Новые минералы ташелгит и природный тригидрат сульфата Zn могут служить примерами сочетания двух типов координации одного и того же элемента в структуре. Как Al, так и Zn, в силу строения их электронных оболочек тяготеют к тетраэдрической координации. Тетраэдры алюминия и цинка характеризуются сильными ковалентными связями в отличие от октаэдров с ионно-ковалентными связями. Однако условия кристаллизации могут вынуждать эти элементы занимать наряду с тетраэдрическими октаэдрические позиции с реализацией последних по остаточному принципу.

4.1. Роль Al в структуре нового минерала ташелгита

В течение нескольких десятилетий исследования ташелгита (лодочниковита) возникали трудности с расшифровкой его кристаллической структуры, т. к. даже мельчайшие индивиды этого минерала оказывались поликристаллическими образованиями в виде тончайших сростков игольчатых кристаллов. Подходящий для рентгеноструктурного анализа монокристалл был найден в составе уникальной минеральной ассоциации, слагающей Ташелгинские скарноиды, до сих пор не имеющие аналогов в мире. Отличительной чертой этих пород служит их аномально высокая глиноземистость, что и предопределило появление, наряду с обычными высокоглиноземистыми минералами (герцинитом и корундом), редкого в природе хибонита и нового минерала ташелгита.

Анализ дифракционных отражений допускал описание симметрии в рамках ромбической ячейки (пр. гр. $P2_12_12_1$, $P2_12_12$, $P2_122$, $P222$), однако поиск и уточнение структурной модели оставались проблематичными. Только переход в моноклинную симметрию с пространственной группой Pc , которой не соответствовали лишь два слабых отражения типа $h0l$ с $l=2n+1$, позволил решить структуру.

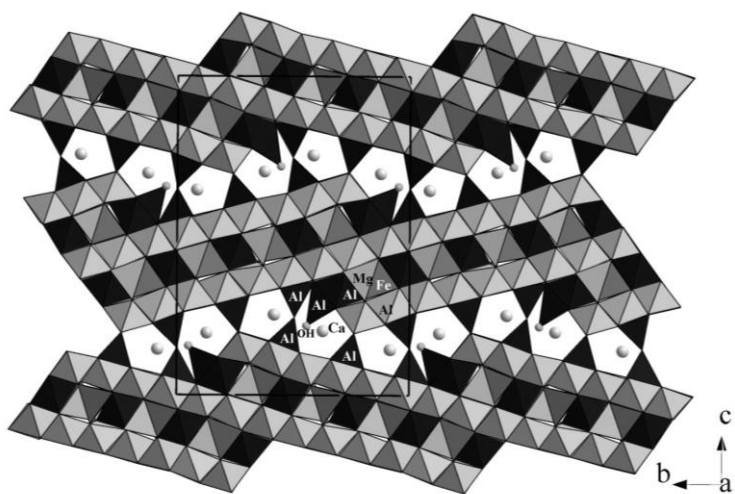


Рис. 7. Общий вид кристаллической структуры ташелгита.

Основные особенности состава и структуры минерала отражены в его кристаллохимической формуле: $Ca_2 Fe_2^{(3+IV)} [Mg_4^{IV} (OH)_2] [Al_{14}^{VI} O_{31}] [Al_2^{IV} O]$, где римскими цифрами обозначена координация атомов. Как следует из формулы, Al, Fe и Mg полностью упорядочены по тетраэдрическим позициям структуры.

Роль алюминия в структуре ташелгита многоплановая. Большая

часть атомов алюминия находится в октаэдрах. Октаэдры, соединяясь по ребрам образуют широкие ленты, которые являются вырезкой из шпинелевого слоя. Другая часть Al также формирует октаэдры, которые располагаются между соседними лентами, являясь «распорками» между ними. Ленты накладываются друг на друга со сдвигом вдоль оси *y*, в результате чего формируется ступенчатый слой, в котором толщина в две ленты чередуется с толщиной в три ленты. Слой, отражаясь плоскостью *c*, образует второй («опрокинутый») слой. «Средние» плоскости обоих слоев параллельны оси *y* (рис. 7). Последняя группа атомов Al находится в тетраэдрах, одиночных и образующих диортогруппы, участвующие в объединении ступенчатых слоев в трехмерную постройку.

Таким образом, структура ташелгита уникальна по своей сложности и многоплановости. Она содержит функционально различные атомы Al в двух типах координации и в трех типах структурных фрагментов (октаэдрах, тетраэдрах и диортогруппах).

