

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
КАТИОННО-УПОРЯДОЧЕННОГО КАЛИЕВОГО АНАЛОГА АКВАЛИТА
ИЗ КОВДОРСКОГО МАССИВА (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)

© 2022 г. Р. К. Расцветаева^{1, *}, д. чл. Н. В. Чуканов^{2, **},
почетн. чл. И. В. Пеков^{3, 4}, М. Ф. Вигасина³

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Ленинский пр., 59, Москва, 117333 Россия

²Институт проблем химической физики РАН, просп. Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия

³Московский университет, Геологический факультет,
ГСП-1, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

⁴Институт геохимии и аналитической химии РАН,
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: rast@crys.ras.ru

**e-mail: chukanov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 16.05.2022 г.

После доработки 16.06.2022 г.

Принята к публикации 20.06.2022 г.

Изучены химический состав, кристаллическая структура и характеристики рамановского спектра высокогидратированного аквалитоподобного минерала группы эвдиалита из Ковдорского массива (Кольский п-ов), в котором калий и оксониевая группа H_3O^+ являются видообразующими внекаркасными катионами. Упрощенная формула минерала $(\text{H}_3\text{O})_8\text{Na}_5\text{K}_2\text{Zr}_3\text{Ca}_6[\text{Si}_{24}\text{O}_{69}(\text{OH})_3][\text{Si}_2]\text{Mn}(\text{OH})_2\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Он характеризуется пространственной группой $R\bar{3}$ и параметрами элементарной ячейки $a = 14.184(1)$, $c = 30.797(1)$ Å, $V = 5366.27(1)$ Å³. Особенностью данного минерала, отличающей его от всех других представителей группы эвдиалита, является высокая степень упорядоченности в распределении крупных внекаркасных катионов (Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ln^{3+} и H_3O^+) по расщепленным позициям структуры. В изученном минерале часть ионов оксония образует комплексы с молекулами воды с экстремально прочными водородными связями, аналогичными тем, которые реализуются в гидратных комплексах протона типа катионов Цунделя и Айгена.

Ключевые слова: минералы группы эвдиалита, аквалит, Ковдорский массив, кристаллическая структура, рамановская спектроскопия, оксоний

DOI: 10.31857/S0869605522040074

ВВЕДЕНИЕ

Оксоний-доминантные минералы группы эвдиалита (МГЭ) относительно редки (Johnsen, Grice, 1999; Расцветаева и др., 2012; Rastsvetaeva et al., 2020; Rastsvetaeva, Chukanov, 2020; Chukanov et al., 2022). В частности, низкое содержание щелочных элементов при высоком содержании H_2O было установлено в минерале с формулой $(\text{H}_3\text{O})_8(\text{Na}, \text{K}, \text{Sr})_5\text{Ca}_6\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{66}(\text{OH})_9\text{Cl}$ из пегматитов Инаглинского щелочного массива (Республики Саха-Якутия), который был утвержден Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации ММА в качестве нового минерального вида под названием аквалит (Хомяков и др., 2007). Позже был утвержден еще один минерал, относящийся к так

называемым “Н-эвдиалитам” – илюхинит $(\text{H}_3\text{O}, \text{Na})_{14}\text{Ca}_6\text{Mn}_2\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{72}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Чуканов и др., 2016). Как было показано нами, в природе “Н-эвдиалиты” образуются в результате ионного обмена Na^+ на ион оксония H_3O^+ . Высокое содержание ионов оксония (при общем доминировании натрия в позициях внекаркасных катионов) установлено также в икраните $(\text{Na}, \text{H}_3\text{O})_{15}(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{REE})_6\text{Fe}^{3+}_2\text{Zr}_3(\square, \text{Zr})(\square, \text{Si})\text{Si}_{24}\text{O}_{66}(\text{O}, \text{OH})_6\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Расцветева и др., 2003).

В настоящей работе изучен калиевый аналог аквалита, найденный в Ковдорском щелочно-ультраосновном массиве на Кольском полуострове. Его особенностью, как и инаглинского аквалита, является высокое содержание оксониевых групп, замещающих внекаркасные крупные катионы. Состав минерала неоднородный, его эмпирическая формула с учетом пределов содержания катионов следующая (Пеков, 2005; Chukanov, 2014): $(\text{H}_3\text{O})_x\text{Na}_{3,7-5,3}\text{K}_{1,4-1,8}\text{Sr}_{0-0,4}\text{Ba}_{0,3-0,5}\text{Ca}_{5,4-6,0}\text{Ln}_{0-0,4}\text{Fe}_{0-0,2}\text{Mn}_{0,2-0,4}\text{Zr}_{2,6-3,0}\text{Ti}_{0,1-0,4}(\text{Si}_{24}\text{O}_{72})(\text{Si}_{1,6-1,8}\text{Nb}_{0,2-0,4})(\text{OH}, \text{O})_y(\text{SO}_4)_{0,1}\text{Cl}_{0,5-0,7} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Вхождение оксония в МГЭ на протяжении долгого периода времени было дискуссионным, т.к. прямых доказательств этого у исследователей не было. Присутствие ионов H_3O^+ в “Н-эвдиалитах” косвенно подтверждается данными ИК-спектроскопии, однако полосы оксония в ИК-спектре слабые и перекрываются с полосами обертонов и молекул воды, что затрудняет их однозначное отнесение. Согласно данным квантовохимических расчетов, ион оксония способен к образованию гидратированных форм, включая катионы Цунделя H_5O_2^+ и Айгена H_9O_4^+ с очень прочными водородными связями и расстояниями $\text{O} \cdots \text{O}$ в пределах $\sim 2.4-2.6 \text{ \AA}$ (Asthagiri, 2005), для которых предсказаны частоты $\text{O}-\text{H}$ -валентных колебаний в диапазоне $1300-2800 \text{ см}^{-1}$ (Sobolewski, Domcke, 2002). В отличие от ИК-спектроскопии, спектроскопия КРС (рамановская) оказалась весьма чувствительным методом обнаружения гидратированных форм протона вследствие аномально высокой поляризуемости связей $\text{O}-\text{H}$ в этих комплексах. В частности, комплексы оксония с расстояниями $\text{O} \cdots \text{O}$ в указанных выше пределах найдены нами в структурах ряда “Н-эвдиалитов”, включая аквалит (Chukanov et al., 2022), и, таким образом, результаты рентгеноструктурного анализа подтверждают сделанный на основе данных рамановской спектроскопии вывод о вхождении групп H_3O^+ в структуру МГЭ в результате их гидролитического преобразования.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изученный в настоящей работе МГЭ обнаружен авторами (Н.В.Ч. и И.В.П.) в 2003 году в жиле сильно измененного апаитового пегматита, секущей монтичеллит-диопсид-флогопитовые породы, вскрытые карьером рудника Слюда, разрабатывавшего Ковдорское флогопитовое месторождение. Главный минерал осевой части жилы – сколецит, вероятно, заместивший более ранние алюмосиликаты. Аквалитоподобный минерал вырастает в сколецит в виде коричнево-красных с сиреневой каймой изометричных обособлений размером до 3 см в поперечнике и более мелких розовых и сиреневых уплощенных зерен. С ним ассоциируют эгирин-авгит, пектолит, луешит и поздние стевенит и кальцит (Пеков, 2005; Моисеев, Чуканов, 2006). В этих работах минерал кратко описан как аквалит. Его представительный химический состав, по электронно-зондовым данным, приведен в работе (Пеков, 2005; мас. %): Na_2O 5.64, K_2O 2.84, CaO 10.83, SrO 1.36, BaO 1.95, MnO 0.77, FeO 0.32, Ce_2O_3 0.55, SiO_2 52.66, TiO_2 0.48, ZrO_2 11.86, Nb_2O_5 1.69, SO_3 0.17, Cl 0.72, $-\text{O}=\text{Cl}_2$ 0.16, сумма 91.68 мас. %. Атомные соотношения определяемых электронно-зондовым методом компонентов, таковы (в формульных коэффициентах, рассчитанных на сумму атомов $\text{Si} + \text{Zr} + \text{Ti} + \text{Nb} = 29$): $\text{Na}_{5,32}\text{K}_{1,76}\text{Sr}_{0,38}\text{Ba}_{0,37}\text{Ca}_{5,65}\text{Ce}_{0,10}\text{Fe}_{0,13}\text{Mn}_{0,32}\text{Zr}_{2,82}\text{Ti}_{0,18}\text{Si}_{25,64}\text{Nb}_{0,37}\text{S}_{0,06}\text{Cl}_{0,59}$.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные монокристалльного эксперимента и параметры уточнения структуры К-аналога аквалита**Table 1.** Crystal data, data collection information and refinement details for the crystal structure of the aqualite K analogue

