

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)

Институт Наук о Земле
Кафедра кристаллографии

Савельев Сергей Олегович

Кристаллохимия минералов группы маккельвинита

Магистерская диссертация
по направлению 020700 «Геология»

Научный руководитель:
Доктор геол.-мин. наук,
проф. А.Н. Зайцев

« ____ » _____ 2016

Заведующий кафедрой:
Доктор геол.-мин. наук,
проф. С.В. Кривовичев

« ____ » _____ 2016

Санкт-Петербург
2016

Содержание

Введение.....	3
1. Обзор литературных данных о минералах группы доннейита	
1.1 Литературные данные о доннейите.....	5
1.2 Литературные данные о маккельвиите.....	9
1.3 Литературные данные о эвальдите.....	13
2. Минералого-геохимическое исследование	
2.1 Характеристика пегматитов м-я Кукисвумчорр по литературным данным.....	21
2.2 Минералогическое исследование образцов.....	23
3. Кристаллохимический анализ минералов	
3.1 Описание структуры доннейита.....	34
3.2 Описание структуры эвальдита.....	44
4. Заключение.....	56
5. Список литературы.....	58

Введение

В последнее время все сильнее и сильнее растет потребность в редкоземельных элементах. Однако, добыча этих элементов зачастую ограничена определенными ассоциациями – карбонатитов и щелочных пород. Несмотря на то, что эти типы пород достаточно редки, они достаточно сильно значимы в научном и экономико-промышленном плане. Объединяя минералогические, геохимические, петрологические и изотопные исследования карбонатитов и щелочных пород можно получить ценную информацию - от их происхождения, до дифференциации карбонатно приносящих магм, и о процессах, происходящих в мантии.

Кольская щелочная провинция в этом плане представляет особый интерес. Она включает в себя двадцать два комплекса из различных ультраосновных и щелочных пород и активно изучалась в течении последних восьмидесяти пяти лет. Кольский полуостров вполне может одним их основных поставщиков редких элементов, в том числе редкоземельных, ниобия, тантала, циркония за счет развития добычи некоторых месторождений.

Карбонатиты гидротермальные породы Кольского полуострова содержат некоторые ключевые минералы, которые богаты РЗ элементами и редкими металлами. Это такие минералы, как группы пироклора, цирконита, бурбанкиита, карбоценраита. Эти минералы образуются в широком диапазоне температур и составов первичной магмы и флюида. Детальное изучение минеральных соединений и химического состава этих минералов может решить некоторые парагенетические проблемы карбонатитов, обеспечит четкую реконструкцию отношений между карбонатами фосфоритов и щелочных пород, а также обеспечить более глубокое понимание процессов преобразования пород

Одними из минералов, содержащими значимый спектр редких элементов, в частности иттрия и тяжелых редкоземельных элементов являются минералы группы доннейита. Данные минералы являются акцессорными в карбонатитах и сильно второстепенными в гидротермальных породах. В Хибинском щелочном массиве данные минералы недостаточно хорошо изучены, что послужило поводом для более подробного изучения их образцов.

Целью данной работы является уточнений минералогических и кристаллохимических особенностей структур минералов группы доннейита из имеющихся образцов пегматитов Кукисвумчоррского месторождения.

Основными задачами работ были приняты:

Проведение литературного анализа имеющихся данных по минералам группы доннейита, их составам, структуре, геологическое позиции. Особое внимание уделялось данным изучений минералов группы из Хибинского щелочного массива.

Проведение общего минералого-геохимического исследования образца пегматитов и кристаллов минералов группы

Исследование структур минералов группы по имеющимся образцам кристаллов и сопоставление с результатами минералого-геохимического анализа.

Исследованные образцы кристаллов и пегматита предоставлены одним из научных руководителей (д.г-м н. Зайцевым А. Н.)

Экспериментальная работа выполнена на оборудовании Ресурсного центра Рентгенодифракционных методов исследований СПбГУ (РЦ РДМИ СПбГУ) – рентгенофазовый анализ на приборе Rigaku Miniflex II, рентгеноструктурный анализ на приборе Bruker Smart Apex, и Ресурсного центра «Геомодель» СПбГУ – рентгеноспектральный анализ на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N.

Защищаемы положения

1. Проведен сбор и анализ имеющихся литературных данных по минералам группы доннейита. Были обобщены данные по минералам группы, в особенности для минералов Хибинского массива
2. Проведено минерало - геохимическое исследование имеющегося образца пегматитов и кристаллов группы доннейита. Получены новые данные морфологическом нарастании доннейита на эвальдит, а о неоднородности химического состава минералов внутри кристаллов, в частности вариации составов стронция, бария, иттрия и тяжелых элементов в доннейите и эвальдите. По результатам химического анализа, доннейит в исследуемых образцах позволяет называть доннейит-У.
3. Уточнена структура минералов доннейита и эвальдита. В ходе решения структур были описаны различия между структурами эвальдита и доннейита, в частности различия в параметрах элементарных ячеек минералов, различия в количестве пакетов в элементарной ячейке (три пакета в ячейке доннейита, два пакета в ячейке эвальдита), сложенных полиэдрами основных катионов. Подтверждены также литературные данные о разупорядоченности второй CO_3 группы в структурах обоих минералов.

1. Обзор литературных данных о минералах группы доннейита

1.1 Литературные данные о доннейите

Минерал доннейит (donnayit) - $(\text{Sr,Ba})(\text{Na,REE,Ca})(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ впервые обнаружен в миаролосных полостях и пустотах пегматитовых даек нефелиновых сиенитов в Mont Saint-Hilaire, Квебек, Канада (Chao e. a., 1978). Обычно образуется в ассоциации с такими минералами, как микроклин, анальцит, кальцит, а также с минералами группы хлоритов, амфиболов и др. Обычно образует синтаксические сростки с другими минералами своей группы – маккельвейтом и эвальдитом. Внешне представляет собой кристаллы небольшого размера (до 5мм) преимущественно таблитчатых, пластинчатых, бочкообразных, веретенообразных форм с неравномерной зернистостью. Как правило обладает бледно-желтым, желтоватым цветом, но встречается также бесцветные, белые, серые, коричневатые и даже коричневато-красные кристаллы (Chao e. a., 1978).

На месторождении кукисвумчорр в Хибинах минерал доннейит встречен в составе позднегидротермальных ассоциациях многих пегматитов. Он кристаллизуется преимущественно в полостях пегматитов, образуя парагенезис с бесщелочными и низкощелочными минералами – кальцитом, баритом, стронцианитом, апатитом, пирохлором, анкилитом и другими (Пеков, Подлесный, 2004). В Хибинах, в других местах кроме Кировского рудника кукисвумчоррского месторождения не установлен. Впервые обнаружен в 1980 и описан здесь А.П. Хомяковым в 1990 году. На кукисвумчоррском месторождении доннейит представлен тригональной модификацией (симметрия R3) с неупорядоченным распределением атомов Na, Ca и редкоземельных элементов в структуре, и триклинной модификацией (симметрия P1) в которой данные катионы частично упорядочены (Пеков, Подлесный, 2004). Обе модификации подходят под одну идеализированную формулу: $(\text{Sr,Ba})(\text{Na,REE,Ca})(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Хомяков, 1990). По некоторым данным, триклинная модификация на Кукисвумчорре распространена значительно шире тригональной (Пеков, Подлесный, 2004).



Рис 1. Кристаллы доннейита из кальцит-натролит-эгириин натролитовой жилы в ийолит-уртигах, г. Кукисвумчорр. (Минералы Хибинского массива, 1999)

В полостях кальцитовых и полевошпат-доломитовых прожилков встречается доннейит обеих модификаций в ассоциациях с кварцем, натролитом и анкеритом. Независимо от истинной симметрии они имеют тригональную (класс $3m$) внешнюю симметрию. Встречаются кристаллы тригональные представляющие собой сложно построенные образования, с нижней частью, слагающей основной объем кристалла, с гранями гексагональной призмы (110) и пяти пирамид (11-1), (11-2), (11-3), (11-4), (11-5) и верхней частью, образованной гранями тригональной пирамиды (105), дитригональной пирамиды (112), гексагональной призмы (110) и моноэдра (001). Верхняя и нижняя часть различаются по цвету (верхняя имеет желтовато-белые оттенки, нижняя – ярко-желтые), между ними проходит четко различимая поверхность раздела (001) что позволяет предположить эпитаксию тригонального доннейита на грани (001) возможно существовавшей гексогональной модификации, претерпевшей полиморфный переход в гексагональный доннейит (Хомяков, 1990). Кристаллы триклинного доннейита, как уже говорилось выше, также имеют тригональную внешнюю симметрию, что позволяет сделать предположении о параморфозе этих модификаций, и образованы гранями моноэдра (001), дитригональной пирамиды (4.1.24), гексагональной призмы (110) и гексагональной пирамиды (111), (112), (113), и (11-9). (Хомяков, 1990, Чинь Тхи и др. 1992).

Также доннейит часто образует сростки с бариевыми членами семейства – эвальдитом и маккельвиитом. Доннейит в них представлен скелетными кристаллами, заключенными внутри индивидов маккельвиита или эвальдита (Яконвенчук, 1995). Также встречаются эпитаксические сростки другого типа: на вытянутых пирамидальных кристаллах маккельвиита нарастают толстоблитчатые моноэдрические –пирамидальные

кристаллы доннейита. Такие сростания преимущественно обладают грибовидной формой и размерами около 5 мм. (Пеков, 1997).

Кристаллы доннейита наиболее часто имеют псевдогексагональные или псевдотригональные формы, но также нередко встречаются изометричные вседотетраэдрические кристаллы, при этом хорошо ограненные идеально образованные кристаллы редки, гораздо чаще встречаются несовершенные, плохо ограненные, искривлённые, расщепленные, блочно-мозаичные кристаллы. На ребрах кристаллов достаточно часто нарастают небольшие уплощенные кристаллы доннейита второй генерации (Пеков, Подлесный, 2004).

Наиболее значимые скопления и качественные кристаллы доннейита встречаются в пегматитовых телах «Доннейит-маккельвиитовое» и «Илеритовое». В них доннейит чаще всего нарастает вместе с кальцитом и баритом на натролите и образует псевдотетраэдрические грубые кристаллы размером до 5 мм желтого цвета, местами образуя щетки до 1.5-2 см. в поперечнике (Пеков, Подлесный, 2004).

Химический состав доннейита Кукисвумчорра характеризуется значительными вариациями соотношений лантаноидов, Na, Ca, Y, лантаноидов и колебаниями отношения Sr/Ba (таблица 1). Иттрий обычно является доминирующим редкоземельным элементом в редкоземельном спектре, также присутствуют существенные количества тяжелых редкоземельных элементов, в частности Gd, Dy, Er. Среди лантаноидов часто преобладающим элементом является лантан (Пеков, Подлесный, 2004).