4.2. Гетерополиэдрические Zn-слои в природном тригидрате сульфата цинка

Образец с новым минералом – трехводным гидросульфатом цинка, был найден в зоне окисления гидротермального Pb, Zn, Ag-месторождения Фридрихсзеген (Рейнланд-Пфальц, Германия) в ассоциации с гидроцинкитом. Новый минерал образует бесцветные пластинчатые кристаллы и характеризуется очень низкой твердостью, высокой пластичностью и совершенной слюдоподобной спайностью в одном направлении. Систематические погасания рефлексов соответствовали

моноклинной пространственной группе $P2_1$. Однако *R*-фактор усреднения эквивалентных отражений в рамках этой группы составил 16.3 %, что свидетельствовало как о несовершенстве монокристалла, так и о завышенной симметрии. Получить прямыми методами фрагмент структуры из 10 атомов удалось лишь в группе $P\bar{1}$ с использованием 4135 усредненных отражений (*R*-фактор усреднения 6%). Однако поиск полной модели из серии синтезов оставался проблематичным, что вынудило нас понизить симметрию до ацентричной пр. гр. $P1$, в рамках которой процедура «коррекции фаз» выявила все 144 позиции.

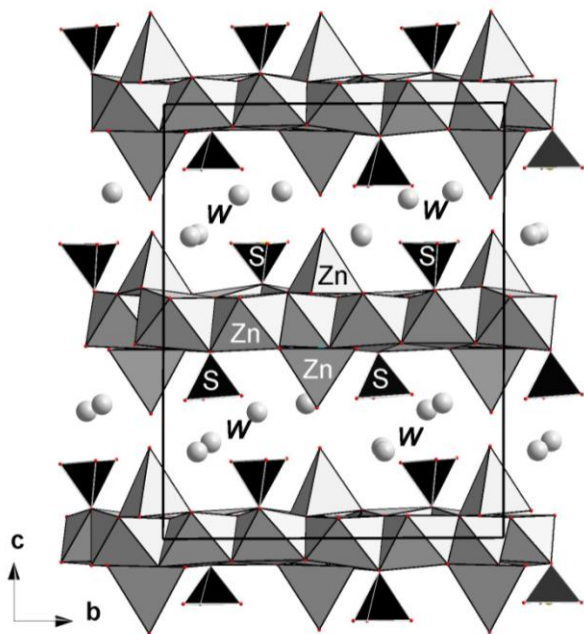


Рис. 8. Структура тригидрата сульфата цинка в проекции на плоскость (110).

Основные особенности состава и структуры минерала отражены в его кристаллохимической формуле: $[(Zn_{2.6}Fe_{0.3}Cu_{0.1})^{VI} (OH)_3] [Zn^{IV} (OH)_3 (H_2O)]$

[SO₄] 2H₂O, где квадратными скобками выделены слой из Zn-октаэдров, Zn- и S-тетраэдры. Основной структуры минерала являются бруситоподобные слои из реберносвязанных октаэдров Zn. Слои характеризуются шестичленными кольцами с вакантными центральными октаэдрами, которые сверху и снизу слоя прикрываются Zn-тетраэдрами. К слоям из Zn-октаэдров и Zn-тетраэдров «подвешиваются» сверху и снизу S-тетраэдры (рис. 8).

В структуре изученного минерала присутствуют два химически и топологически идентичных слоя, сдвинутых относительно друг друга на $\frac{1}{2} a$. Период $c/2=9.52 \text{ \AA}$ отвечает расстоянию между слоями, объединенными водородными связями молекул воды, расположенных со смещениями относительно псевдоцентра структуры.

Новый минерал является природным аналогом синтетического тригидрата Zn-сульфата. По составу и топологии слоев изученный минерал родственен тригональному четырехводному минералу намууниту (Zn,Cu)₄(SO₄)(OH)₆·4H₂O и его синтетическому аналогу Zn₄(SO₄)(OH)₆·4H₂O. Однако в намууните слои не сдвинуты относительно друг друга, а трансляционно идентичны, что приводит к уменьшению ячейки вдвое.