Упрощенная формула	$(\text{H}_3\text{O})_7\text{Na}_5\text{K}_2(\text{Ba}, \text{Sr})\text{Zr}_3\text{Ca}_6[\text{Si}_{24}\text{O}_{70}(\text{OH})_2]$ [Si ₂]Mn(OH) ₃ Cl·2H ₂ O
Сингония, пространственная группа, <i>Z</i>	Тригональная, <i>R</i> 3, 3
Параметры элементарной ячейки, Å	<i>a</i> = 14.184(2), <i>c</i> = 30.797(1)
<i>V</i> , Å ³	5366.3(1)
Дифрактометр	Xcalibur Oxford Diffraction CCD
Излучение; λ, Å	MoK _α ; 0.71073
Sin θ / λ	< 0.87
Интервалы сканирования	−20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, −20 ≤ <i>k</i> ≤ 17, −52 ≤ <i>l</i> ≤ 52
Число рефлексов измеренных/независимых с <i>F</i> > 3σ(<i>F</i>)	35035/3537 (<i>R</i> _{int} = 0.031)
Метод уточнения	МНК по <i>F</i>
<i>R</i> -фактор уточнения	0.047
Программа уточнения	AREN (Андрианов, 1987)

Корректно рассчитать соотношения O²⁻, O- и H-содержащих групп (O²⁻/OH⁻/H₂O⁰/H₃O⁺) в этой эмпирической формуле на основании имеющихся данных не представляется возможным; сведения о пределах колебаний состава изученного образца приведены выше.

Для уточнения кристаллической структуры минерала в качестве стартовых использованы координаты атомов Zr, Si и Ca каркаса, а также входящих в их полиэдры атомов кислорода аквалита из Инаглинского массива (Расцветаева, Хомяков, 2002). Расщепленные позиции *M*(3), *M*(4), *X*(1), *X*(2) атомов на оси 3 порядка и позиции внекаркасных катионов *M*1–*N*5 найдены из серии разностных синтезов электронной плотности. Распределение по позициям внекаркасных катионов, анионов Cl⁻, OH- групп и молекул воды определено на основе уточнения электронного содержания позиций, анализа межатомных расстояний в полиэдрах и данных химического состава изученного минерала. Уточнение состава ряда позиций проводилось с учетом их частичной заселенности и контролировалось параметрами атомных смещений и *R*-фактором достоверности модели.

Кристаллическая структура уточнена до финального фактора расходимости *R* = 4.7% по 3537 отражениям с *F* > 3σ(*F*) в анизотропном приближении атомных смещений. Все расчеты выполнены с использованием системы кристаллографических программ AREN (Андрианов, 1987). Кристаллографические характеристики, данные монокристалльного эксперимента и параметры уточнения структуры приведены в табл. 1. Координаты внекаркасных атомов, параметры их атомных смещений, заселенность и состав позиций содержатся в табл. 2. Данные для Si-атомов каркаса и атомов O, уточненные МНК в анизотропном приближении, не приводятся и в настоящей работе не обсуждаются, поскольку они близки к аналогичным данным для аквалита из Инаглинского массива (Расцветаева, Хомяков, 2002). Межатомные расстояния для некоторых координационных полиэдров катионов в ключевых позициях структуры представлены в табл. 3.

КР-спектроскопическое изучение выполнено на рамановском микроскопе “En-Spectro R532” (Россия), установленном на кафедре минералогии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Длина волны лазерного излучения составляла 532 нм, выходная мощность луча – около 15 мВт при съемке спектра аквалитоподобного минерала и около 9 мВт при съемке спектра эвдиалита. Голографическая дисперсионная решетка имела 1800 штр./мм, спектральное разрешение составляло 6 см⁻¹,

Таблица 2. Координаты, эквивалентные параметры смещений ($B_{\text{эКВ}}, \text{\AA}^2$) атомов, заселенности (q) и состав позиций в структуре К-аналога аквалита
Table 2. Coordinates, equivalent displacement parameters ($B_{\text{eq}}, \text{\AA}^2$) of atoms, site occupancy factors (q) and site contents in the structure of the aqualite K analogue

Позиция	x	y	z	$B_{\text{eq/iso}}^*$	q	Состав
Zr	0.3337	0.1669	0.1669	1.70(2)	1.0	Zr _{3,0}
M1.1	0.4058(1)	0.3310(1)	0.3335(1)	1.81(4)	1.0	Ca _{3,0}
M1.2	0.4034(1)	0.0723(1)	0.3335(1)	1.40(5)	1.0	Ca _{3,0}
M2a	-0.0063(9)	0.5037(7)	-0.0028(1)	1.8(2)	0.10(1)	Fe _{0,3}
M2b	0.4812(6)	0.5192(7)	0.0036(2)	0.4(1)	0.11(1)	Mn _{0,33}
M2c	0.501(1)	0.510(1)	0.0079(2)	1.1(5)	0.11(1)	Na _{0,33}
M3a	0.3334	0.6667	0.2743(4)	2.4(1)	0.55(1)	Si _{0,55}
M3b	0.3334	0.6667	0.2445(6)	2.8(2)	0.30(1)	Si _{0,30}
M3c	0.3334	0.6667	0.291(1)	5.3(2)	0.15(1)	Ti _{0,15}
M4a	0.3334	0.6667	0.0579(2)	2.3(2)	0.49(1)	Si _{0,49}
M4b	0.3334	0.6667	0.0368(2)	3.81(5)	0.30(1)	Nb _{0,30}
M4c	0.3334	0.6667	0.092(1)	4.7(2)	0.20(2)	Si _{0,20}
N1a	0.1050(4)	0.2127(5)	0.1552(1)	2.3(1)	0.60(1)	Na _{1,8}
N1b	0.076(2)	0.1734(3)	0.1702(6)	2.2(3)	0.15(1)	Na _{0,45}
N1c	0.124(1)	0.244(1)	0.1633(7)	3.5(3)	0.25(2)	(H ₃ O) _{0,75}
N2a	0.5621(4)	0.4400(4)	0.1797(2)	2.9(1)	0.10(1)	Ba _{0,3}
N2b	0.567(1)	0.109 (1)	0.1716(5)	0.20(1)	0.2 (1)	Na _{0,6}
N2c	0.567(1)	0.456(1)	0.1876(4)	2.2(1)	0.42(1)	(H ₃ O) _{1,26}
N2d	0.5835(8)	0.4283(8)	0.1702(4)	2.1(2)	0.28(1)	Na _{0,84}
N3a	0.179(1)	0.090(1)	0.2997(3)	2.2(2)	0.27(1)	Na _{0,81}
N3b	0.151(2)	0.075(2)	0.2821(4)	2.4(3)	0.19(2)	Na _{0,57}
N3c	0.1996(3)	0.1001(3)	0.2847(1)	2.4(1)	0.54(1)	K _{1,62}
N4a	0.4472(7)	0.2227(6)	0.0538(2)	2.5(1)	0.10(1)	Sr _{0,3}
N4b	0.4873(4)	0.2449(3)	0.0487(1)	2.3(1)	0.10(1)	Ce _{0,3}
N4c	0.496(2)	0.250(2)	0.0325(7)	3.4(2)	0.40(2)	(H ₃ O) _{1,2}
N4d	0.533(2)	0.259(2)	0.0581(9)	5.2(8)	0.40(2)	(H ₃ O) _{1,2}
N5a	0.206(2)	0.606(3)	0.1607(8)	1.9(5)	0.21(1)	(H ₃ O) _{0,63}
N5b	0.293(4)	0.561(2)	0.1704(7)	3.4(5)	0.22(1)	(H ₃ O) _{0,66}
N5c	0.433(3)	0.672(5)	0.167(1)	4.9(4)	0.22(1)	(H ₃ O) _{0,66}
N6	0.247(3)	0.501(7)	0.329(2)	3.9(3)*	0.28(6)	(OH) _{0,84}
N7	0.194(4)	0.591(3)	0.0061(9)	5.7(3)	0.33(2)	(OH) _{0,99}
N8	0	0	0.008(5)	5.5(4)*	0.28(6)	(H ₃ O) _{0,28}
OH1	0.3334	0.6667	0.0079(8)	2.5(6)*	0.44(5)	(OH) _{0,44}
OH2	0.3334	0.6667	0.134(2)	5.1(6)*	0.41(6)	(OH) _{0,41}
OH3	0.3334	0.6667	0.181(2)	3.4(6)*	0.41(6)	(OH) _{0,41}
OH4	0.3334	0.6667	0.325(7)	3.0(7)*	0.23(2)	(OH) _{0,23}
X1a	0	0	0.221(3)	5.4(6)*	0.53(6)	(H ₂ O) _{0,53}
X1b	0	0	0.188(1)	4.7(6)	0.52(4)	(H ₂ O) _{0,52}
X2a	0.6667	0.3334	0.138(1)	2.4(4)	0.42(3)	(H ₂ O) _{0,42}
X2b	0.6667	0.3334	0.1045(6)	6.1(1)	0.58(2)	Cl _{0,58}