Таблица 1. Химический состав (мас.%) доннейита и его формульный коэффициенты. 1-5 –доннейит кукисвумчоррского месторождения (1-Яковенчук и др. 1999, 2,3- Пеков, 1998, 4-5-Пеков, Подлесный, 2004, 6-Chao et. all, 1978). (Пеков, Подлесный, 2004, Chao et. all, 1978)

	1	2	3	4	5	6
SrO	3.33	2.83	10.84	1.20	7.66	10.04
BaO	64.45	62.96	55.82	67.46	62.95	54.25
Na ₂ O	5.14	6.46	5.69	8.39	3.34	4.85
CaO	8.32	7.79	8.99	11.39	7.66	7.87
Y ₂ O ₃	0.00	0.00	11.26	7.15	9.61	10.88
La ₂ O ₃	3.41	1.53	1.29	0.07	0.42	1.30
Ce ₂ O ₃	10.36	3.69	2.23	0.00	1.25	3.53
Pr ₂ O ₃	1.89	1.78	0.00	0.00	0.00	0.00
Nd ₂ O ₃	2.55	9.60	0.26	0.00	2.37	0.95
Sm ₂ O ₃	0.55	3.37	0.00	0.04	1.67	0.50
Eu ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.38
Gd ₂ O ₃	0.00	0.00	0.47	0.97	1.25	0.92
Dy ₂ O ₃	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.18
Ho ₂ O ₃	0.00	0.00	1.19	0.75	0.84	1.96
Er ₂ O ₃	0.00	0.00	0.44	0.18	0.00	0.58
Yb ₂ O ₃	0.00	0.00	0.81	1.23	0.70	1.29
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	99.89
Формульные коэффициенты катионов. Рассчитаны на 2 катиона.						
SrO	0.19	0.29	0.04	0.07	0.34	0.39
BaO	0.73	0.71	0.92	0.91	0.68	0.87
Na ₂ O	0.50	0.40	0.44	0.43	0.40	0.00
CaO	0.26	0.32	0.25	0.31	0.30	0.34
Y ₂ O ₃	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
La ₂ O ₃	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06
Ce ₂ O ₃	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
Pr ₂ O ₃	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14
Nd ₂ O ₃	0.04	0.01	0.01	0.00	0.01	0.09
Sm ₂ O ₃	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02
Eu ₂ O ₃	0.02	0.02	0.02	0.00	0.04	0.04
Gd ₂ O ₃	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Dy ₂ O ₃	0.00	0.02	0.02	0.00	0.03	0.00
Ho ₂ O ₃	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
Er ₂ O ₃	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00
Yb ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.26	0.32	0.25	0.31	0.30	0.34

1.2 Литературные данные о маккельвиите

Бариевый член семейства Маккельвиит (mckelveyite) - $(Ba,Sr)(Na,REE,Ca)(CO_3)_2 \cdot H_2O$ был впервые обнаружен в отложениях содовых озер формации Грин-Ривер, Вайоминг, США. Первоначально минерал был описан как тригональный с типовой формулой $Na_{1.9}Ba_{4.0}Ca_{1.1}Sr_{0.2}REE_{1.5}(CO_3)_9 \cdot 5H_2O$ (Milton e. a., 1965). Маккельвиит образует синтаксические сростания как со стронциевым доннейитом, так и с аналогичным по химическому составу, но гексагональным членом семейства эвальдитом. В более поздних исследованиях была уточнена сингония до триклинной с пространственной группой $P1$ и было предложено рассматривать маккельвиит в качестве структурного аналога доннейита (Chao e. a., 1978). В недавнее время обнаружен также моноклинный политип маккельвиита-(Y)-2M, найденный в гидротермальных пегматитовых жилах талькового карьера Кава Фаби (северная Италия), образующийся в ассоциации с анатазом, буркитом, кварцем, доломитом, магнезитом, ильменитом, пиритом, рутилом, а также достаточно редкими реддидеитом и линдслейитом. С момента этой находки триклинную модификацию маккельвиита следует называть маккельвиит-(Y)-1A (Demartin, 2008).

По морфологии маккельвиит внешне не отличим от своего стронциевого аналога – доннейита, он неотличим от него внешне, а кроме того между ними существует полный изоморфный ряд с замещением Ba – Sr, нередко они образуют смешанные кристаллы и параллельные сростки (Пеков, Подлесный, 2004).

В Хибинском щелочном массиве маккельвиит уступает по распространённости своему стронциевому аналогу доннейиту (Пеков, Подлесный, 2004). Он наиболее часто встречается в гидротермальных жилах уртитов месторождения Кукисвумчорр и карбонатно–цеолитовых пород Карбонатитового штока. На месторождение Кукисвумчорр, он кристаллизуется в полостях эгирин-микролин-натролит-кальцитовой жиле в ассоциации с вингоградовитом, катаплеитом, эпидидимитом, флюоритом, эвальдитом, сфалеритом, галенитом и пиритом, образуя зеленовато-серые псевдогексагональные кристаллы, кремовые секториальные тройники, а также образует синтаксические сростки с эвальдитом (Минералы Хибинского массива, 1999). В кальцит-натролит-микроклиновой жиле в ийолит-уртитах (также г. Кукисвумчорр) маккельвиит образует псевдотетраэдрические веретенообразные кристаллы до 2 см в

длину жёлтого цвета, нарастающие на кристаллы кальцита и натролита в ассоциации с баритом и доннейитом –(Y) (рис. 2) (Минералы Хибинского массива, 1999).



Рис. 2. Кристаллы маккельвиита на натролите. (Минералы Хибинского массива, 1999)

Состав маккельвиита из Хибинского массива близок к составу образца из Грин-Ривер (таблица 2). Установлено существенное увеличение содержания стронция в краевой части кристалла вплоть до преобладания стронция над барием в формульном соотношении, т. е. наблюдается переход маккельвиита в доннейит по периферии кристалла. Образцы маккельвиита из массивов Салланлатви и Вуориярви отличаются от Хибинских значительно более высоким содержанием стронция при его равномерном распределении. Главной же особенностью маккельвиита из Вуориярви является наличие двух его разновидностей – ранней с более иттриевым составом и поздней с неодимово-цериево-лантановым составом редкоземельных элементов. Отмечается, что минералы иттрия не характерны для массивов щелочно-ультраосновных пород и карбонатитов. (Волошин и др., 1990). Также важной особенностью маккельвиита из Вуориярви является наличие минеральной фазы, в составе которой отсутствует один из главных элементов минерала — натрий, но сохраняющий в то же время кристаллическую структуру и физические свойства обычного маккельвиита (таблица 2). Эта особенность свидетельствует об отсутствии самостоятельной позиции натрия в структуре минерала, вопреки Чао (Chao e. a., 1978), равно как по данным решения структуры такая позиция не выделена для натрия и в структурной формуле доннейита (Чинь Тхи Ле Тхы, 1984; Хомяков и др. , 1987). Также, об изоструктурности доннейита и маккельвиита говорит не только близость химических составов и наличие описанных выше переходов доннейит-маккельвиит, но и подобие ИК-спектров (рис. 3). (Волошин и др, 1990).

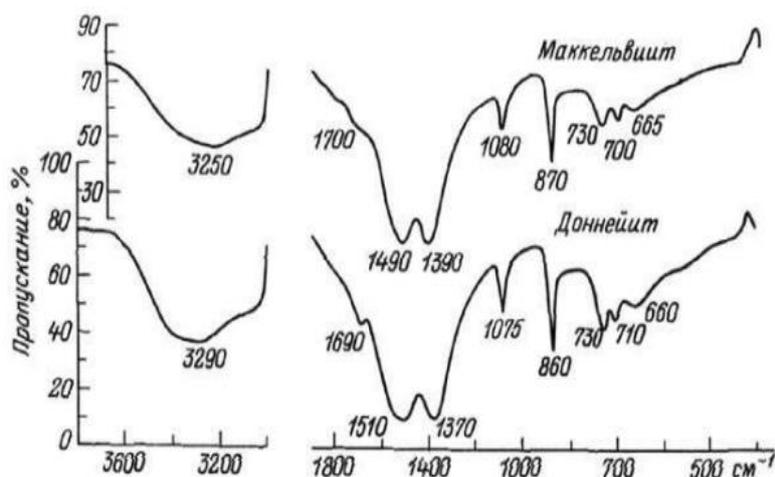


Рис. 3. ИК-спектры маккельвейта и доннейита (Волошин и др., 1990)

Остается также открытым вопрос о содержании молекулярной воды в минерале, связанный с расхождениями по пересчетам анализов с микрозонда (таблица 2) дающих содержание 9-20 масс.%, что соответствует содержанию от 1.62 до 5 молекул воды, и данных термического анализа для Хибинского образца показывающих 6.3%, что соответствует одной молекуле воды, что позволяет предположить, что только часть воды имеет жесткую структурную позицию и наряду с ней присутствует вода цеолитного типа (Волошин и др., 1990).

Учитывая данные различных исследований, результаты решения кристаллической структуры доннейита, типовую формулу маккельвейта можно привести к виду $(\text{Ba}, \text{Sr})(\text{Na}, \text{Ca}, \text{REE})(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Волошин и др., 1990).

Условия образования маккельвейта являются схожими для всех щелочных массивов Кольского полуострова (Хибинского щелочного массива, массивов Салланлатви и Вуориярви). Предполагается, что кристаллизация его происходила на позднем этапе из низкотемпературных щелочных гидротермальных растворов. Позже маккельвейта в карбонатитовой ассоциации образовывались только пирит, доннейит, фатерит и самый поздний кальцит. Также предполагается что маккельвейт неустойчив в приповерхностных условиях, так как практически все его находки сделаны в подземных выработках на значительном удалении от дневной поверхности и вне тектонических зон с повышенной проницаемостью (Волошин и др., 1990).

Таблица 2. Химический состав (масс. %) и формульный коэффициенты маккельвиита. 1,2,6- массив Вуориярви, 3 – Грин Ривер, 4- Хибинский массив, 5 –Салланлатви. (Волошин и др., 1990)

	1	2	3	4	5	6
BaO	33.42	34.11	40.60	41.55	30.81	29.86
SrO	5.91	9.45	1.70	2.17	10.22	8.99
Na ₂ O	4.60	3.83	3.90	3.92	3.60	0.00
CaO	4.34	5.62	4.00	5.17	4.86	4.20
Y ₂ O ₃	0.00	6.70	7.70	8.65	6.02	0.00
La ₂ O ₃	3.31	0.00	0.09	0.00	0.06	1.08
Ce ₂ O ₃	3.83	0.00	0.16	0.00	0.19	2.02
Pr ₂ O ₃	0.78	0.00	0.05	0.00	0.00	0.83
Nd ₂ O ₃	5.13	0.00	0.26	0.00	0.00	5.14
Sm ₂ O ₃	1.96	0.57	0.34	0.00	0.34	3.60
Eu ₂ O ₃	0.54	0.36	0.19	0.00	0.47	0.87
Gd ₂ O ₃	0.96	0.92	1.18	0.00	2.04	1.59
Tb ₂ O ₃	0.00	0.13	0.38	0.00	0.00	0.00
Ds ₂ O ₃	0.00	1.36	1.00	0.05	1.75	0.14
Ho ₂ O ₃	0.00	0.42	0.28	0.00	0.40	0.00
Er ₂ O ₃	0.00	0.74	0.95	0.59	0.44	0.00
Tm ₂ O ₃	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00
Yb ₂ O ₃	0.00	0.23	0.61	0.67	0.04	0.00
CO ₂	25.27	26.55	25.70	25.19	25.18	21.60
H ₂ O	9.95	9.01	6.10	12.04	13.58	20.08
Сумма	100.00	100.00	100.19	100.00	100.00	100.00
Формульные коэффициенты. Рассчитано на сумму катионов равной двум						
BaO	0.73	0.71	0.92	0.91	0.68	0.87
SrO	0.19	0.29	0.04	0.07	0.34	0.39
Na ₂ O	0.50	0.40	0.44	0.43	0.40	0.00
CaO	0.26	0.32	0.25	0.31	0.30	0.34
Y ₂ O ₃	0.00	0.19	0.24	0.26	0.18	0.00
La ₂ O ₃	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
Ce ₂ O ₃	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06
Pr ₂ O ₃	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
Nd ₂ O ₃	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14
Sm ₂ O ₃	0.04	0.01	0.01	0.00	0.01	0.09
Eu ₂ O ₃	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02
Gd ₂ O ₃	0.02	0.02	0.02	0.00	0.04	0.04
Tb ₂ O ₃	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Ds ₂ O ₃	0.00	0.02	0.02	0.00	0.03	0.00
Ho ₂ O ₃	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
Er ₂ O ₃	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00
Tm ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Yb ₂ O ₃	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
CO ₂	1.92	1.94	2.04	1.93	1.95	2.20
H ₂ O	3.68	3.22	2.36	4.50	5.12	10.00

1.3 Литературные данные о эвальдите

Эвальдит – (Ewaldite) – $(\text{Ba,Sr})(\text{Na,Ca,REE})(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – также, как и другие члены группы – доннейит и маккельвиит, впервые был обнаружен в образцах из отложений содовых озер в локации Грин Ривер, Вайоминг, США (Donnay, Donnay, 1971). Впервые был выделен из поликристаллических сростков со своим тригональным аналогом маккельвиитом. В результате проведения химического и структурного анализа была установлена принятая и в настоящее время химическая формула минерала. Возникновения эвальдита интерпретировалось как образование псевдоморфоз по маккельвииту в результате упорядочивания его неустойчивой структуры (Donnay, Donnay, 1971). Позже эвальдит был обнаружен в виде аналогичных поликристаллических сростков с доннейитом и маккельвиитом (Рис. 4), образовавшихся в пустотах нефелиновых сиенитов в щелочном комплексе Сент-Илер, Квебек, Канада (Chao e. a., 1978).