ГЛАВА 5. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КРЕМНЕКИСЛОРОДНЫХ ТЕТРАЭДРОВ В СТРУКТУРЕ НОВОГО МИНЕРАЛА ГЮНТЕРБЛАССИТА ИЗ ПОСТМАГМАТИЧЕСКОЙ АССОЦИАЦИИ

Изученный нами новый минерал является первым филлосиликатом с трёхслойным тетраэдрическим модулем. Минерал получил название гюнтерблассит в честь Гюнтера Бласса – известного немецкого минералога-любителя, специалиста в области рентгеноспектрального и рентгенодифракционного методов диагностики, выполнившего большое количество анализов минералов, преимущественно из региона Айфеля.

Гюнтерблассит обнаружен в составе поздней ассоциации, сформировавшейся в полостях щелочного базальта горы Ротер Коф (Германия). Кристаллохимическая формула минерала: $[K_{1.2}Ca_{0.5}Ba_{0.3}][Fe_{0.5}Ca_{0.2}Mg_{0.15}Na_{0.15}][(Si_{10.35}Al_{2.65})O_{25}(OH)_4] \cdot 7H_2O$.

Основной структуры гюнтерблассита служит трехслойный пакет, состоящий из трех кремнекислородных слоев, объединенных вершинами Si-тетраэдров. Крайние слои с формулой [Si₄O₁₀] отличаются от среднего [Si₅O₁₁], в котором присутствует дополнительный тетраэдр SiO₄. Трехслойный пакет характеризуется составом [Si₁₃O₂₉]⁶⁻ и является промежуточным между каркасным и слоистым кремнекислородными мотивами. В нем находятся каналы вдоль [010] с эффективными размерами сечений 3.1x3.8 и 3.8x4.8 Å и вдоль [100] с размерами 4.0x4.3 и 4.3x4.4 Å. Тетраэдрические пакеты объединяются изолированными Fe-семивершинниками, а также крупными 10-вершинниками К. Еще два атома К центрируют каналы внутри тетраэдрических пакетов и находятся в окружении семи молекул воды.

Гюнтерблассит является не только представителем нового структурного типа, но и первым минералом с трехслойным тетраэдрическим

кремнекислородным пакетом. Его обнаружение намечает специфический полисоматический ряд, связывающий слоистые силикаты и алюмосиликаты с каркасными. Степень конденсации тетраэдрического (Si,Al)O-мотива последовательно растёт от однослойных силикатов семейства маунтинита через двухслойные силикаты и алюмосиликаты серии родезита к трехслойному силикату гюнтербласситу (рис. 9).

Можно предположить, что дальнейшее «наращивание слойности» в пределе приведет к формированию трехмерного каркаса, подобного тем, что известны у фельдшпатоидов, скаполитов и цеолитов.

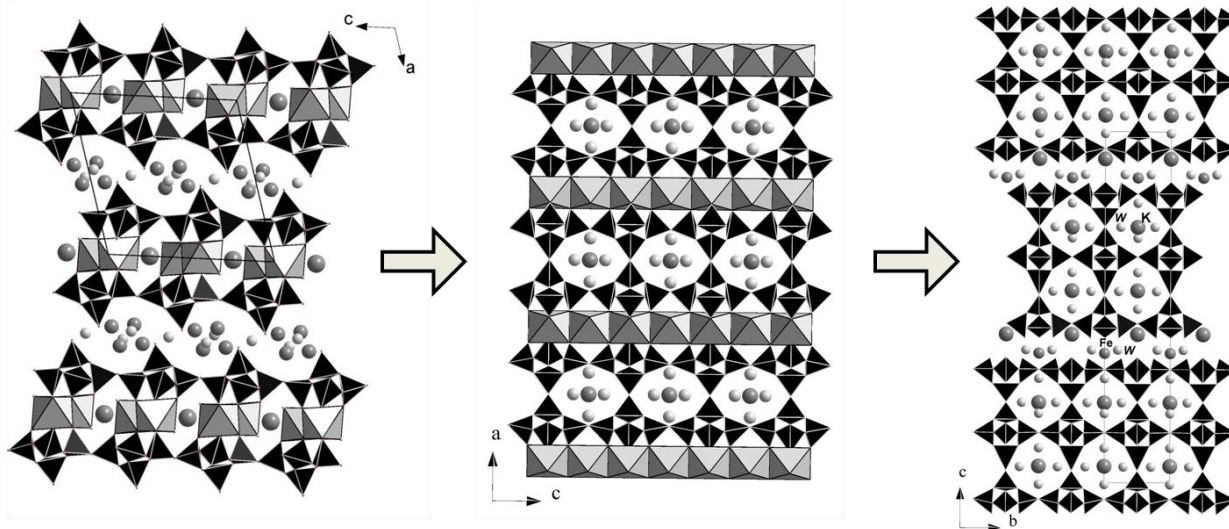


Рис. 9. Полисоматическая серия маунтинит → родезит → гюнтерблассита.