Таблица 3. Межатомные расстояния (Å) в некоторых ключевых позициях структуры К-аналога аквалита**Table 3.** Selected interatomic distances (Å) in the structure of the aqualite K analogue

Zr–O4	2.019(6)	N1a–O2	2.49(1)
–O5	2.032(9)	–O22	2.555(9)
–O1	2.044(6)	–O3	2.60(1)
–O23	2.044(6)	–O23	2.64(1)
–O3	2.130(8)	–O23*	2.670(8)
–O2	2.145(7)	–O16	2.718(8)
	$\langle 2.069 \rangle_{VI}$	–O11	2.777(8)
		–O10	2.76(1)
			$\langle 2.65 \rangle_{VIII}$
M1.1–O7	2.256(8)	N2a–O5	2.450(8)
–O14	2.342(3)	–O6	2.52(1)
–O9	2.344(9)	–O4	2.535(8)
–O9	2.365(5)	–O1	2.614(9)
–O9	2.413(7)	–O1*	2.669(6)
–O9	2.429(3)	–O12	2.77(1)
	$\langle 2.358 \rangle_{VI}$	–O19	2.80(1)
		–O20	2.82(1)
		–X2a	2.90(1)
			$\langle 2.68 \rangle_{IX}$
M1.2–O7	2.237(7)	N3c–O18	2.499(9)
–O8	2.328(7)	–O17	2.502(9)
–O24	2.352(4)	–O14	2.663(9)
–O14	2.385(8)	–O3	2.809(8)
–O17	2.401(4)	–O2	2.877(9)
–O15	2.457(7)		$\langle 2.66 \rangle_V$
	$\langle 2.427 \rangle_{VI}$		
M2a–N7	1.98(7)	N4a–O8	2.21(1)
–O17	2.005(9)	–O91	2.24(1)
–O18	2.12(1)	–O15	2.75(1)
–O8	2.39(1)	–O24	2.79(1)
–O9	2.48(5)	–O4	2.88(1)
–N6	2.51(1)	–O5	2.92(1)
	$\langle 2.25 \rangle_{VI}$		$\langle 2.63 \rangle_{VI}$
M2b–N7	1.91(4)	N4b–O9	2.39(1)
–O17	2.118(8)	–O8	2.41(1)
–O18	2.145(8)	–X2b	2.79(1)
–O8	2.497(9)	–OH4	2.817(5)
–O9	2.51(1)	–O15	2.843(8)
–N6	2.53(5)		$\langle 2.64 \rangle_V$
	$\langle 2.28 \rangle_{VI}$		
M2c–O17	2.19(1)	N8–O22	2.6(1) × 3
–N6	2.20(6)	–O24	2.92(6) × 3
–O8	2.23(1)	–O7	3.07(6) × 3
–N7	2.27(4)	–O6	3.08(9) × 3
–O18	2.31(1)		$\langle 2.92 \rangle_{XII}$
–O9	2.36(1)		
	$\langle 2.26 \rangle_{VI}$		

Примечание. * Позиции, размноженные элементами симметрии.

при 40-кратном увеличении диаметр фокального пятна на образце аквалита был около 20 мкм и на образце эвдиалита – около 2 мкм. Спектры получены в интервале от 100 до 4000 см⁻¹ на неориентированных образцах в режиме накопления сигнала в течение 1 с при усреднении по 200 и 50 экспозициям при регистрации спектров аквалитоподобного минерала и эвдиалита соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Полученное распределение компонентов по структурным позициям соответствует следующей кристаллохимической формуле ($Z = 3$):

$^{N1-N5}[(H_3O)_{6,36}Na_5K_{1,62}Sr_{0,3}Ba_{0,3}Ce_{0,3}]^{N8}[H_3O]_{0,3}^{M1}Ca_6^{M2}[\square_{2,1}^{VI}(Fe)_{0,3}^{VI}(Mn)_{0,3}^{VI}(Na)_{0,3}]Zr_3[Si_3O_9]_2[Si_9O_{25,5}(O,OH)_{1,5}I_2]^{M3-M4}[IV(Si_{1,55})^{VI}(Ti_{0,15}Nb_{0,3})](OH)_{2,9}Cl_{0,6} \cdot 2H_2O$. Эта формула хорошо согласуется с данными электронно-зондового анализа в пределах вариаций неоднородности состава. С учетом главных компонентов и их распределения по позициям более общая упрощенная кристаллохимическая формула минерала может быть записана в виде $^{N1,N5}(Na, H_3O)_6^{N2}(Na, H_3O, Ba)_3^{N3}(K, Na)_3^{N4}(H_3O, Sr, Ce)_3Ca_6MnZr_3[Si_{24}O_{66}(OH, O)_6][Si_2](OH)_3Cl \cdot 2H_2O$.

Идеализированная до главных компонентов формула – $(H_3O)_8Na_5K_2Zr_3Ca_6[Si_{24}O_{69}(OH)_3][Si_2]Mn(OH)_2Cl \cdot 2H_2O$.