Рис. 4. Эвальдит из Монт Сент-Илер, Квебек, Канада. Фото с ресурса: <http://www.mindat.org/>.

В России эвальдит впервые был найден в пустотах пегматитовых жил Хибинского щелочного массива. Исследования химического состава показало соответствие с формулой, полученной при исследовании эвальдита из Грин Ривер. (Волошин и др., 1992)

В карбонатитах массивов щелочно-ультраосновной формации (массив Вуориярви) эвальдит описан как типичный акцессорный минерал поздних кальцит-доломитовых

карбонатитов. Образование в таких массивах связано с гидротермальной стадией преобразования поздних карбонатитов, в процессе которой в породообразующих карботитах возникали полости растворения, в полостях которой в переотложенной форме и кристаллизовался эвальдит. Также в ходе этих процессов происходило разложение первичных минералов, в частности бурбанкеита, в продуктах разложения которого также изредка встречается эвальдит (Волошин и др., 1992). В подобных карбонатитах эвальдит встречается в ассоциации с кальцитом, фатеритом, витеритом, стронцианитом, доломитом, бурбанкитом, брукитом, кварцем, микроклином, эгирином, минералами группы хлорита, пиритом, марказитом, сфалеритом, галенитом и др. В редких случаях эвальдит в данных ассоциациях встречается с доннейитом и маккельвиитом, но не в виде сростков, а в виде отдельных кристаллов, причем всегда эвальдит образовался первым, маккельвейт – вторым и последним образовывался доннейит (Суботин и др., 1990).

В Хибинском щелочном массиве эвальдит обнаружен в пустотах растворения пегматитовой жилы (пегматитовое тело доннейит-маккельвиитовое, месторождение Кукисвумчорр) эгирин-полевошпат-натролитового состава, секущей толщю мельтейгитуртитов. По условия образования и минеральной ассоциации он полностью совпадает с доннейитом и маккельвейтом из того же тела. В данной ассоциации эвальдит кристаллизуется последним. Также здесь обнаруживают синтаксические сростания эвальдита с маккельвиитом и доннейитом, подобные сростаниям из Грин Ривер и Сент-Илер (Donnay, Donnay, 1971 ; Chao e. a., 1978).

Большинство находок маккельвиита эвальдит представлен хорошо образованными кристаллами. Случаи нахождения эвальдита в виде тонкозернистого агрегата единичны, и даже в этом случае наряду с тонкозернистыми агрегатами присутствуют кристаллы эвальдита (Волошин и др, 1992). Размер кристаллов обычно колеблется от долей миллиметра до половины сантиметра. Для кристаллов из карбонатитов наиболее характерен облик в виде гексагональных дисковидных кристаллов усеченных плохо развитыми гранями пинакоида, либо ступенчатые сростки дисковидных кристаллов (рис. 5). Для Хибинских образцов из каверн пегматитов типичными являются кристаллы гексагонально-пирамидального облика (рис. 6) (Волошин и др, 1990; Пеков, Подлесный, 2004)



Рис. 5. Дисквидный кристалл эвальдита из Вуориярви. Фото в РЭМ. Увеличение $\times 200$. (Волошин и др., 1992)

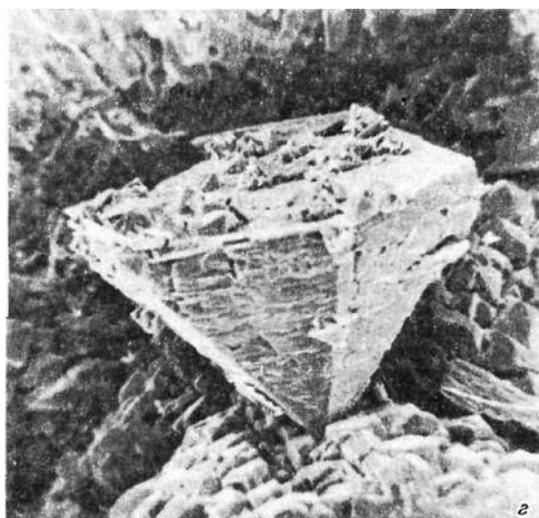


Рис. 6. Пирамидальный кристалл эвальдита из Хибинского массива. Фото в РЭМ, увеличение 450. (Волошин и др., 1992)

Эвальдит преимущественно обладает зеленым, коричневым, серым или белым цветом с коричневатыми оттенками. Достаточно редко встречаются прозрачные кристаллы эвальдита. На месторождении Кукисвумчорр встречается также Nd-эвальдит, дающий снежно-белые пирамидальные кристаллы, нарастающий на эгирин, микроклин, натролит и ассоциирующие с кухаренкоитом, кальцитом, анкилитом, виноградовитом (Пеков, 1998). Также в полостях другого пегматита были найдены наиболее крупные выделения кристаллов эвальдита размером 8x8 мм, образующие сростки на эгирине, натролите и микроклине (Пеков, Подлесный 2004).

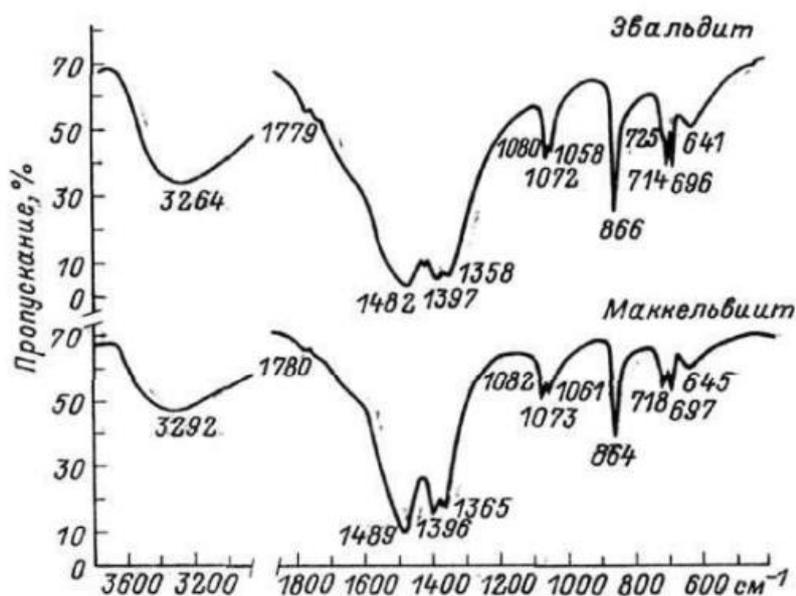


Рис. 7. ИК-спектры Эвальдита и маккельвиита.
(Волошин и др., 1992)

Химический состав эвальдита практически идентичен составу маккельвиита. Для обоих минералов характерны одни и те же основные особенности: соотношение $(\text{Ba}+\text{Sr}):(\text{Ca} + \text{Na} + \text{REE} + \text{Y}) : \text{CO}_2 = 1 : 1 : 2$; наличие двух разновидностей обоих минералов с селективно цериевым и иттриевым составами редкоземельных элементов а также переменное количество H_2O (таблица 3). Стоит отметить, что ранние анализы эвальдита по данным авторов не содержат H_2O (таблица 3), однако прямых определений H_2O авторы не проводили. Содержание H_2O в эвальдите из Хибин, по данным термического анализа, не менее 6.5 масс. %. (Волошин и др., 1992). Несоответствие между расчетными и аналитическими данными объясняется, по-видимому, как и в случае с маккельвиитом, тем, что лишь одна молекула воды имеет относительно жесткую позицию в структуре минерала. Остальная вода присутствует в цеолитной форме. Из других особенностей химического состава отметим наличие цериевой и неодимовой (таблица 4) разновидностей эвальдита и отсутствие иттриевой разновидности в Вуориярви, а также отсутствие каких-либо разновидностей эвальдита, кроме иттриевой в Хибинах (Волошин и др., 1992).

Таблица 3. Химический состав эвальдита (мас. %), 1,2 – массив Вуоярjärvi, 3,5-Хибинский массив, 4- Грин Ривер. (Волошин и др., 1992).

	1	2	3	4	5
Na ₂ O	3.30	4.22	3.53	5.60	2.40
CaO	5.34	5.09	5.57	7.60	5.50
SrO	2.14	1.85	6.72	0.80	5.50
BaO	41.37	41.14	34.60	45.00	45.20
Y ₂ O ₃	0.00	0.00	6.98	4.77	6.90
La ₂ O ₃	2.19	1.00	0.80	0.05	0.30
Ce ₂ O ₃	6.65	2.41	1.38	0.00	0.90
Pr ₂ O ₃	1.21	1.16	0.00	0.00	0.00
Nd ₂ O ₃	1.64	6.27	0.16	0.00	1.70
Sm ₂ O ₃	0.35	2.20	0.00	0.03	1.20
Eu ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00
Gd ₂ O ₃	0.00	0.00	0.29	0.65	0.90
Tb ₂ O ₃	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00
Ds ₂ O ₃	0.00	0.00	0.74	0.50	0.60
Ho ₂ O ₃	0.00	0.00	0.27	0.12	0.00
Er ₂ O ₃	0.00	0.00	0.50	0.82	0.50
Tm ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Yb ₂ O ₃	0.00	0.00	0.36	0.65	0.20
Lu ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00
CO ₂	24.09	24.72	25.46	27.90	27.30
H ₂ O	11.82	9.94	12.55	0.00	0.00
	100.00	100.00	100.00	104.20	99.10

Таблица 4. Химический состав (масс. %) и формульные коэффициенты катионов эвальдита (Волошин и др., 1992)