ГЛАВА 6. ИЗОМОРФИЗМ И УПОРЯДОЧЕНИЕ В МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ ЧЕВКИНИТА

В последнее десятилетие появилось значительное количество новых данных по минералам группы чевкинита, что позволило заметно расширить и частично пересмотреть ранее существовавшие представления об их кристаллохимии.

6.1. Изоморфизм и упорядочение в кристаллической структуре нового минерала перрьерита-(La)

Обнаружение La-доминантного аналога перрьерита-(Ce) в молодых эффузивных породах Айфеля (Германия) сделало возможным детальное исследование этого минерала. Кристаллическая структура перрьерита-(La) идентична структуре его синтетического аналога. Слои из относительно малых искажённых октаэдров $M2$ и $M3$ (преобладает Ti, примеси Fe, Al и Nb невелики) перемежаются с гетерополиэдрическими слоями, содержащими диортогруппы Si_2O_7 и более крупные, почти симметричные $M1$ -октаэдры $(Fe^{2+}, Mn^{2+})O_6$. Каждая диортогруппа связана с шестью $M1$ -октаэдрами через общие кислородные вершины. Крупнокатионные позиции A и B в каналах имеют координационное число 9. Позиция B заселена только REE, а весь примесный Ca сконцентрирован в REE-доминантной позиции A .

Кристаллохимическая формула перрьерита-(La) получена в результате уточнения структуры: $[\text{La}_2(\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6})] [\text{Ti}_2(\text{Fe}_{0.7}^{3+}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{0.1}^{2+}\text{Nb}_{0.1})\text{O}_8] [(\text{Fe}^{2+},\text{Mn})(\text{Si}_2\text{O}_7)_2]$. В изученном перрьерите особого внимания заслуживает повышенное содержание La^{3+} , обладающего наибольшим ионным радиусом среди REE^{3+} . Установлено, что для минералов группы чевкинита ведущую роль в формировании соотношений REE играет не кристаллохимическая избирательность, а внешние факторы, и в первую очередь, геохимический: существенно окислительные условия, характерные для высокотемпературных процессов минералообразования в полостях вулканитов этого региона (при этом часть церия может окислиться до Ce^{4+}). А во-вторых – фракционирование REE между ассоциирующими перрьеритом и цирконолитом.

6.2. Кристаллическая структура Mn^{2+} - аналога чевкинита

Новый высокомарганцевый представитель группы чевкинита установлен в Вингертсберге в районе Лаахерского озера, вулканический район Айфель (Германия). Минерал имеет метасоматическое происхождение и образовался как акцессорный на контакте щелочной базальтовой магмы с высокомарганцевыми породами. Кристаллическая структура Mn-аналога чевкинита в целом аналогична другим представителям группы со структурным типом чевкинита. Основные особенности структуры и состава минерала отражены в его кристаллохимической формуле: $X[\text{Ce},\text{REE},\text{Ca}]_2^{\text{VIII}}[\text{Ce},\text{REE},\text{Ca}]_2^{\text{VI}}[(\text{Ti},\text{Fe},\text{Nb})_4\text{O}_8]^{\text{VI}}[(\text{Mn},\text{Fe}^{2+})(\text{Si}_2\text{O}_7)_2]$.

На основе анализа межатомных расстояний сделан вывод, что из четырех катионных позиций атомы Mn^{2+} могут содержаться только в позиции M1 со средним расстоянием катион-анион 2.188 Å и средним зарядом $\sim +2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. С использованием современных методов рентгеноструктурного анализа определены кристаллические структуры 17 минералов и двух термообработанных образцов эвдиалита. На основе проведенных исследований открыто и описано 6 новых минеральных видов: шюллерит, лилейит, перрьерит-(La), осумилит-(Mg), ташелгит и гюнтерблассит. В трех минералах (ташелгит, гюнтерблассит, шюллерит) установлены новые структурные типы.
2. В минералах поздних парагенезисов наблюдается высокая степень катионного упорядочения, что часто приводит к понижению симметрии до моноклинной (ташелгит), вплоть до триклинной (высокофтористый, высококальциевый амфибол, гидратированный вуоннемит, шюллерит, сульфат цинка, Са-туперссуатсиаит). При этом могут сохраняться псевдомоноклинные (триклинный амфибол) и псевдоромбические параметры ячейки (ташелгит, сульфат цинка, Са-туперссуатсиаит). Катионное упорядочение в этих минералах обычно сопровождается также изоморфизмом (изо- и гетеровалентным), микродвойникованием и другими эффектами, усложняющими реальную структуру.
3. Расширены представления об изоморфизме редких, редкоземельных и