По химическому составу изученный в настоящей работе “Н-эвдиалит” из Ковдорского массива близок к голотипному аквалиту из Инаглинского массива с упрощенной формулой $(H_3O)_9Na_3(K, Sr, Ba, Ce)_2Zr_3Ca_6[Si_{24}O_{72}][Si_2]Fe^{3+}(OH, Cl, H_2O)_5$ (Хомяков и др., 2007). Оба минерала высококремнистые, относительно высококальциевые и преимущественно вакансионные в $M2$ -области. В то же время, К-аналог аквалита из Ковдора характеризуется рядом индивидуальных кристаллохимических особенностей. Оба минерала Na-дефицитные, однако в ковдорском образце количество H_3O несколько меньше суммы других внекаркасных катионов ($Na + K + Ba + Sr + Ce$), а не превышает ее, как в инаглинском аквалите. С этим, очевидно, связаны различия в параметрах элементарных ячеек этих минералов. В гидратированных эвдиалитах c -параметр ячейки обычно больше 30.3 Å, в отличие от обычных (высоконатриевых) МГЭ, для которых он лежит в пределах 29.9–30.3 Å. В частности, параметры элементарной ячейки, определенные для монокристалла голотипного образца аквалита при комнатной температуре, таковы: $a = 14.078(3)$, $c = 31.24(1)$ Å, а по порошковым данным $a = 14.128(2)$, $c = 31.514(8)$ Å (Хомяков и др., 2007). Для другого образца “Н-эвдиалита” из Инагли, структура которого была уточнена при 110 К, $a = 14.1435(4)$, $c = 31.410(1)$ Å (Расцветаева и др., 2018). Для изученного в настоящей работе К-аналога аквалита из Ковдора $a = 14.184(1)$, $c = 30.797(1)$ Å.

Понижение симметрии от $R3m$ или $R-3m$ до $R3$ чаще всего наблюдается в низкокальциевых минералах группы эвдиалита, где оно обусловлено распределением различных катионов, восполняющих дефицит Ca в двух независимых октаэдрах шестичленного кольца (Расцветаева и др., 2012). В структуре высококальциевых эвдиалитов такое понижение симметрии может быть связано с присутствием в N -позициях оксониевых групп, пространственное распределение которых нарушает плоскость симметрии. Как и в случае ранее исследованного инаглинского аквалита, рентгеноструктурный анализ ковдорского МГЭ в пространственной группе $R3$ позволил локализовать на разностных синтесах ряд расщепленных позиций и получить информацию о деталях распределения катионов. При этом два независимых октаэдра в шестичленном кольце имеют близкие размеры (табл. 3), что подтверждает их одинаковую заселенность ионами Ca^{2+} . Небольшая разница средних размеров (0.07 Å) может быть связана с входением небольших примесей в один из октаэдров.

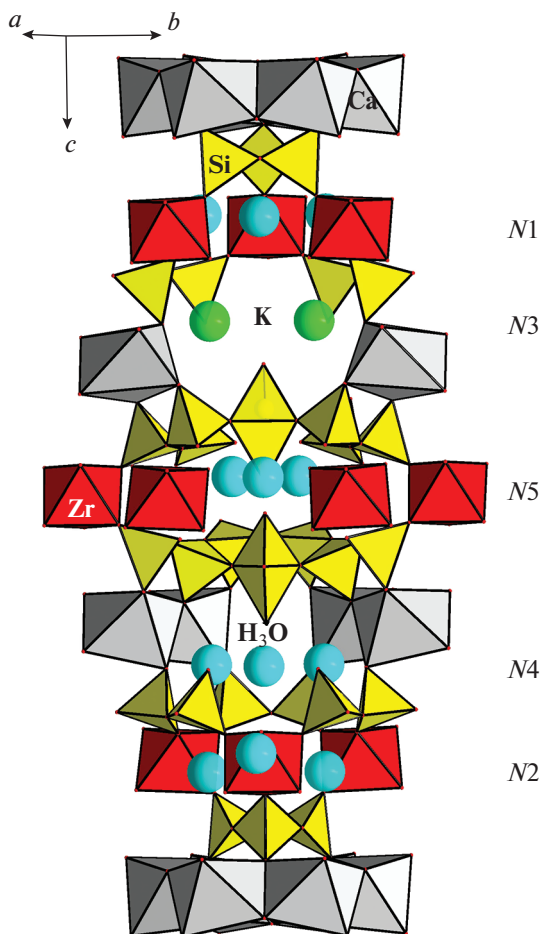


Рис. 1. Общий вид структуры К-аналога аквалита.

Fig. 1. The structure of the aqualite K-analogue: a general view.

В структуре исследованного минерала, как и других представителей группы эвдиалита, содержатся крупные полости пяти типов, обозначенные символами $N1$ – $N5$ (рис. 1).

В случае вакантности $M2$ -октаэдров, что является характерной особенностью многих “Н-эвдиалитов”, в том числе аквалита и его калиевого аналога, имеются дополнительные внекаркасные позиции $N6$ и $N7$ в вершинах осевых $M3$ - и $M4$ -октаэдров, связанных с вершинами $M2$ -октаэдров, которые могут быть частично заселены оксониевыми группами, но в аквалите и его К-аналоге позиции $N6$ и $N7$ имеют низкую заселенность с преобладанием вакансий. В большинстве других МГЭ, к которым относятся минералы с заполненным $M2$ -октаэдром, аналогичные позиции заняты ОН-группами или молекулами воды. В структуре К-аналога аквалита реализуется заполнение дополнительной полости $N8$, которая находится на оси 3 порядка внутри 6-членного кольца из Са-октаэдров, прикрытого сверху и снизу тройными кольцами $[Si_3O_9]$ (рис. 2). Она иногда заполняется катионами калия, оксония или молекулами воды, как, например, в гидратированных образцах № 3 из Хибинского массива и № 6 из

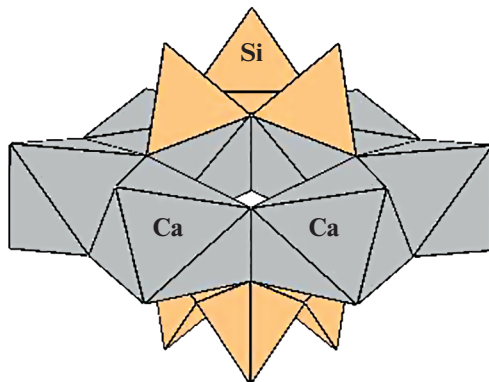


Рис. 2. Полость N8 в структуре К-аналога акавалита.

Fig. 2. The N8 cage in the structure of the aqualite K-analogue.

Кондерского массива, где в позиции с координатами $[0\ 0\ 0]$ содержится 0.22 и 0.20 H_3O^+ соответственно (Rozenberg et al., 2005). В структуре К-аналога акавалита в N8-полости также содержится небольшое количество (0.28) групп H_3O^+ в 12-вершиннике с расстояниями $\text{H}_3\text{O}\cdots\text{O}$ в пределах 2.6–3.1 Å.

Другое отличие К-аналога акавалита от голотипного акавалита заключается в высокой степени упорядочения всех внекаркасных катионов по расщепленным позициям N-полостей, включая оксониевые группы, хотя в позициях К и Ва допускается небольшая примесь оксония (табл. 2, 3). В инаглинском акавалите, наоборот, все позиции смешанные, как например, N1-позиция, имеющая состав $2.45\text{H}_3\text{O} + 0.25\text{Na} + 0.2\text{Ce} + 0.1\text{Sr}$. Позиция N2a характеризуется составом $1.2\text{K} + 0.55\text{Na} + 0.2\text{Ba}$. В К-аналоге акавалита позиции N1–N4 расщепляются на три или четыре подпозиции с расстояниями между ними в пределах от 0.31(1) до 1.06(2) Å. Анализ распределения катионов и уточнение их позиций, выполненные в соответствии с критериями, сформулированными выше (см. раздел “методы исследования”), привели к выводу о высокой степени упорядоченности компонентов в N-позициях. По этой причине при уточнении структуры заселенность каждой подпозиции определялась для соответствующего доминирующего там катиона.

Столь высокая степень упорядоченности N-катионов встречена в МГЭ впервые. Оксоний присутствует во всех N-полостях структуры К-аналога акавалита, кроме N3, но преобладает только в полостях N4 и N5 (табл. 4). В полости N3 доминирует калий в координации пятивершинника со средним расстоянием К–О, равным 2.66 Å. При этом в данном минерале калия значительно больше (1.62 атома вместо 1.2 атома в ак-

Таблица 4. Доминирующие катионы в позициях N1–5 акавалита из Инагли и его К-аналога из Ковдора

Table 4. Dominant cations at the N1–5 sites in aqualite from Inagli and its K-dominant analogue from Kovdor

Минерал	N1	N2	N3	N4	N5
Акавалит ¹	H_3O	Na	H_3O	H_3O	□
К-аналог акавалита ²	Na	Na	K	H_3O	H_3O

Примечание. ¹ Расцветаева и др., 2018; ² Настоящая работа.