	1	2	3	4	5	6
BaO	64.45	62.96	55.82	67.46	62.95	54.25
SrO	3.33	2.83	10.84	1.20	7.66	10.04
CaO	8.32	7.79	8.99	11.39	7.66	7.87
Na ₂ O	5.14	6.46	5.69	8.39	3.34	4.85
Y ₂ O ₃	0.00	0.00	11.26	7.15	9.61	10.88
La ₂ O ₃	3.41	1.53	1.29	0.07	0.42	1.30
Ce ₂ O ₃	10.36	3.69	2.23	0.00	1.25	3.53
Pr ₂ O ₃	1.89	1.78	0.00	0.00	0.00	0.00
Nd ₂ O ₃	2.55	9.60	0.26	0.00	2.37	0.95
Sm ₂ O ₃	0.55	3.37	0.00	0.04	1.67	0.50
Eu ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.38
Gd ₂ O ₃	0.00	0.00	0.47	0.97	1.25	0.92
Dy ₂ O ₃	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.18
Ho ₂ O ₃	0.00	0.00	1.19	0.75	0.84	1.96
Er ₂ O ₃	0.00	0.00	0.44	0.18	0.00	0.58
Yb ₂ O ₃	0.00	0.00	0.81	1.23	0.70	1.29
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	99.89
Формульные коэффициенты катионов. Рассчитаны на 2 катиона.						
BaO	0.73	0.71	0.92	0.91	0.68	0.87
SrO	0.19	0.29	0.04	0.07	0.34	0.39
CaO	0.26	0.32	0.25	0.31	0.30	0.34
Na ₂ O	0.50	0.40	0.44	0.43	0.40	0.00
Y ₂ O ₃	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
La ₂ O ₃	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06
Ce ₂ O ₃	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
Pr ₂ O ₃	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14
Nd ₂ O ₃	0.04	0.01	0.01	0.00	0.01	0.09
Sm ₂ O ₃	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02
Eu ₂ O ₃	0.02	0.02	0.02	0.00	0.04	0.04
Gd ₂ O ₃	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Dy ₂ O ₃	0.00	0.02	0.02	0.00	0.03	0.00
Ho ₂ O ₃	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
Er ₂ O ₃	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00
Yb ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Структурной характеристикой минералов группы доннейита является переслаивание полиэдров Ba-Sr (Sr-Ba для доннейита) и полиэдров Na-Ca-REE, которые связаны по вершинам треугольниками CO_3OH – группа четкой позиции в структуре не имеет, и вопрос с ее положением, а также с характером ее нахождения в минералах является открытым (Волошин и др., 1992).

Также особенностью структуры группы является упорядоченное положение только одной из двух CO_3 групп. Однако, это явление свойственно для достаточно большого количества гидрокарбонатов (Волошин и др., 1992).

Доннейит кристаллизуется в тригональной и триклинной сингониях. Маккельвиит кристаллизуется в триклинной сингонии, но кроме этого, последние исследования говорят о существовании моноклинного политипа маккельвиита - $\text{mckelveyite-(Y)-2m}$ (Demartin, 2008). Эвальдит, идентичный по составу с маккельвиитом, кристаллизуется в гексагональной сингонии. Общее сравнение данных элементарной ячейки группы доннейита представлены в таблице 5.

Таблица 5. Сравнение элементарных ячеек минералов группы доннейита и их поли типов (Demartin, 2008).

	Доннейит-(Y)-1A Триклинная ячейка триклин. <i>R</i>	Доннейит-(Y)-3R Ромбоэдрич. ячейка тригонал. <i>R3m</i>	Маккельвиит-(Y)-1A Тригональная ячейка триклин. <i>P31m</i>	Маккельвиит-(Y)-2M Тригональная ячейка моноклин. <i>R</i>	Эвальдит гексагон. ячейка гексагон. <i>P63mc</i>
Формулы	NaSr ₃ CaY (CO ₃) ₂ *3H ₂ O	NaSr ₃ CaY (CO ₃) ₂ *3H ₂ O	NaBa ₃ (Ca,U) Y (CO ₃) ₂ *3H ₂ O	NaBa ₃ CaY (CO ₃) ₂ *3H ₂ O	Ba ₃ (Ca,Y, Na) (CO ₃) ₂ *3H ₂ O
<i>a</i> (Å)	8.987	5.211	9.16(1)	9.1351(4)	5.284-5.320
<i>c</i> (Å)	18.242	18.357	19.13(2)	38.1316(18)	12.78-12.84
<i>c</i> (Å ⁻¹)	0.0548	0.0545	0.0523	0.0262	0.0782-0.0779
Расстояние %	18.242/3=6.089	18.357/3=6.119	19.13/3=6.377	38.1316/6=6.355	<i>c</i> /2=6.39-6.42
V (Å ³)	1275.9	431.7	1390(3)	2775.8(2)	309.0-314.7
Z	3	3	3	6	2

2. Минералого-геохимическое исследование

2.1 Характеристика пегматитов месторождения Кукисвумчорр по литературным данным

Месторождение Кукисвумчорр находится на Кольском полуострове и принадлежит Хибинскому щелочному массиву и разрабатывается Кировским рудником с 1929 года. Подземными выработками и карьерами Кировского рудника вскрыты сотни тел пегматитов с самой богатой минерализацией: так, на Кировском руднике известно более 212 минеральных видов, 19 из которых открыты здесь впервые. Такая богатая минерализация обусловлена высокой гидротермальной активностью на месторождении, связанной с близким расположением тектонической зоны крупного Кукисвумчоррского разлома. В результате в пегматитах кукисвумчоррского месторождения образовалось большое количество крупных полостей, в которых были оптимальные условия для образования хороших кристаллов целого ряда минералов (Пеков, Подлесный, 2004).

Выработками Кировского рудника на месторождении вскрыто одно из крупнейших пегматитово-гидротермальное поле в Хибинском массиве, объединяющее несколько сотен пегматитовых тел. В этом поле встречается большинство открытых на месторождении минералов. Большинство пегматитов месторождения Кукисвумчорр залегают в окружающих апатитовое тело мельтейгит-уртитов, рихорритах и нефелиновых сиенитах. Внутри самой залежи пегматитов достаточно мало. Протяженность тел колеблется от десятков сантиметров до первых сотен метров (Пеков, Подлесный, 2004).

Исследованные нами образцы пегматитов и минералов принадлежат пегматитовому телу «Доннейит-маккельвиитовое». Оно названо так по самым богатым скоплениям маккельвиита и доннейита в Хибинском массиве. Представляет собой симметрично-зональную жилу приблизительной протяженностью 13 метров и мощностью от первых сантиметров до 2.5 метров в раздувах. В зальбанды раздувов сложены блоками микроклина, эгирина, эвдиалита, титанита и лампрофиллита. В ядрах раздувов находятся многочисленные полости с кристаллами микроклина и псевдоморфозами натролита по содалиту. На стенках полостей в виде щеток кристаллизуются барит, кальцит и минералы группы доннейита. В промежуточной

зоне пегматита встречаются кавернозные участки, заполненные рыхлыми скоплениями гидросиликатов и гидроксидов железа, обломками полевого шпата, эгирина, содалита, пирита и других. Каверны свободные от обломочного материала схожи с основными полостями и вмещают кристаллы маккельвиита, доннейита и кальцита (Пеков, Подлесный, 2004).

2.2 Минералогическое исследование образцов

Непосредственно исследуемый нами образец пегматита представляет из себя мелкозернистый массивный агрегат серовато - светло-коричневых цветов размером 6х6х5 см. с открытой полостью, в которой разрастаются щетки игольчатых и короткостолбчатых кристаллов минералов группы доннейита и кальцита (рис. 7а и 7б).

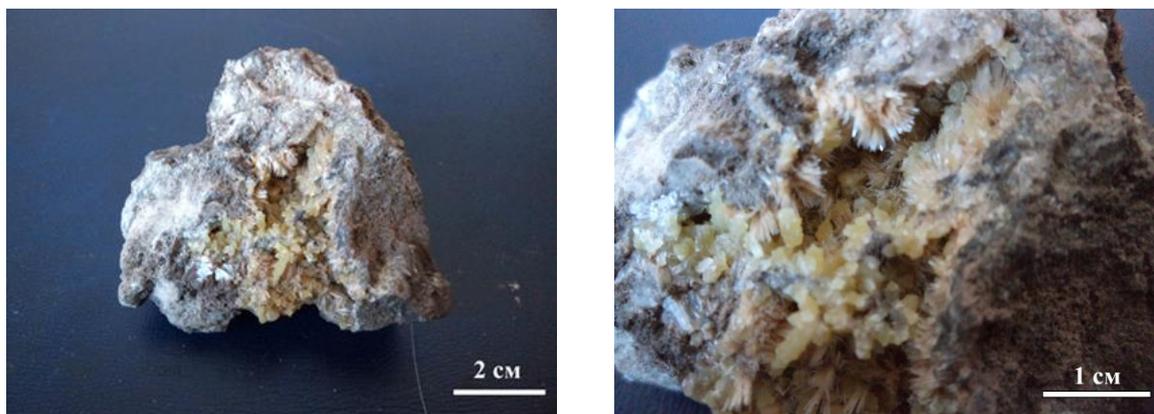


Рис. 7а и 7б. Фотография образца и полости с кристаллами

Основная масса образца состоит из силикатно – карбонатной части, представленной натролитом, кальцитом, апатитом и фторапатитом. Минеральный состав основной массы установлен по данным рентгенофазового анализа. Натролит в небольшом количестве находится в основной массе, а также образует небольшие прослойки переходной части от силикатной части к кавернозной карбонатной, основные диагностические пики d (int): 5.88 (100), 4.35 (22), 4.14 (28), 2.90 (11), 2.86 (56), 2.42 (9) (таблица 6). Апатит и фторапатит составляют основную силикатную массу. Основные диагностические пики апатит d (int): 3.43 (25), 2.80 (100), 2.25 (17), 1.94 (10), 1.84 (14), 1.80 (15), 1.72 (31). 1.63 (31) (таблица 7). Основные диагностические пики фторапатита d (int): 2.78 (22), 2.71 (33), 2.52 (15), 2.25 (16), 1.94 (12), 1.84 (13), 1.80 (10). 1.72 (29) (таблица 8). Кальцит тяготеет к кавернозной части, но встречается также и в основной массе. Основные диагностические пики d (int): 3.02 (100), 2.48 (10). 2.28 (16). 2.09 (14), 1.87 (19) (таблица 9).