переходных элементов в минералах группы чевкинита и эвдиалита. Потенциально новый Zr, Nb-силикат со структурным типом эвдиалита - свидетельство того, что в этом структурном типе могут кристаллизоваться не только цирконо- и титаносиликаты (аллуайвит), но и ниобосиликаты.

4. В нефелине пневматолитового генезиса, зафиксирована высокая степень разупорядочения тетраэдрических катионов, которая свидетельствует о зависимости Al/Si – упорядочения от температуры.

5. Упорядочение Mg в октаэдрической позиции осумилита-(Mg) (группы миларита) говорит о существовании изоморфного ряда осумилит-осумилит-(Mg), а отношение Mg / Fe зависит от локальных концентраций этих элементов в породах.

6. На основе структурного определения гюнтерблассита расширены представления о степени конденсации маунтинитовых кремнекислородных слоев, что позволило выделить новую полисоматическую серию маунтинит-родезит-гюнтерблассит, с переходом от однослойного кремнекислородного радикала (маунтинит) к двухслойному (родезит) и к трехслойному (гюнтерблассит). Можно прогнозировать, что при дальнейшей конденсации кремнекислородных слоев будет формироваться трехмерный каркас, подобный тем, что известны у фельдшпатоидов, скаполитов и цеолитов.

7. Ташелгит и природный тригидрат Zn-сульфата могут служить примерами сочетания двух типов координации одного и того же элемента в структуре. Как Al, так и Zn, в силу строения их электронных оболочек тяготеют к тетраэдрической координации. Однако условия кристаллизации могут вынуждать эти элементы занимать наряду с тетраэдрическими октаэдрические позиции.

8. Установлено упорядочение Fe, Al и Mg по тетраэдрическим позициям структуры ташелгита.

9. Определение кристаллических структур лилейита, Fe-аналога лилейита и шюллерита пополнило группу лампрофиллита за счет Mg- и Fe-доминантных членов и позволило разработать номенклатуру и современную классификацию минералов этой группы.

10. Существенно расширены представления о кристаллохимии слоистых и псевдослоистых минералов, содержащих трехслойные *TOT*- и *HOH*-модули различной топологии.

Публикации по теме диссертации:

Обзор:

1. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М. Кристаллохимия силикатов с трехслойными *TOT*- и *HOH*- модулями слоистого, ленточного и смешанного типа // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 6. С. 975-1000.

Статьи:

2. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В. Кристаллическая структура Mn-аналога раслакита – нового представителя группы эвдиалита // Доклады АН. 2010. Т. 431. № 2. С. 201-206.

3. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В. Кристаллическая структура