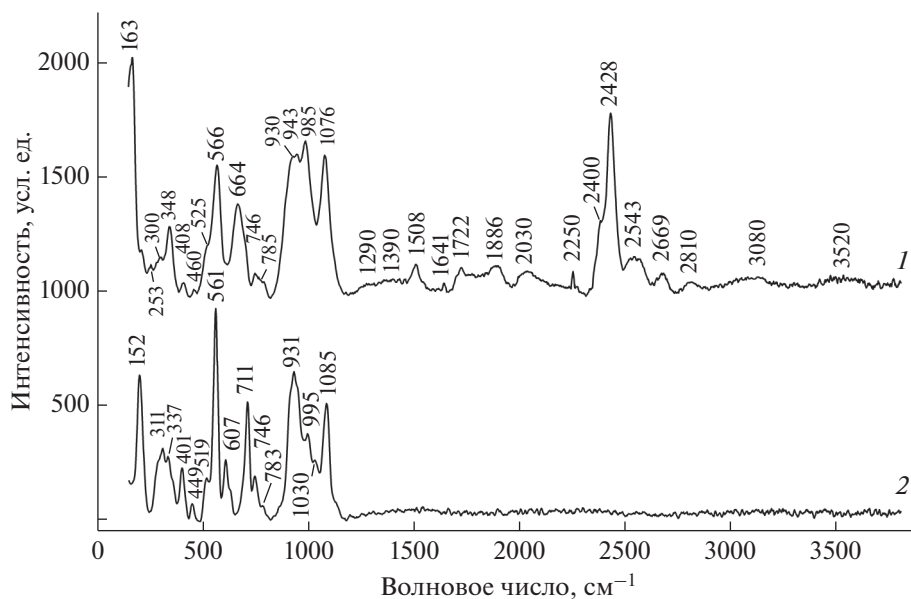


Рис. 3. Рамановские спектры К-аналога аквалита (1) и типичного эвдиалита (2).

Fig. 3. Raman spectra of the aqualite K-analogue (1) and common eudialyte (2).

валите), и этот элемент доминирует над натрием в этой полости. Полость *N5* заселена оксонием не полностью и содержит также OH-группы, входящие в тетраэдры вокруг дополнительных Si атомов в позициях *M3b* и *M4c* на оси 3 порядка. Позиции *N6* и *N7* содержат OH-группы в вершинах Ti- и Nb-центрированных октаэдров на оси третьего порядка и молекулы воды в вершинах октаэдра NaO_6 в *M2*-микрообласти.

Отличие изученного образца от инаглинского аквалита и в заселенности X-позиций на оси 3 порядка. В К-аналоге аквалита они содержат главным образом H_2O и Cl при незначительном количестве S, в то время как в аквалите из Инагли в X-позиции присутствует сера (сульфатная группа) с заселенностью 0.2 (Расцветаева, Хомяков, 2002).

Рамановский спектр К-аналога аквалита приведен на рис. 3. Там же для сравнения приведен спектр “классического” эвдиалита из Хибинского массива. Оба спектра содержат полосы в областях валентных и деформационных колебаний колец из тетраэдров SiO_4 (900–1100 и 500–800 cm^{-1} соответственно), M^{2+} -O-валентных колебаний, где $\text{M}^{2+} = \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mn}$ (300–500 cm^{-1}) и колебаний с участием координационных полиэдров N-катионов (ниже 300 cm^{-1}). Рамановский спектр К-аналога аквалита существенно отличается от спектра эвдиалита присутствием серии полос в диапазоне 1200–3000 cm^{-1} , относящихся к очень прочным водородным связям, а также полос при 3080 и 3520 cm^{-1} , относящихся к водородным связям средней силы (Chukanov et al., 2022).

ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее исследованные “Н-эвдиалиты” из Инаглинского, Хибинского, Ловозерского, Прихубсугульского и Кондерского массивов (Rozenberg et al., 2005) характеризуются разной степенью замещения натрия на оксоний. Изученный в настоящей работе минерал отличается от других “Н-эвдиалитов” высокой степенью упорядоченности крупных катионов в полостях *N1*–*N5*. В частности, калий концентрируется в полости

Таблица 5. Волновые числа (cm^{-1}) полос O–H-валентных колебаний в рамановском спектре K-аналога аквалита и соответствующие им расстояния O \cdots O для водородных связей ($d_{\text{O}\cdots\text{O}}$, Å) в парах сближенных позиций, содержащих OH $^-$, H $_2$ O и/или H $_3$ O $^+$
Table 5. Wavenumbers (cm^{-1}) of the bands of O–H stretching vibrations in the Raman spectrum of the aqualite K analogue and corresponding O \cdots O distances ($d_{\text{O}\cdots\text{O}}$, Å) for hydrogen bonds in pairs of close sites bearing OH $^-$, H $_2$ O, and/or H $_3$ O $^+$

Волновое число	$d_{\text{O}\cdots\text{O}}$ (выч)*	$d_{\text{O}\cdots\text{O}}$ (выч)**	$d_{\text{O}\cdots\text{O}}$ (PCA)***	Пары позиций
1722, 1886, 2030	2.50, 2.51, 2.52	2.38, 2.42, 2.46	2.36(4) 2.37(4) \times 2 2.43(2)	N4c–N6 N5c–N5c N4c–OH4
2428, 2543, 2669, 2810	2.56, 2.57, 2.59, 2.62	2.54, 2.56, 2.59, 2.62	2.58(8) 2.61(5) 2.62(2)	N4d–N6 N5b–N5c N4d–OH4
3080, 3520	2.67, 2.94	2.68, 2.77	2.71(2) \times 2 2.76(5)	N5a–N5a N4d–N6'

Примечание. * Вычислено с использованием корреляции из работы (Libowitzky, 1999). ** Найдено из корреляции, приведенной в монографии (McClellan, Pimentel, 1960). *** Расстояния, полученные в результате уточнения кристаллической структуры (настоящая работа).