Таблица 6. Результаты рентгенофазового исследования натролита

Натролит d	02-0116		1115-2		1115-1				
	Int	d	Int	d	Int	d	h	k	l
6.70	100	6.46	100	-	-	2	2	0	
5.80	100	5.84	19	5.88	100	1	1	1	
4.70	60	4.63	52	4.65	12	0	4	0	
4.41	80	4.55	36	4.35	22	1	3	1	
4.10	70	4.12	35	4.14	28	-	-	-	
3.24	40	3.25	6	3.26	7	4	4	0	
3.17	80	3.18	27	3.10	6	1	5	1	
3.05	40	3.05	48	-	-	2	0	2	
2.99	60	2.93	14	-	-	-	-	-	
2.90	80	2.89	11	2.90	11	6	2	0	
2.82	100	2.85	25	2.86	56	5	3	1	
2.61	40	-	-	2.57	4	2	4	2	
2.55	60	2.56	7	2.55	1	4	2	2	
2.46	20	2.44	14	-	-	1	7	1	
2.43	80	-	-	-	-	5	5	1	
2.42	80	2.40	16	2.41	9	-	-	-	
2.31	60	2.32	17	2.32	7	4	4	2	
2.28	40	2.25	10	2.28	4	3	7	1	
2.24	40	2.21	2	2.24	4	6	0	2	
2.17	70	2.17	11	2.19	3	6	2	2	
2.05	50	2.05	4	2.05	3	3	1	3	
1.95	40	2.03	1	1.96	1	3	3	3	
1.88	60	1.84	8	1.87	3	1	5	3	
1.82	50	1.82	7	1.82	5	2	10	0	
1.79	70	1.79	9	1.79	8	7	7	1	
1.75	40	1.75	4	1.74	2	4	8	2	
1.74	40	-	-	1.74	1	8	4	2	
1.72	60	1.70	10	1.70	9	9	5	1	
1.70	60	-	-	-	-	-	-	-	
1.68	40	-	-	-	-	5	5	3	
1.66	40	-	-	-	-	7	1	3	
1.65	40	1.64	1	-	-	0	0	4	
1.62	60	1.63	19	1.63	3	7	3	3	
1.60	50	1.58	4	1.61	2	10	0	2	
1.57	40	1.57	5	1.58	0	9	7	1	
1.53	50	-	-	-	-	7	5	3	
1.51	20	1.51	6	-	-	10	4	2	
1.46	70	1.46	4	-	-	8	8	2	
1.45	20	1.45	2	-	-	12	4	0	
1.41	60	1.43	2	-	-	9	9	1	
1.39	60	1.39	2	-	-	5	9	3	
1.37	40	1.37	1	-	-	12	2	2	
1.35	50	-	-	-	-	13	3	1	
1.33	50	-	-	-	-	2	8	4	
1.30	60	-	-	-	-	9	7	3	
1.29	20	-	-	-	-	13	5	1	
1.27	40	-	-	-	-	11	9	1	

Таблица 7. Результаты рентгенофазового исследования апатита

Апатит	03-0727	1115-2				
d	Int	d	Int	h	k	l
3.80	25	-	-	1	1	1
3.45	75	3.43	25	0	0	2
3.11	75	3.05	81	2	1	0
2.82	100	2.80	51	2	1	1
2.73	50	-	-	3	0	0
2.56	50	2.62	15	-	-	-
2.54	25	-	-	3	0	1
2.27	50	2.25	17	2	1	2
2.13	25	2.14	1	3	0	2
2.04	25	2.06	6	4	0	0
1.94	75	1.94	10	2	2	2
1.89	50	1.89	5	3	1	2
1.83	75	1.84	14	2	1	3
1.81	50	1.80	15	3	2	1
1.77	50	1.77	5	4	1	0
1.75	50	1.75	7	3	0	3
1.72	60	1.72	31	0	0	4
1.65	25	1.63	31	2	2	3
1.62	25	-	-	5	0	0
1.59	25	-	-	2	0	4
1.53	50	-	-	4	2	0
1.50	50	-	-	2	1	4
1.47	60	-	-	5	0	2
1.45	60	-	-	3	0	4
1.43	50	-	-	5	1	1
1.40	25	-	-	4	2	2
1.31	50	-	-	4	3	1
1.28	25	-	-	5	2	1
1.26	25	-	-	6	0	2
1.24	75	-	-	6	1	0
1.22	75	-	-	6	1	1
1.19	25	-	-	2	2	5
1.18	25	-	-	5	0	4
1.16	50	-	-	7	0	0
1.15	50	-	-	4	3	3
1.12	60	-	-	-	-	-
1.10	60	-	-	7	0	2

Таблица 8. Результаты рентгенофазового исследования фторапатита

Фторапатит	02-0845		1115-1		h k l		
	d	Int	d	Int			
4.04	10	-	-	-	2	0	0
3.87	10	-	-	-	1	1	1
3.44	40	-	-	-	0	0	2
3.16	10	-	-	-	1	0	2
3.05	20	3.07	6	6	2	1	0
2.78	100	2.78	22	22	1	1	2
2.69	60	2.71	33	33	3	0	0
2.61	40	2.63	12	12	2	0	2
2.52	10	2.52	15	15	3	0	1
2.29	10	2.29	4	4	2	1	2
2.24	40	2.25	16	16	3	1	0
2.13	10	2.14	2	2	3	0	2
2.06	10	2.06	5	5	1	1	3
1.99	10	2.03	2	2	2	0	3
1.93	40	1.94	12	12	2	2	2
1.87	30	1.89	5	5	3	2	0
1.83	50	1.84	13	13	2	1	3
1.79	30	1.80	10	10	3	2	1
1.76	30	1.78	5	5	3	0	3
1.74	30	1.75	7	7	4	0	2
1.71	30	1.72	29	29	4	1	1
1.63	10	1.64	1	1	5	0	0
1.60	10	1.62	2	2	3	1	3
1.53	20	-	-	-	4	2	0
1.50	20	-	-	-	2	1	4
1.47	30	-	-	-	5	0	2
1.45	40	-	-	-	3	0	4
1.42	30	-	-	-	3	3	2

Таблица 9. Результаты рентгенофазового исследования кальцита

Кальцит	02-0629	1115-2				
d	Int	d	Int	h k l		
3.84	60	3.83	8	0	1	2
3.02	100	3.02	100	1	0	4
2.49	60	2.48	10	1	1	0
2.28	70	2.28	16	1	1	3
2.09	70	2.09	14	2	0	2
1.92	90	1.92	5	0	2	4
1.87	80	1.87	19	1	1	6
1.62	40	1.62	1	2	1	1
1.60	50	1.60	8	1	2	2
1.52	60	1.52	5	2	1	4
1.47	40	1.47	3	1	2	5
1.44	50	1.44	4	3	0	0
1.42	40	1.41	1	0	0	12
1.36	10	-	-	2	1	7
1.33	40	-	-	0	2	10
1.29	30	-	-	1	2	8
1.24	20	-	-	2	2	0
1.18	40	-	-	2	1	10
1.15	40	-	-	1	3	4
1.14	40	-	-	2	2	6
1.04	40	-	-	2	2	9
1.01	40	-	-	3	0	12
0.98	20	-	-	2	3	2
0.96	30	-	-	3	2	4
0.94	10	-	-	4	1	0

На фотографии в обратно – отраженных электронах (рис. 8) показана переходная зона от силикатной части (темная) к карбонатной. В карбонатной части с помощью микрозондового исследования подтвержден кальцит и диагностированы отдельные кристаллы барита. Местами, в переходной части появляются линзы натролита.

Минеральные щетки редкоземельных карбонатов (группы доннейита) нарастают на массе кальцита и барита.

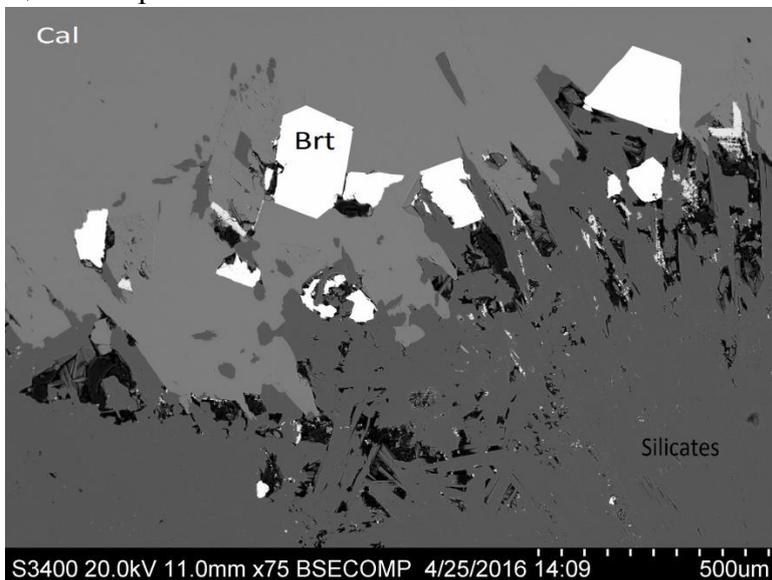


Рис. 8. Переходная зона от силикатной к карбонатной части. Фотография в обратно-отраженных электронах

Исследуемые минералы представляют собой вытянутые веретенообразные, пирамидальные кристаллы желтого цвета, длиной до 5 мм и шириной до 2 мм в диаметре. Первоначально предполагалось, что они представляют из себя отдельные кристаллы доннейита и маккельвейта или нарастание доннейита и маккельвиита. Однако, микрозондовые и кристаллохимические структурные исследования показали, что кристаллы представляют из себя эпитаксиально нарастающий на эвальдите маккельвиит, что хорошо видно на фотографиях образцов в обратно-отраженных электронах (рис. 9,10).

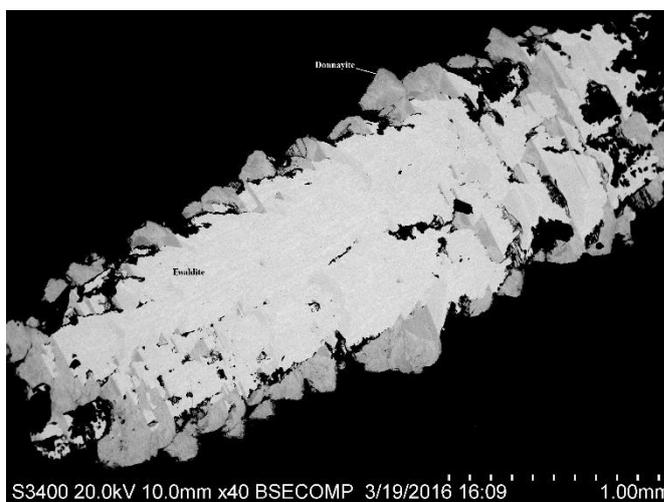


Рис. 9. Кристаллы доннейита и эвальдита. Образец 1. Фото в обратно-отраженных электронах.

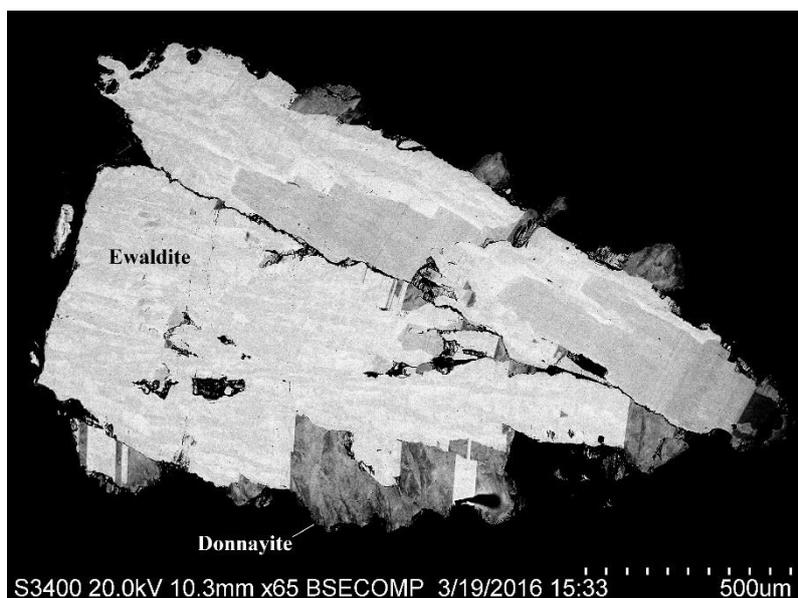
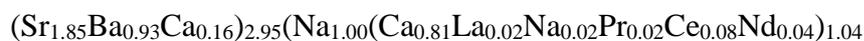


Рис. 10. Кристаллы доннейита и эвальдита. Образец 2. Фото в обратно-отраженных электронах.