- цирконо-ниобосиликата с Ti-центрированными кольцами Si_9O_{27} -нового представителя группы эвдиалита // Доклады АН. 2010. Т. 432. № 5. С. 639-643.
4. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Кристаллическая структура сложного природного оксида Al, Mg, Ca и Fe // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 606–611.
5. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В. Новый структурный тип природного оксида $\text{Ca}_2\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{32}(\text{OH})_2$ из Горной Шории (Западная Сибирь) // Доклады АН. 2010. Т. 434. № 2. С. 196–199.
6. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В. Разупорядочение Al и Si в нефелине из Грауляя // Доклады АН. 2010. Т. 435. № 6. С. 760–763.
7. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Розенберг К.А., Верин И.А. Соотношение $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в высокожелезистых природных и термообработанных эвдиалитах // Кристаллография. 2011. Т. 56. №2. С. 228-234.
8. Ананьев С.А., Коноваленко С.И., Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В., Сапожников А.Н., Загорский В.Е., Вирюс А.А. Ташелгит $\text{CaMgFe}^{2+}\text{A}_9\text{O}_{16}(\text{OH})$ – новый минерал из известковых скарноидов Горной Шории // ЗРМО. 2011. Ч. 140. №1. С. 49-57.
9. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В. Кристаллическая структура шюллерита – нового минерала семейства гетерофиллосиликатов // Доклады АН. 2011. Т. 437. № 4. С. 499–503.
10. Чуканов Н.В., Расцветаева Р.К., Бритвин С.Н., Вирюс А.А., Белаковский Д.И., Пеков И.В., Аксенов С.М., Тернес Б. Шюллерит $\text{Ba}_2\text{Na}(\text{Mn},\text{Ca})(\text{Fe}^{3+},\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{O},\text{F})_4$ – новый минерал из вулканического района Айфель, Германия // ЗРМО. 2011. Ч. 140. С. 67-75.
11. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Верин И.А., Лыкова И.С. Кристаллическая структура водородсодержащего вуоннемита из Ловозерского щелочного массива // Кристаллография. 2011. Т. 56. №3. С. 441-444.
12. Чуканов Н.В., Бласс Г., Пеков И.В., Белаковский Д.И., Ван К.В., Расцветаева Р.К., Аксенов С.М. Перрьерит-(La) $(\text{La},\text{Ce},\text{Ca})_4\text{Fe}^{2+}(\text{Ti},\text{Fe})_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$ – новый минеральный вид из вулканического района Айфель, Германия // ЗРМО. 2011. Ч. 140. № 6. С. 34-44.
13. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Верин И.А. Кристаллическая структура минерала $\text{NaCa}(\text{Fe},\text{Al},\text{Mn})_5[\text{Si}_8\text{O}_{19}(\text{OH})](\text{OH})_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -нового представителя группы палыгорскита // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 50-55.
14. Чуканов Н.В., Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Пеков И.В., Бритвин С.Н., Белаковский Д.И., Шюллер В., Тернес Б. Гюнтерблассит $(\text{K},\text{Ca})_{3-x}\text{Fe}[(\text{Si},\text{Al})_{13}\text{O}_{25}(\text{OH},\text{O})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – новый минерал, первый филлосиликат с тройным тетраэдрическим слоем // ЗРМО. 2011. Т. 141. № 1. С. 71-79.

Статьи в печати:

15. Chukanov N.V., Pekov I.V., Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M., Zadov A.E., Van K.V., Blass G., Schuller W., Ternes B. // Eur. J. Mineral. 2012.
16. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М. Кристаллическая структура минерала $(\text{Na},\text{Ca},\text{K})_2(\text{Ca},\text{Na})_4(\text{Mg},\text{Fe})_5(\text{Mg},\text{Fe},\text{Ti})_5[\text{Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{44}](\text{F},\text{O})_4$ – триклинного представителя группы амфиболов // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 2.

17. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В. Кристаллическая структура гюнтерблассита - первого минерала с трехслойным тетраэдрическим пакетом // Доклады АН. 2012.

18. Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Белаковский Д.И., Ван К.В., Шюллер В., Тернес Б. Осумилит-(Mg): определение в качестве минерального вида и новые данные // ЗРМО. 2012.

19. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В. Кристаллическая структура $Zn_4(SO_4)(OH)_6 \cdot 3H_2O$ – природного аналога тригидрата сульфата цинка // Кристаллография. 2012.

Тезисы докладов:

20. Aksenov S.M., Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V. First Silicate Mineral with Triple Tetrahedral Layer // Acta Cryst. 2011. A67. P. C572.

21. Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Аксенов С.М. К вопросу о centrosymmetrichности высококремнистых 12-слойных эвдиалитов // Сб. докладов Междунар. минералогич. семинара «Минералогическая интервенция в микро- и наномир». Сыктывкар. 2009. С. 149-151.

22. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В. Кристаллохимия Zr,Nb-силиката с Ti-центрированными кольцами Si_9O_{27} – нового представителя группы эвдиалита // Тезисы докладов V Национальной кристаллохимической конференции. Казань. 29 ноября-4 декабря. 2009. С.146

23. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М. Новый тип наноразмерного кластера в структуре нового Zr,Nb,Ti-силиката группы эвдиалита // Тезисы докладов VII Национальной конференции «РСНЭ-НБИК-2009». С. 372.

24. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М. Упорядочение Ca, Mn, Fe в структурах двух низкокальциевых минералов серии онейллита // I Междунар. междисциплинар. симп. «Термодинамика неупорядоченных сред и пьезоактивных материалов» (TDM&PM), 8-12 ноября 2009 г., Пятигорск. 2009. С. 5-9.

25. Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Aksenov S.M.. Structural features of raslakite Mn-analogues $[Na(H_3O)]_{15}[Ca_3Mn_3]Na_3Zr_3(Si,Ti)[Si_{25}O_{72}OH](OH)_2 \cdot 2H_2O$ - a new member of the eudialyte group mineral from Lovozero, Kola Peninsula (Russia) // Ist Nat. Cryst. Symp. Sofia. October 22–23 2009. P. 83-85.

26. Аксенов С.М. Структурные особенности нового представителя низкокальциевых минералов серии онейллита // Материалы V междунар. научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодые-научкам о земле». 23-25 марта 2010. Москва. С. 84.

27. Аксенов С.М., Расцветаева Р.К. Структурные особенности уникального минерала $Ca_2Mg_4Fe^{(3+)}_2Al_{16}O_{32}(OH)_2$ из Горной Шории (Западная Сибирь) // Материалы II-ой Всерос. молодежной научной конф. “Минералы: строение, свойства, методы исследования” 23- 26 марта 2010. Миасс. С. 78-79.

28. Аксенов С.М., Расцветаева Р.К. Распределение катионов по структурным позициям лампрофиллитоподобного минерала // Программа и тезисы Второй конференции-школы для молодых ученых «Дифракционные методы исследования вещества: от молекул к кристаллам и наноматериалам». Черноголовка, 28 июня-2 июля 2010 г. С. 31

29. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В. К вопросу о

- кристаллохимии нефелина // Материалы междунар. научной конф. «Федоровская сессия 2010», Санкт-Петербург, 12-15 окт. 2010 г. С. 132-134.
30. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Розенберг К.А. Распределение двух- и трехвалентного железа в структуре природного и термообработанных эвдиалитов // Proceedings of the 13-th Intern. meeting «Ordering in Minerals and Alloys», 9-15 september 2010, Rostov-on-Don – Loo, Russia. Vol. 1. P. 5-7.
31. Аксенов С.М. Структурная минералогия группы эвдиалита и ее новых представителей и их применение в качестве минералого-геохимических индикаторов природных процессов // «Современные технологии и результаты геологических исследований в изучении и освоении недр Земли»: научные труды лауреатов Всерос. конкурса НИР студентов и аспирантов в области наук о Земле в рамках Всерос. Фестиваля науки. ТПУ. Томск. 2011. С. 36-40.
32. Аксенов С.М., Расцветаева Р.К. Структура гидратированного вуоннемита из пегматита Шкатулка Ловозерского щелочного массива // Доклады X Международной конференции «Новые идеи в науках о Земле», г. Москва, РГГРУ, 12-15 апреля 2011г. С. 98.
33. Аксенов С.М., Калиничев В.Н. Использование метода преобразования координат для решения задач структурной кристаллографии // Доклады X Международной конференции «Новые идеи в науках о Земле», г. Москва, РГГРУ, 12-15 апреля 2011г. С. 99.
34. Аксенов С.М., Расцветаева Р.К. Кристаллические особенности Са-туперссуатсиаита, нового представителя группы палыгорскита из Намибии // Материалы III Всерос. молодежной научной конф. «Минералы: строение, свойства, методы исследования», 15-18 марта 2011г., Миасс. С. 70-72.
35. Аксенов С.М. Кристаллическая структура перрьерита-(La) из вулканического региона Айфель, Германия // Материалы Межд. молодежного науч. форума «ЛОМОНОСОВ-2011» / Отв. ред. А.И.Андреев, А.В.Андрянов, Е.А.Антипов, М.В.Чистякова. [Электронный ресурс].
36. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М. Особенности структуры высококальциевого и высокофтористого триклинного амфибола из Ротенберга (Германия) // Материалы XVII международного совещания «Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов – 2011». Санкт-Петербург, Россия. 20-24 июня 2011. С. 58-59.
37. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М. Развитие идей Н.В. Белова о кристаллохимии силикатов с трехслойными модулями // Тезисы докладов XXX научных чтений имени академика Николая Васильевича Белова. 20-21 декабря 2011 года. Нижний-Новгород. С. 53-54.
38. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В. Катионное упорядочение в структурах лилейита и шюллерита – новых минералов группы лампрофиллита из вулканического региона Айфель (Германия) // Proceedings of the 14-th International meeting «Ordering in Minerals and Alloys», 8-13 september 2011, Rostov-on-Don – Loo, Russia. Vol. 2. P. 87-90.