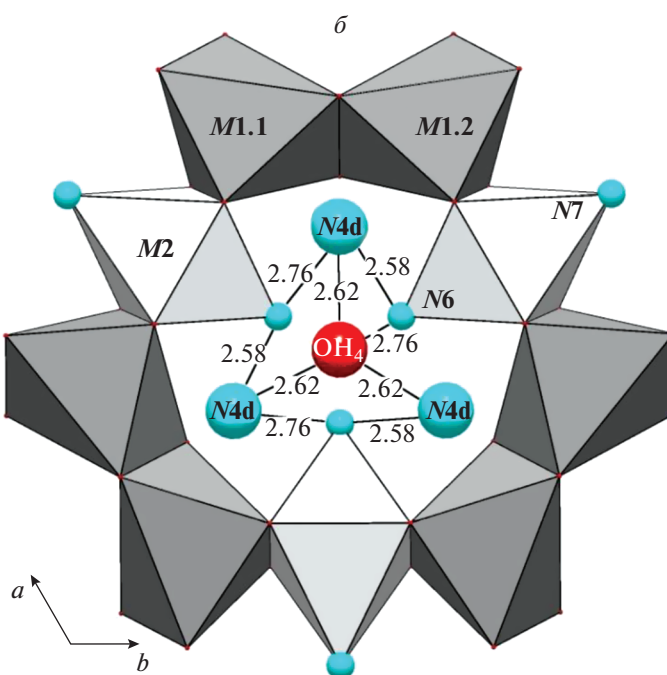
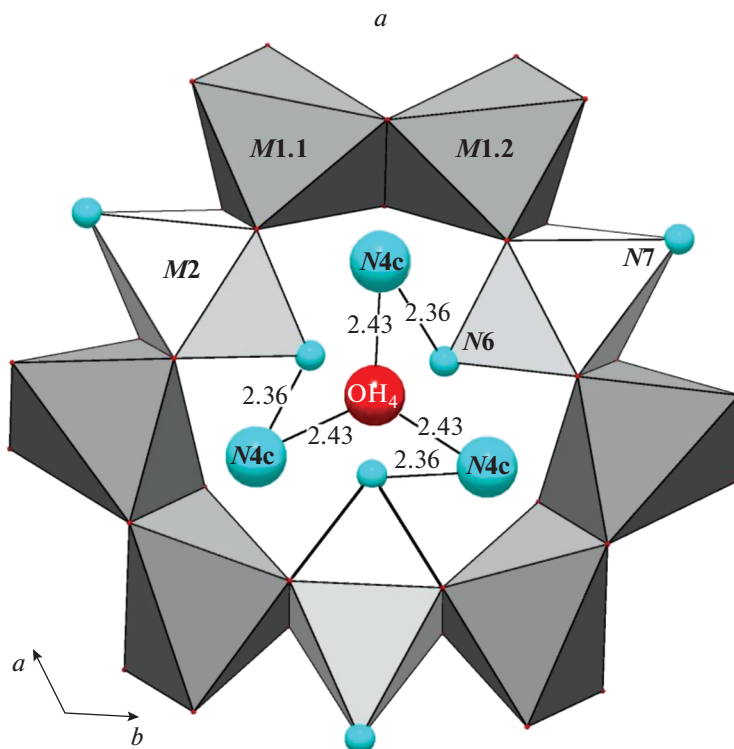
N3, с общей заселенностью $K_{1.62}Na_{1.38}$. При этом калий и натрий занимают собственные подпозиции. Позиция N3c, занятая калием, отстоит от позиций N3a и N3b, занятых атомами натрия, на расстояния 0.52(1) и 0.59(2) Å соответственно. Голотип аквалита характеризуется существенно более низким содержанием калия (1.2 атома на формулу). Таким образом, “Н-эвдиалит” из Ковдора является K-доминантным (в позиции N3) и Na-доминантным (в позиции N1) аналогом аквалита (табл. 4).

Ранее высокая степень упорядоченности внекаркасных катионов (в позициях A, B и C) была установлена нами для ряда минералов группы лабунцовита, относящихся к подгруппе гутковаита (Расцветева, Чуканов, 2022), тогда как в большинстве минералов этой группы позиции A, B и C имеют смешанную заселенность. Такая особенность делает минералы подгруппы гутковаита наиболее эффективными “разделителями” щелочных и щелочноземельных катионов не только среди членов группы лабунцовита, но и, вероятно, среди природных соединений вообще. Так, алсахаровит-Zn демонстрирует уникальный случай “структурной сепарации” химических элементов: пять щелочных и щелочноземельных катионов с хорошей селективностью занимают собственные позиции, в том числе, позиция B заселена только калием, в позиции C1 находится весь барий, а позиция C2 содержит только молекулы воды. Леммлейнит-Va $Na_4K_4Ba_2Ti_8(Si_4O_{12})_4O_4(OH)_4 \cdot 8H_2O$ также характеризуется высокой степенью упорядочения атомов Na, K и Ba (Чуканов и др., 2001).

В структуре K-аналога аквалита можно выделить три группы сближенных позиций, содержащих OH $^-$, H $_2$ O и/или H $_3$ O $^+$, с расстояниями O \cdots O \sim 2.4, \sim 2.6 и \sim 2.7–2.8 Å. Согласно корреляциям между расстоянием O \cdots O в водородной связи и волновым числом O–H-валентных колебаний в колебательном спектре (McClellan, Pimentel, 1960; Libowitzky, 1999), этим группам можно поставить в соответствие три группы полос рамановского спектра в диапазонах 1700–2100, 2400–2900 и 3000–3600 cm^{-1} соответственно (рис. 3, табл. 5). Короткие расстояния в первых двух группах соответствуют очень прочным водородным связям, аналогичным тем, которые реализуются в гидратных

Рис. 4. Примеры локальных ситуаций в микрообласти N4. Указаны расстояния O \cdots O (Å) для водородных связей.

Fig. 4. Examples of local situations in the N4 microregion. The O \cdots O distances (Å) are indicated.



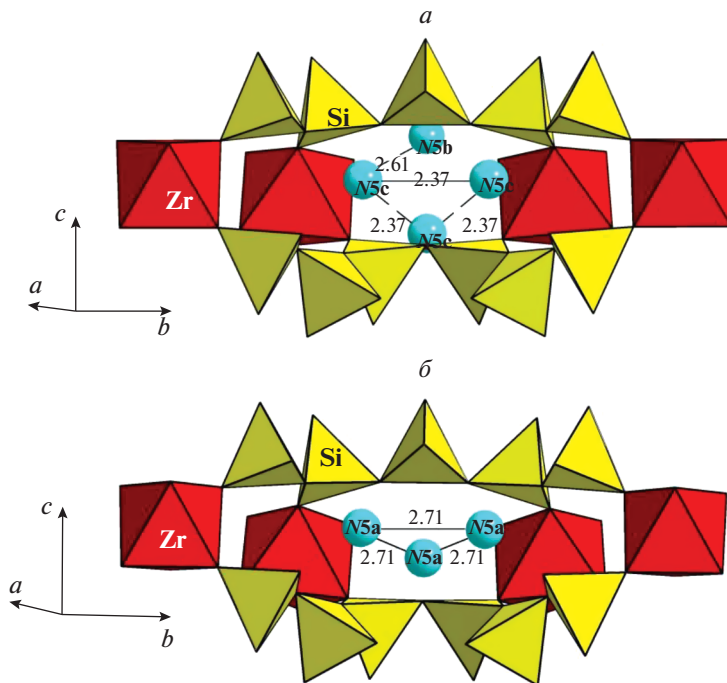


Рис. 5. Примеры локальных ситуаций в микрообласти $N5$. Указаны расстояния $O\cdots O$ (Å) для водородных связей.

Fig. 5. Examples of local situations in the $N5$ microregion. The $O\cdots O$ distances (Å) are indicated.

комплексах протона типа катионов Цунделя и Айгена (Chukanov et al., 2022). В К-аналоге аквалита подобные комплексы могут возникать в тех случаях, когда одна из сближенных позиций занята ионом оксония, а другая содержит ОН-группу или молекулу воды. С учётом этого факта можно предположить, что образование молекул воды в N -полостях связано с частичной диссоциацией катионов оксония на H_2O и H^+ , возможно, сопровождающейся протонированием свободных вершин тетраэдров колец Si_9O_{27} с образованием силанольных групп $Si-OH$.

Характерной особенностью “Н-эвдиалитов”, образовавшихся в результате природного ионного обмена значительной части натрия в исходном МГЭ на ионы оксония, является присутствие бария – элемента, в целом не характерного для состава первичных (высоконатриевых) МГЭ. Наиболее высокие содержания бария обнаруживаются в составе “Н-эвдиалитов” из ультраагпаитовых ассоциаций комплексов щелочно-ультраосновных пород с карбонатами – Ковдорского, Кондерского и Инаглинского (Расцветаева, Хомяков, 2002; Rozenberg et al., 2005; Расцветаева и др., 2012; Хомяков и др., 2007; Chukanov et al., 2022), что может быть связано с геохимическими особенностями среды, в которой происходил ионный обмен на этих объектах, в частности, с максимумом активности бария на гидротермальной стадии (Моисеев, Чуканов, 2006).