Детально были изучены два образца. Микронзондовые исследования показали, что минералы неоднородны по химическому составу, что заметно даже на фотографиях (рис 11а, 11б). Так, в эвальдите из обоих образцов хорошо видны значительные колебания количества бария, стронция и редких земель (таблица 10,11). Состав барита более стабилен, но также различается для разных анализов (таблица 10,11). Кроме того, стоит отметить значительное содержания иттрия в химических анализах доннейита, что позволяет назвать его доннейит-У. Рассчитанные кристаллохимические формулы наиболее представительных анализов из таблицы 11 на 6 катионов дали следующие формулы для доннейита и эвальдита по 1 из каждого образца:



$(\text{Y}_{0.83}\text{Gd}_{0.05}\text{Dy}_{0.03}\text{Eu}_{0.03}\text{Sm}_{0.02}\text{Tb}_{0.02})_{0.96})_{3.00}(\text{CO}_3)_6 \times 3\text{H}_2\text{O}$ – формула доннейита из образца 1.



$(\text{Y}_{0.85}\text{Gd}_{0.05}\text{Dy}_{0.05}\text{Eu}_{0.02}\text{Sm}_{0.03}\text{Ho}_{0.02}\text{Er}_{0.02}\text{Yb}_{0.01})_{1.06})_{3.00}(\text{CO}_3)_6 \times 3\text{H}_2\text{O}$ - формула доннейита из образца 2



$(\text{Y}_{0.84}\text{Dy}_{0.04}\text{Gd}_{0.03}\text{Eu}_{0.02}\text{Er}_{0.02}\text{Yb}_{0.02})_{0.98})_{3.00}(\text{CO}_3)_6 \times 3\text{H}_2\text{O}$ - формула эвальдита из образца 1



$(\text{Y}_{0.78}\text{Dy}_{0.07}\text{Gd}_{0.05}\text{Ho}_{0.02}\text{Er}_{0.02})_{0.95})_{3.00}(\text{CO}_3)_6 \times 3\text{H}_2\text{O}$ - формула эвальдита из образца 2

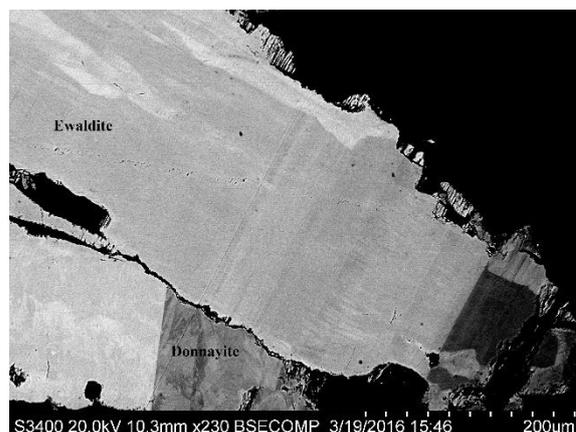
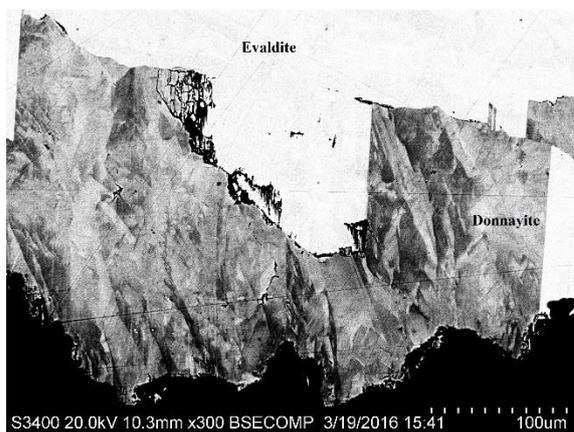


Рис. 11а и 11б. Краевы зоны кристаллов. Хорошо видна неоднородность составов каждого минерала. Слева фото из первого образца, справа - из второго. Фотография в обратно отраженных электронах

Таблица 12. Химический состав (масс. %) эвальдита и доннейита из разных образцов

	Образец 1					Образец 2				
	Эвальдит			Доннейит		Эвальдит			Доннейит	
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Na ₂ O	3.26	3.12	3.36	3.42	2.85	3.20	3.39	3.24	3.39	2.76
CaO	5.11	5.22	4.91	4.93	5.38	5.17	5.49	5.61	5.76	5.51
SrO	5.21	9.49	15.38	14.89	6.16	4.76	9.29	19.72	16.18	7.06
Y ₂ O ₃	9.45	9.34	9.13	9.06	9.07	8.65	8.96	9.89	9.90	9.30
BaO	36.38	31.50	20.98	20.70	35.48	37.31	32.22	14.73	21.24	34.73
La ₂ O ₃	1.01	0.22	1.61	1.37	0.41	0.33	0.00	0.38	0.37	0.58
Ce ₂ O ₃	0.89	0.87	1.13	1.43	0.48	0.54	0.00	1.39	0.76	0.55
Pr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.38	0.00	0.00
Nd ₂ O ₃	0.44	0.82	1.06	0.62	0.00	0.52	0.00	0.64	0.00	0.00
Sm ₂ O ₃	0.00	0.00	0.37	0.00	0.00	0.00	0.39	0.49	0.00	0.00
Eu ₂ O ₃	0.36	0.00	0.47	0.00	0.00	0.00	0.38	0.36	0.00	0.40
Gd ₂ O ₃	0.54	1.21	0.96	0.76	0.31	0.92	1.12	0.96	0.41	0.82
Tb ₂ O ₃	0.00	0.34	0.33	0.00	0.00	0.00	0.42	0.00	0.00	0.38
Dy ₂ O ₃	0.81	1.01	0.61	1.12	0.97	1.22	1.31	1.03	1.11	1.22
Ho ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.34	0.56	0.45	0.00	0.33	0.47	0.41
Er ₂ O ₃	0.39	0.58	0.00	0.52	1.05	0.41	0.58	0.43	0.76	0.92
Tm ₂ O ₃	0.00	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.39	0.00	0.00	0.00
Yb ₂ O ₃	0.40	0.00	0.00	0.36	0.00	0.00	0.35	0.30	0.45	0.30
Сумма	64.25	64.12	60.30	59.52	62.72	63.48	64.29	59.88	60.80	64.94

Таблиц 11. Формульные коэффициенты кристаллохимических формул доннейита и эвальдита, рассчитанные на 6 катионов

#	Образец 1						Образец 2				
	Эвальдит			Доннейит			Эвальдит			Доннейит	
	1	2	3	4	5		1	2	3	4	5
Na	1.00	1.00	0.95	1.00	1.00	1.00	1.00	0.90	1.00	1.00	
Ca	0.82	0.88	0.99	0.73	0.70	0.90	0.93	0.96	0.81	0.91	
Na	0.06	0.00	0.00	0.08	0.11	0.06	0.07	0.00	0.02	0.03	
La	0.06	0.01	0.03	0.10	0.08	0.02	0.00	0.04	0.02	0.02	
Ce	0.05	0.05	0.03	0.07	0.09	0.03	0.00	0.03	0.08	0.04	
Pr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	
Nd	0.03	0.05	0.00	0.06	0.04	0.03	0.00	0.00	0.04	0.00	
Total	1.02	1.00	1.05	1.04	1.02	1.05	1.00	1.03	1.00	1.00	
Ba	2.39	2.04	2.39	1.37	1.36	2.49	2.06	2.28	0.93	1.34	
Sr	0.51	0.91	0.62	1.48	1.45	0.47	0.88	0.69	1.85	1.52	
Ca	0.10	0.04	0.00	0.15	0.19	0.04	0.03	0.03	0.16	0.09	
Total	3.00	2.99	3.01	3.00	3.00	3.00	2.96	3.00	2.95	2.95	
Y	0.92	0.92	0.99	0.88	0.89	0.94	0.96	0.99	0.97	1.00	
Sm	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	
Eu	0.02	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.02	0.02	0.02	0.00	
Gd	0.03	0.07	0.02	0.05	0.04	0.05	0.06	0.05	0.05	0.02	
Tb	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	
Dy	0.04	0.05	0.05	0.03	0.06	0.07	0.07	0.07	0.05	0.06	
Ho	0.00	0.00	0.03	0.00	0.02	0.02	0.00	0.02	0.02	0.02	
Er	0.02	0.03	0.06	0.00	0.03	0.02	0.03	0.05	0.02	0.04	
Tm	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	
Yb	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.02	0.01	0.02	
Total	0.98	1.01	0.99	0.96	0.98	0.95	1.04	1.07	1.06	1.02	

Стоит отметить, что нарастание доннейита на эвальдите без присутствия маккельвиита не отмечалась в литературных данных, в том числе в описании минералов группы из пегматитового тела, которому принадлежат исследуемые образцы. Возможно, данный факт связан с тем, что маккельвиит визуально и по химическому составу может быть полностью идентичен эвальдиту, и распознать их без рентгенофазовых или рентгеноструктурных исследований представляется затруднительным. Таким образом, результат наших исследований может дополнить существующие описание минералов.

3. Кристаллохимический анализ минералов

3.1 Описание структуры доннейита

Как уже отмечалось выше, в ходе исследования структур образцов было выявлено, что образцы представляют из себя эпитаксиальные нарастания доннейита на эвальдите, в следствие чего проведение структурного анализа каждого конкретного минерала было достаточно сильно затруднено, кроме того, кристаллы образца находились в sdвойникованном состоянии, в следствие чего для их решения потребовалось вводить матрицу двойникования, что еще более затруднило решение структуры образцов.

Монокристалльная съемка доннейита проводилась на дифрактометре Bruker Smart Apex II, оснащенного плоским детектором типа CCD, с графитовым монохроматором.

Структура минерала была решена прямыми методами и уточнена с помощью пакета программ Olex2, использующего программу Shelx [18] как основную программу рентгеноструктурного анализа. Параметры элементарных ячеек были рассчитаны методом наименьших квадратов. Аналитик – Золотарев А.А.

Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры минерала для каждого образца представлены в таблице 12 и таблице 16. Анизотропные параметры смещения (\AA) атомов представлены таблице 13 и таблице 17. Координаты и эквивалентные тепловые параметры атомов (\AA^2) представлены в таблиц 14 и таблице 18. Межатомные расстояния (\AA) представлены в таблице 15 и табилце 19.

Структура доннейита последний раз была решена в 1992 г. Чинь Тхи Ле Тхы и др. в пространственной группе $R3m$, с R-фактором, равным 5.7% (Тју С Т L, 1992). Структура исследуемого нами образца доннейита также была решена в пространственной группе $R3m$ с R-фактором, равным 5.5%.

Рассчитанная плотность в структуре первого образца составляет 2.892 мг/мм^3 при $Z=3$, рассчитанная плотность второго образца при таком же числе Z равна 2.876 мг/мм^3 .

При расшифровке структуре из-за сильного двойникования образца потребовалось ввести матрицу двойникования, что значительно осложнило расшифровку структуры.

Таблица 12. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры доннейита-У из образца 1

Расчетная формула для эксперимента	$C_2Ca_{1.21}O_{5.5}Sr_{1.08}$
Сингония	Тригональная
Пространственная группа	R3m
Параметры элементарной ячейки a, b, c (Å)	5.230(4), 5.230(4), 18,578(5)
Объем элементарной ячейки V (Å ³)	440.1(7)
Z	3
ρ_{calc} (Мг/мм ³)	2.892
Коэффициент поглощения (мм ⁻¹)	10.950
F(000)	364.0
Излучение	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Диапазон значений 2 θ	От 6.58 до 57.396
Диапазон значений h, k, l	-7 \rightarrow 7, -5 7, -24 \rightarrow 24
Количество рефлексов	1520
Количество независимых рефлексов $ F_o \geq 4\sigma_F$	339 [$R_{int} = 0.0817$, $R_{sigma} = 0.0686$]
Данные/фиксированные параметры /уточняемые параметры	339/1/43
S	1.108
R_1 [$I \geq 2\sigma(I)$], wR_2 [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.0437, 0.0814
R_1 , wR_2 (по всем данным)	0.0554, 0.0870
Максимальный и минимальный пики на разностной карте электронной плотности, e Å ⁻³	0.98/-0.87

Таблица 13. Анизотропные параметры смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для доннейита-Y – образца 1.

Атом	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ca1	14(3)	14(3)	22(4)	0	0	6.8(14)
Sr1	11.7(9)	11.7(9)	21.5(14)	0	0	5.9(4)
O1	27(6)	16(6)	64(11)	-12(7)	-6(3)	8(3)
C1	23(8)	23(8)	18(18)	0	0	11(4)
O2	130(40)	60(30)	50(30)	20(20)	12(12)	32(16)
O3	14(16)	160(50)	24(19)	0(7)	1(14)	7(8)
O1W	60(20)	20(19)	40(20)	1(18)	0(9)	10(9)
C2	21(17)	21(17)	30(30)	-1(10)	1(10)	10(20)

Таблица 14. Координаты и эквивалентные тепловые параметры атомов в структуре доннейита-Y из образца 1

Атом	x/a	y/b	z/c	U(eq) \AA^2
Ca1	0.3333	0.6667	0.2547(2)	0.016(2)
Sr1	0.3333	0.6667	0.489.1(13)	0.0150(8)
O1	0.5251(13)	1.0500(30)	0.3378(8)	0.037(5)
C1	0.6667	0.13333	0.3372(15)	0.021(7)
O2	0.1420(50)	0.2840(110)	0.1600(20)	0.090(18)
O3	-0.360(80)	0.4820(40)	0.1630(20)	0.081(19)
O1W	0.660(40)	0.1330(80)	0.2400(20)	0.043(11)
C2	-0.1020(50)	0.1020(50)	0.1880(30)	0.021(11)

Таблица 15. Межатомные расстояния (Å) в структуре доннейита из образца 1

Атомы		Расстояния/Å	Атомы		Расстояния/Å
Ca1	O1 ¹	2.324(14)	C1	Sr1 ⁹	3.133(8)
Ca1	O1	2.324(14)	C1	Sr1 ¹¹	3.134(8)
Ca1	O1 ²	2.324(14)	C1	Sr1 ¹⁰	3.134(8)
Ca1	O2 ²	2.47(5)	C1	O1 ¹²	1.282(12)
Ca1	O2 ¹	2.47(5)	C1	O1 ¹³	1.282(12)
Ca1	O2	2.47(5)	C2	Ca1 ¹⁸	2.95(3)
Ca1	O3	2.39(4)	C2	O2 ¹⁷	1.26(4)
Ca1	O3 ²	2.39(4)	C2	O3 ¹⁹	1.90(4)
Ca1	O3 ¹	2.39(4)	C2	O1W ¹⁷	1.26(6)
Ca1	O1W ²	2.43(4)	C2	O1W ¹⁴	1.81(6)
Ca1	O1W	2.43(4)	C2	C2 ¹⁷	1.60(8)
Ca1	O1W ¹	2.43(4)	C2	C2 ¹⁴	1.60(8)
Sr1	O1 ³	2.752(5)			
Sr1	O1 ⁴	2.752(5)			
Sr1	O1 ⁵	2.752(5)			
Sr1	O2 ¹	2.70(4)			
Sr1	O2	2.70(4)			
Sr1	O2 ²	2.70(4)			
Sr1	O3 ¹	2.70(4)			
Sr1	O3 ²	2.70(4)			
Sr1	O3	2.70(4)			
Sr1	O1W ⁶	2.72(4)			
Sr1	O1W ⁷	2.72(4)			
Sr1	O1W ⁸	2.72(4)			

Таблица 16. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры доннейта-У из образца 2

Расчетная формула для эксперимента	$C_2Ca_{1.21}O_{5.5}Sr_{1.08}$
Сингония	Тригональная
Пространственная группа	R3m
Параметры элементарной ячейки a, b, c (Å)	5.2388(7), 5.2388(7), 18,613(3)
Объем элементарной ячейки V (Å ³)	442.39(7)
Z	3
ρ_{calc} (мг/мм ³)	2.876
Коэффициент поглощения (мм ⁻¹)	10.893
F(000)	364.0
Излучение	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Диапазон значений 2 θ	От 6.568 до 60.314
Диапазон значений h, k, l	-5 \rightarrow 6, -7 \rightarrow 7, -25 \rightarrow 24
Количество рефлексов	1935
Количество независимых рефлексов $ F_o \geq 4\sigma_F$	362 [$R_{int} = 0.1174$, $R_{sigma} = 0.0640$]
Данные/фиксированные параметры /уточняемые параметры	362/1/39
S	1.157
R_1 [$I \geq 2\sigma(I)$], wR_2 [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.0549, 0.1301
R_1 , wR_2 (по всем данным)	0.0549, 0.1301
Максимальный и минимальный пики на разностной карте электронной плотности, e Å ⁻³	1.73/-2.44

Таблица 17. Координаты и эквивалентные тепловые параметры атомов в структуре доннейита-У образец -2

Атом	x/a	y/b	z/c	U(eq) Å ²
Ca1	0.3333	0.6667	0.2543(3)	0.014(2)
Sr1	0.3333	0.6667	0.489.1(2)	0.0119(6)
O1	0.5254(18)	1.0510(40)	0.3385(9)	0.030(5)
C1	0.6667	0.13333	0.3373(17)	0.017(6)
O2	0.1440(90)	0.2890(170)	0.1640(30)	0.090(30)
O3	-0.310(80)	0.4850(40)	0.1616(18)	0.090(30)
O1W	0.730(70)	0.1460(130)	0.2410(30)	0.035(12)
C2	-0.1060(70)	0.1060(70)	0.1880(30)	0.017(6)

Таблица 18. Анизотропные параметры смещения (Å²×10³) для доннейита –образец 2

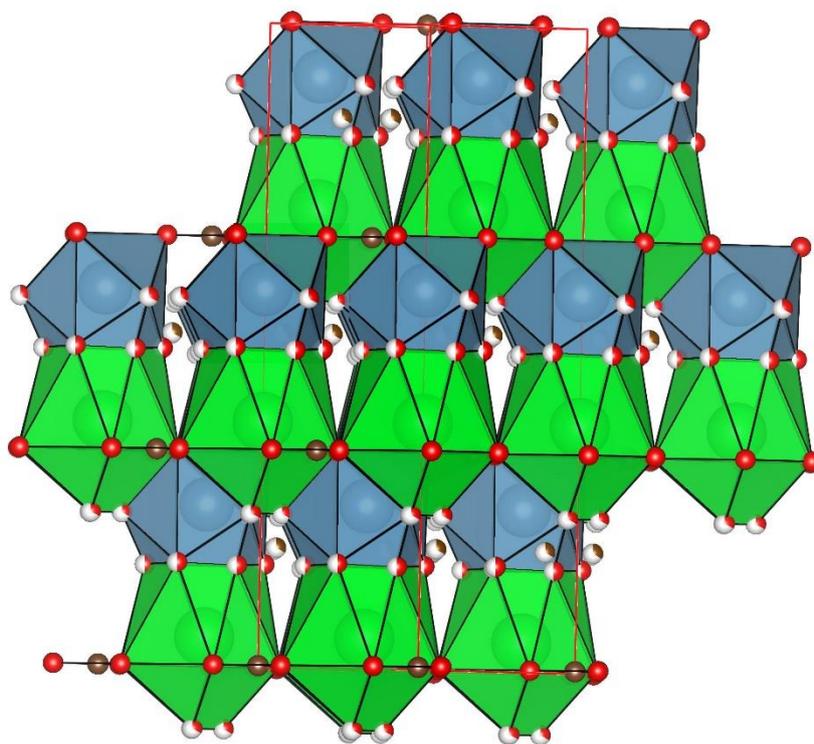
Атом	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ca1	12(2)	12(2)	17(3)	0	0	6.2(11)
Sr1	9.2(6)	9.2(6)	17.5(9)	0	0	4.6(3)
O1	21(6)	14(8)	51(10)	-11(6)	-6(3)	7(4)
C1	18(9)	18(9)	15(11)	0	0	9(4)
O2	130(60)	80(50)	50(30)	-20(30)	-8(15)	40(30)
O3	7(16)	170(60)	20(16)	1(7)	2(13)	4(8)
O1W	31(19)	40(30)	40(20)	-20(20)	-8(11)	21(14)
C2	18(9)	18(9)	15(11)	0	0	9(4)

Таблица 19. Межатомные расстояния (Å) в структуре доннейита из образца 2

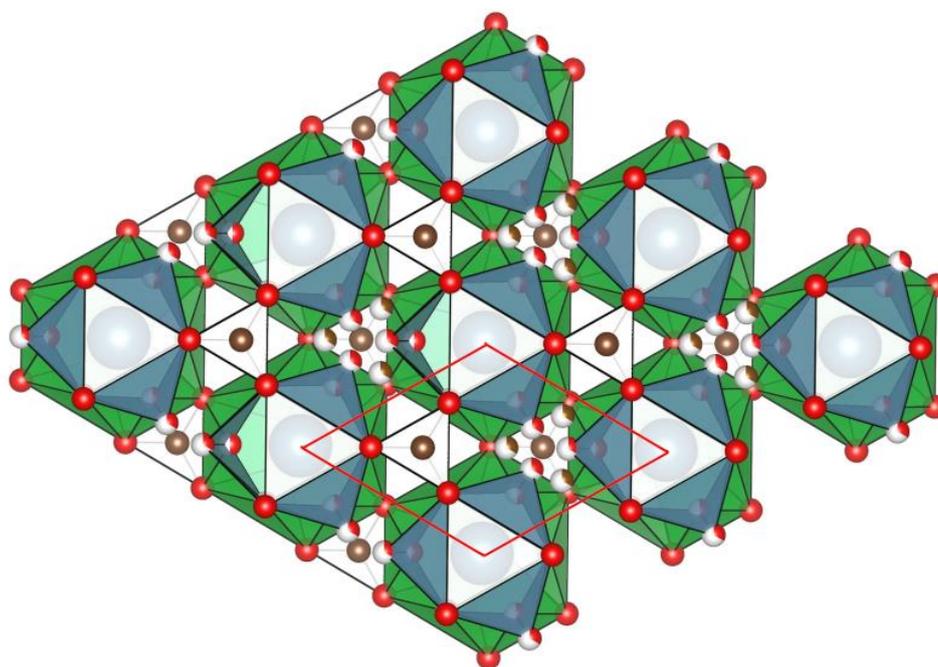
Атом		Расстояния/Å	Атом		Расстояния/Å
Ca1	O1	2.344(16)	C1	Sr1 ⁹	3.138(8)
Ca1	O1 ¹	2.344(16)	C1	Sr1 ¹¹	3.138(8)
Ca1	O1 ²	2.344(16)	C1	Sr1 ¹⁰	3.138(8)
Ca1	O2 ²	2.40(6)	C1	O1 ¹²	1.282(16)
Ca1	O2 ¹	2.40(6)	C1	O1 ¹³	1.282(16)
Ca1	O2	2.40(6)	C2	Ca1 ¹⁸	2.95(2)
Ca1	O3 ¹	2.39(4)	C2	O2 ¹⁷	1.26(6)
Ca1	O3 ²	2.39(4)	C2	O3 ¹⁹	1.88(5)
Ca1	O3	2.39(4)	C2	O1W ¹⁴	1.90(8)
Ca1	O1W ²	2.38(6)	C2	O1W ¹⁷	1.30(6)
Ca1	O1W	2.38(6)	C2	C2 ¹⁷	1.67(11)
Ca1	O1W ¹	2.38(6)	C2	C2 ¹⁴	1.67(11)
Sr1	O1 ³	2.752(5)			
Sr1	O1 ⁴	2.753(5)			
Sr1	O1 ⁵	2.752(5)			
Sr1	O2 ¹	2.75(7)			
Sr1	O2	2.75(7)			
Sr1	O2 ²	2.75(7)			
Sr1	O3 ¹	2.67(4)			
Sr1	O3	2.67(4)			
Sr1	O3 ²	2.67(4)			
Sr1	O1W ⁶	2.71(5)			
Sr1	O1W ⁷	2.71(5)			
Sr1	O1W ⁸	2.71(5)			