Как показали наши эксперименты (Чуканов и др., 2010, 2011а, 2020; Chukanov et al., 2012, 2021; Turchkova et al., 2012; Lykova et al., 2013), при ионном обмене натрийсодержащих силикатных минералов с низкоплотными микропористыми структурами Ba^{2+} и другие крупные двухзарядные катионы (Sr^{2+} , Pb^{2+}) легко замещают Na^+ в крупных

внекаркасных позициях. После предварительного выщелачивания из таких минералов натрия ионообменные процессы протекают с более высокими скоростями (Чуканов и др., 2011б). Аналогичные закономерности характерны для ионообменных процессов в природных условиях. Например, при гидротермальном преобразовании пневматолитовых ассоциаций, связанных с базальтами Айфеля (Германия) происходит выщелачивание части натрия из дельхайелита и минералов группы гюнтерблассита, а в ряде случаев имеет место вхождение в их структуры бария, мобилизованного в результате разложения ассоциирующих минералов группы лампрофиллита (Zubkova et al., 2016). Ярчайшим же примером можно считать природный ионный обмен в минералах группы пироклора, при котором сначала Na^+ , а затем Ca^{2+} выщелачиваются, заменяясь более крупными и/или высоковалентными катионами, в первую очередь Ba^{2+} и Sr^{2+} , а также K^+ , H_3O^+ , Pb^{2+} , U^{4+} , REE^{3+} ; характерно возникновение таким путем гидратированных форм этих минералов с существенным дефицитом крупных катионов металлов. Ионообменные процессы происходят в любых природных объектах, где минеральные ассоциации, содержащие оксиды группы пироклора, подвергаются воздействию низкотемпературных водных растворов. Наибольших масштабов он достигает в зонах гидротермального изменения и корях выветривания пироклорсодержащих карбонатитов, где гидратированные бариопироклор или стронциопироклор подчас становятся главными рудными минералами ниобия (Пеков, 2005; Christy et al., 2021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Андреанов В.И. AREN-85 – система кристаллографических программ РЕНТГЕН на ЭВМ NORД, СМ-4 и ЕС // Кристаллография. **1987**. Т. 32. № 1. С. 228–232.
- Моисеев М.М., Чуканов Н.В. Минералогия щелочных пегматитов и гидротермалитов Ковдорского массива // Новые данные о минералах. **2006**. Т. 41. С. 56–70.
- Пеков И.В. Генетическая минералогия и кристаллохимия редких элементов в высокощелочных постмагматических системах. Дис. ... докт. геол.-минер. наук, М., МГУ, **2005**. 652 с.
- Расцветаяева Р.К., Хомяков А.П. Особенности структуры Na,Fe-декатиионированного эвдиалита с симметрией $R\bar{3}$ // Кристаллография. **2002**. Т. 47. № 2. С. 267–271.
- Расцветаяева Р.К., Чуканов Н.В. Икранит: особенности состава и строения нового минерала группы эвдиалита // Кристаллография. **2003**. Т. 48. № 5. С. 775–778.
- Расцветаяева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М. Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, **2012**. 230 с.
- Расцветаяева Р.К., Викторова К.А., Аксенов С.М. Новые данные об изоморфизме в минералах группы эвдиалита. II. Уточнение структуры аквалита при 110 К // Кристаллография. **2018**. Т. 63. № 6. С. 884–889.
- Расцветаяева Р.К., Чуканов Н.В. Кристаллохимия минералов группы лабунцовита // Кристаллография. **2022**. Т. 67. № 4. (в печати).
- Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Расцветаяева Р.К. Аквалит $(\text{H}_2\text{O})_8(\text{Na},\text{K},\text{Sr})_5\text{Ca}_6\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{66}(\text{OH})_9\text{Cl}$ – новый минерал группы эвдиалита из щелочного массива Инагли, Саха-Якутия, Россия, и проблема оксония в гидратированных эвдиалитах // ЗРМО. **2007**. Т. 136. № 2. С. 39–55.
- Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаяева Р.К., Задов А.Е., Неделько В.В. Леммлейнит-Ва $\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ba}_{1+x}\text{Ti}(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O},\text{OH})_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – новый минерал группы лабунцовита // ЗВМО. **2001**. Т. 130. № 3. С. 36–43.
- Чуканов Н.В., Казаков А.И., Пеков И.В., Григорьева А.А. Кинетика катионного обмена аморфизованного терскита // Ж. физ. химии. **2010**. Т. 84. № 12. С. 2353–2358.
- Чуканов Н.В., Казаков А.И., Пеков И.В., Григорьева А.А. Кинетика катионного обмена на гетерокаркасных микропористых титано- и цирконосиликатах // Химическая физика. **2011а**. Т. 30. № 4. С. 50–55.
- Чуканов Н.В., Тарасов В.П., Казаков А.И., Червонная Н.А., Возчикова С.А., Пеков И.В. Кинетика и механизм выщелачивания натрия из А-терскита и его влияние на ионообменные свойства // Химическая физика. **2011б**. Т. 30. № 4. С. 56–61.
- Чуканов Н.В., Расцветаяева Р.К., Розенберг К.А., Аксенов С.М., Пеков И.В., Белоковский Д.И., Кристиансен Р., Ван К.В. Илюхинит $(\text{H}_2\text{O},\text{Na})_{14}\text{Ca}_6\text{Mn}_2\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{72}(\text{OH})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – новый минерал группы эвдиалита // ЗРМО. **2016**. Т. 145. № 2. С. 44–57.

Чуканов Н.В., Червоная Н.А., Кажева О.Н., Ермолаева В.Н., Варламов Д.А., Ван К.В. Ионно-обменные свойства гюнтерблассита и гмелинита – прототипов микропористых материалов для очистки вод // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 4. С. 591–599.
<https://doi.org/10.31857/S0044461820040143>

Crystal Chemical Features of Cation-Ordered Potassium Analogue of Aqualite from the Kovdor Massif (Kola Peninsula)

R. K. Rastsvetaeva^{a, *}, N. V. Chukanov^{b, **}, I. V. Pekov^{c, d}, and M. F. Vigasina^c

^aShubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre
 “Crystallography and Photonics” RAS, Moscow, 119333 Russia

^bInstitute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

^cFaculty of Geology, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

^dVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: rast@crys.ras.ru

**e-mail: chukanov@icp.ac.ru

The chemical composition, crystal structure and characteristics of the Raman spectrum of a highly hydrated aqualite-like mineral of the eudialyte group from the Kovdor massif (Kola peninsula, Russia), in which K^+ and H_3O^+ are the species-defining extra-framework cations, are studied. The simplified formula of the mineral is $(H_3O)_8Na_5K_2Zr_3Ca_6[Si_{24}O_{69}(OH)_3][Si_2]Mn(OH)_2Cl \cdot 2H_2O$. It is characterized by the space group $R\bar{3}$ and unit cell parameters $a = 14.184(1)$, $c = 30.797(1)$ Å, $V = 5366.27(1)$ Å³. A specific feature of this mineral, which distinguishes it from all other representatives of the eudialyte group, is a high degree of order in the distribution of large extra-framework cations (Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ln^{3+} and H_3O^+) over split sites of the crystal structure. In the studied mineral, some of hydronium ions form complexes with water molecules with extremely strong hydrogen bonds, similar to those that are realized in proton hydrate complexes such as Zundel and Eigen cations.

Keywords: eudialyte group, aqualite, Kovdor massif, crystal structure, Raman spectroscopy, hydronium

REFERENCES

- Andrianov V.I. AREN-85 – a system of crystallographical programs RENTGEN for EVM NORD, SM-4 and EC. *Crystallography*. 1987. Vol. 32. N 1. P. 228–232 (in Russian).
- Asthagiri D., Pratt L.R., Kress J.D. *Ab initio* molecular dynamics and quasichemical study of H^+ (aq). *Proc. National Acad. Sci. USA*. 2005. Vol. 102. P. 6704–6708.
- Christy A.G., Pekov I.V., Krivovichev S.V. The distinctive mineralogy of carbonatites. *Elements*. 2021. Vol. 17. N 5. P. 333–338.
- Chukanov N.V., Pekov I.V., Rastsvetaeva R.K., Zadov A.E., Nedelko V.V. Lemleinite-Ba, $Na_2K_2Ba_1 + xTi_4[Si_4O_{12}]_2(O,OH)_4 \cdot 5H_2O$, a new labuntsovite group mineral. *Zapiski VMO (Proc. Russ. Miner. Soc.)*. 2001. Vol. 130. N 3. P. 36–43 (in Russian).
- Chukanov N.V., Kazakov A.I., Pekov I.V., Grigor'eva A.A. The kinetics of cation exchange of amorphized terskite. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2010. Vol. 84. N 12. P. 2154–2159.
- Chukanov N.V., Kazakov A.I., Pekov I.V., Grigor'eva A.A. Kinetics of cation exchange on heteroframework microporous titano- and zirconosilicates. *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2011a. Vol. 5. P. 278–283.
- Chukanov N.V., Tarasov V.P., Kazakov A.I., Chervonnaya N.A., Vozchikova S.A., Pekov I.V. Kinetics and mechanism of the leaching of sodium from A-terските and its influence on ion-exchange properties. *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2011b. Vol. 5. P. 284–289.
- Chukanov N.V., Kazakov A.I., Nedelko V.V., Pekov I.V., Zubkova N.V., Ksenofontov D.A., Kabalov Yu.K., Pushcharovsky D. Yu. Kinetics and mechanisms of cation exchange and dehydration of microporous titanium and zirconium silicates. In: *Minerals as Advanced Materials II*. Berlin: Springer Verlag, 2012. P. 167–179.
- Chukanov N.V. Infrared spectra of mineral species: Extended library. Springer-Verlag GmbH, Dordrecht–Heidelberg–New York–London, 2014. 1716 p.
- Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Rozenberg K.A., Aksenov S.M., Pekov I.V., Belakovskiy D.I., Kristiansen R., Van K.V. Ilyukhinite, $(H_3O,Na)_{14}Ca_6Mn_2Zr_3Si_{26}O_{72}(OH)_2 \cdot 3H_2O$, a new mineral of the eu-

dialyte group. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2016**. Vol. 145. N 2. P. 44–57 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. **2017**. Vol. 59. N 7. P. 592–600).

Chukanov N.V., Chervonnaya N.A., Kazheva O.N., Ermolaeva V.N., Varlamov D.A., Van K.V. Ion exchange properties of günterblassite and gmelinite, prototypes of microporous materials for water purification. *Russ. J. Appl. Chem.* **2020**. Vol. 93. N 4. P. 595–602.

Chukanov N.V., Aksenov S.N., Pekov I.V., Chervonnaya N.A., Varlamov D.A., Ermolaeva V.N., Britvin S.N. Ion exchange properties of natural titanium silicate caryochroite $(\text{Na,Sr})_3\{(\text{Fe,Mg})^{2+}_{10}(\text{OH})_6[\text{TiO}(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{OH})_{0.5}]_2\} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ with a 1D system of parallel wide channels: Experimental study and theoretical analysis of the topochemical mechanisms. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2021**. Vol. 321. Article number 110776. PII: S1387-1811(20)30776-9.

Chukanov N.V., Vigasina M.F., Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M., Mikhailova J.A., Pekov I.V. The evidence of hydrated proton in eudialyte-group minerals based on Raman spectroscopy data. *J. Raman Spectrosc.* **2022**. P. 1–16.

Johnsen O., Grice J.D. The crystal chemistry of the eudialyte group. *Canad. Miner.* **1999**. Vol. 37. P. 865–891.

Khomyakov A.P., Nechelyustov G.N., Rastsvetaeva R.K. Aqualite $(\text{H}_2\text{O})_8(\text{Na,K,Sr})_5\text{Ca}_6\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{66}(\text{OH})_9\text{Cl}$, a new mineral of eudialyte-group from the alkaline Inagli massif, Saha-Yakutiya, Russia, and oxonium problem in hydrated eudialytes. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2007**. Vol. 136. N 2. P. 39–55 (in Russian).

Libowitzky E. Correlation of O–H stretching frequencies and O–H...O hydrogen bond lengths in minerals. *Monatshfte für Chemie*. **1999**. Vol. 130. P. 1047–1059.

Lykova I.S., Pekov I.V., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O., Varlamov D.A., Zolotarev A.A., Jr. Ion exchange in lomonosovite, murmanite and günterblassite: experimental data. *Abs. Int. Conf. "Minerals as Advanced Materials III"*, Kirovsk, June 23–30, **2013**. P. 11–12.

McClellan A.L., Pimentel G.C. Hydrogen bond. San Francisco: W.H. Freeman & Co Ltd, California Univ., **1960**. 475 p.

Moiseev M.M., Chukanov N.V. Mineralogy of alkaline pegmatites and hydrothermalites of the Kvdor massif. *New Data on Minerals*. **2006**. Vol. 41. P. 56–70.

Pekov I.V. Genetic Mineralogy and Crystal Chemistry of Rare Elements in High-Alkaline Postmagmatic Systems. D.Sc. thesis. Moscow: Moscow State University, **2005**. 652 p. (in Russian).

Rastsvetaeva R.K., Khomyakov A.P. Structural characteristics of Na,Fe-decationized eudialyte with the symmetry R3. *Crystallogr. Rep.* **2002**. Vol. 47. N 2. P. 232–236.

Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V. Ikranite: Composition and structure of a new mineral of the eudialyte group. *Crystallogr. Rep.* **2003**. Vol. 48. N 5. P. 717–720.

Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Aksenov S.M. Eudialyte-Group Minerals: Crystal Chemistry, Properties, and Genesis. Nizhny Novgorod: Nizhny Novgorod State Univ., **2012**. 230 p. (in Russian).

Rastsvetaeva R.K., Viktorova K.A., Aksenov S.M. New data on the isomorphism in eudialyte-group minerals. II. Refinement of the aqualite crystal structure at 110 K. *Crystallogr. Rep.* **2018**. Vol. 63. N 6. P. 891–896.

Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Pekov I.V., Schäfer Ch., Van K.V. New data on the isomorphism in eudialyte-group minerals. 1. Crystal chemistry of eudialyte-group members with Na incorporated into the framework as a marker of hyperalpaite conditions. *Minerals*. **2020**. Vol. 10. Paper N 587.

Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V. New data on the isomorphism in eudialyte-group minerals. 2. Crystal-chemical mechanisms of blocky isomorphism at the key sites (a review). *Minerals*. **2020**. Vol. 10. Paper N 720.

Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V. Crystal chemistry of eudialyte-group minerals. *Crystallography*. **2022**. Vol. 67. N 4. (in press) (in Russian).

Rozenberg K.A., Rastsvetaeva R.K., Khomyakov A.P. Decationized and hydrated eudialytes. Oxonium problem. *Eur. J. Miner.* **2005**. Vol. 17. P. 875–882.

Sobolewski A.L., Domcke W. Hydrated hydronium: a cluster moder or solvated electron? *Phys. Chem.* **2002**. Vol. 4. P. 4–10.

Turchkova A.G., Pekov I.V., Lykova I.S., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O. Delhayelite: ion leaching and ion exchange. In: *Minerals as Advanced Materials II*. Berlin: Springer Verlag, **2012**. P. 221–228.

Zubkova N.V., Chukanov N.V., Pekov I.V., Turchkova A.G., Lykova I.S., Schüller W., Ternes B., Pushcharovsky D. Yu. Crystal chemistry of a Ba-dominant analogue of hydrodelhayelite and natural ion-exchange transformations in double- and triple-layer phyllosilicates in post-volcanic systems of the Eifel region, Germany. *Miner. Petrol.* **2016**. Vol. 110. P. 885–893.