В структуре доннейита содержится две симметрично независимых позиции, в одной из которых ($M1$) находятся атомы стронция и бария (заселенность позиции составляет 0.51 и 0.49 соответственно), а в другой ($M2$) кальция, натрия и редкоземельных элементов (заселенность составляет 0.34, 0.33 и 0.34 соответственно). Атомы в позиции $M1$ координированы девятью атомами кислорода с длинами связи $M1-O$ от 2.67 до 2.752 Å и тремя молекулами воды со средними длинами связи $M2-O1W$ равными 2.71(5) Å и образует полиэдр. Полиэдры Sr-Ba образуют слой параллельно (001) где соответствующие полиэдры соединены друг с другом через общие атомы кислорода (рис. 12). Минимальное расстояние между атомами стронция составляет 5.230 Å. Атомы в позиции $M2$ также координированы девятью атомами кислорода с длинами связи $M2-O$ от 2.344 до 2.40 Å и тремя молекулами воды со средними длинами связи $M2-O1W$ равными 2.38(6) Å и образуют полиэдр. Полиэдры Ca-Na-REE они образуют слой параллельно (001), и соединяются между собой треугольниками групп CO_3 (рис. 16). Минимальное расстояние между атомами кальция в полиэдрах составляет 5.230(4) Å. Слои полиэдров $M1$ и $M2$ соединяются между собой общими гранями по направлению [001] и располагаются один над другим, между ними образуются подобия каналов, в которых находятся CO_3 группы. Слой из соединенных между собой полиэдров $M1$ и $M2$ образует нечто вроде пакета размером ~6 Å, соединяющиеся с другим пакетом по ребрам между полиэдрами $M1$ и $M2$. Всего в элементарную ячейку входит три пакета слоев полиэдров. Каждый из полиэдров одной группы соединен с тремя другими полиэдрами.

Из двух присутствующих в структуре независимых CO_3 групп, одна из которых упорядочена и соединяет между собой полиэдры $M2$ по вершинам и полиэдры $M1$ через смежные ребра, где атомы кислорода карбонатной группы являются вершинами этих полиэдров, а вторая проявляет сильную разупорядоченность, в следствие чего определить точное положение в структуре невозможно. Атомы кислорода этой группы находятся в вершинах полиэдров $M1$ (рис. 14). Скорее всего, предположение Г. Доннея для эвальдита, поддержанное А. Волошиным о направленности второй группы CO_3 вдоль плоскости (001) верно (Волошин и др., 1990). При взгляде на расположение атомов в полиэдрах отчетливо видно ось разупорядочивания (рис. 13), прослеживаемая по расположению позиций, неполно заселённых атомами кислорода и углерода.



*Рис 12. Структура доннейита, проекция вдоль оси b .
 Легенда на странице 43*



*Рис. 13. Структура доннейита вдоль оси c . Отчетливо видна ось
 разупорядочивания по неполно заселённым атомам кислорода.
 Легенда на странице 43*

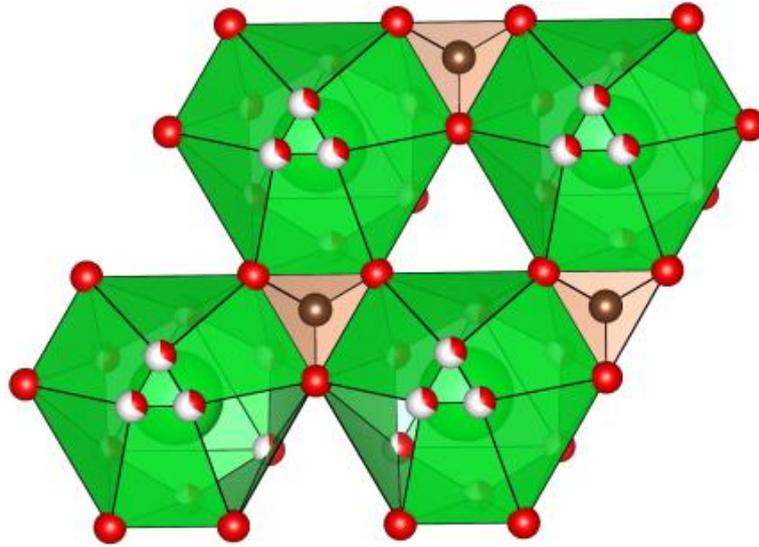


Рис. 15. Полиэдры Sr-Ва, сочленение с треугольниками упорядоченной CO_3 группы и разупорядоченной второй CO_3 группой.

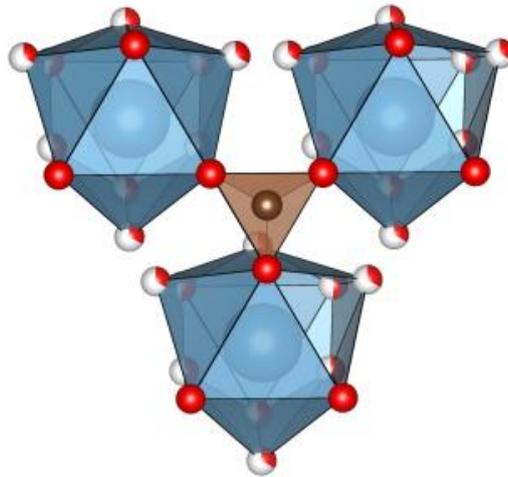


Рис. 16. Полиэдры Ca-Na-REE, сочленение с треугольниками CO_3 группы.

- Sr-Ва полиэдры ($M1$)
- Na-Ca-REE полиэдры ($M2$)
- CO_3 группы
- Атомы O_2
- Позиции с неполной заселенностью вследствие разупорядочивания

3.2 Описание структуры эвальдита

Монокристаллическая эвальдита также была проведена на дифрактометре Bruker Smart Apex II, оснащенного плоским детектором типа CCD, с графитовым монохроматором.

Структура минерала была решена прямыми методами и уточнена с помощью пакета программ Olex2, использующего программу Shelx [18] как основную программу рентгеноструктурного анализа. Параметры элементарных ячеек были рассчитаны методом наименьших квадратов. Аналитик – Золотарев А.А.

В таблице 20 и таблице 24 представлены кристаллографические данные и параметры уточнения структуры эвальдита из обоих образцов. Анизотропные параметры смещения (Å) атомов представлены в таблице 21 и таблице 25. Координаты и эквивалентные тепловые параметры атомов (Å) представлены в таблиц 22 и таблице 26. Межатомные расстояния (Å) представлены в таблице 23 и таблице 27.

Структура эвальдита последний раз была решена в 1992 г. Волошиным и др. в пространственной группе $R\bar{3}m$, с R-фактором, равным 5.7% (Волошин, 1992). Структура исследуемого нами образца доннейита также была решена в пространственной группе $R\bar{3}m$ с R-фактором, равным 5.5%.

Рассчитанная плотность в структуре первого образца составляет 2.892 мг/мм³ при $Z=3$, рассчитанная плотность второго образца при таком же числе Z равна 2.876 мг/мм³.

При расшифровке структуре из-за сильного двойникования образца потребовалось ввести матрицу двойникования, что значительно осложнило расшифровку структуры.

Таблица 20. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры эвальдита из образца 1

Формула	Ba _{0.94} C ₂ Ca _{1.42} O ₆
Сингония	Гексагональная
Пространственная группа	P6 ₃ mc
Параметры элементарной ячейки a, b, c (Å)	5.2659(6), 5.2659(6), 12.6469(14)
Объем элементарной ячейки V (Å ³)	303.71(8)
Z	2
ρ _{calc} (мг/мм ³)	3.552
Коэффициент поглощения (мм ⁻¹)	7.353
F(000)	300.0
Излучение	MoKα (λ = 0.71073)
Диапазон значений 2θ	От 3.22 до 64.993
Диапазон значений h, k, l	-7→7, -4→7, -16→19
Количество рефлексов	1606
Количество независимых рефлексов F _o ≥ 4σ _F	451 [R _{int} = 0.0258, R _{sigma} = 0.0236]
Данные/фиксированные параметры /уточняемые параметры	451/1/46
S	1.171
R ₁ [I ≥ 2σ (I)], wR ₂ [I ≥ 2σ (I)]	0.0177, 0.0420
R ₁ , wR ₂ (по всем данным)	0.0217, 0.0440
Максимальный и минимальный пики на разностной карте электронной плотности, e Å ⁻³	0.37/-0.59

Таблица 21. Анизотропные параметры смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для эвальдита из образца 1

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ba1	8.63(18)	8.63(18)	11.8(2)	0	0	4.32(9)
Ca1	8.8(6)	8.8(6)	10.7(7)	0	0	4.4(3)
C1	7(2)	7(2)	15(5)	0	0	3.3(12)
O1	9(2)	12.1(17)	27(2)	2.3(8)	4.6(17)	4.3(11)
O2	44(8)	11(8)	19(8)	-9(5)	-5(2)	5(4)
OH5	34(7)	34(7)	10(5)	-1(2)	1(2)	29(7)
C4	28(8)	28(8)	9(8)	0(3)	0(3)	16(9)
O3	16(5)	17(5)	26(6)	7(3)	2(3)	0(4)

Таблица 22. Координаты и эквивалентные тепловые параметры атомов в структуре эвальдита из образца 1.

Атом	x/a	y/b	z/c	$U(\text{eq}) \text{\AA}^2$
Ba1	0.3333	0.6667	0.00014(2)	0.0969(15)
Ca1	0.3333	0.6667	0.30668(10)	0.0094(5)
C1	0.00	1.00	-0.0724(7)	0.0094(18)
O1	0.2818(10)	0.11409(5)	-0.0713(4)	0.0163(12)
O2	0.5282(17)	0.10560(30)	0.1698(10)	0.028(4)
OH5	0.6023(16)	0.3977(16)	0.2866(10)	0.020(3)
C4	0.7700(30)	0.12300(30)	0.2095(15)	0.021(4)
O3	0.7040(20)	0.9290(20)	0.1750(7)	0.024(3)

Таблица 23. Межатомные расстояния (Å) в структуре эвальдита из образца- 1

Атомы		Расстояния/Å	Атомы		Расстояния/Å
Ba1	C1	3.176(3)	Ca1	O3 ⁹	2.409(10)
Ba1	C1 ¹	3.176(3)	Ca1	O3 ²	2.409(10)
Ba1	O1 ¹	2.7934(16)	Ca1	O3 ¹⁰	2.409(10)
Ba1	O1 ²	2.7934(17)	Ca1	O3	2.409(10)
Ba1	O1 ³	2.7934(17)	Ca1	O3 ⁵	2.409(10)
Ba1	O1 ⁴	2.7934(16)	C1	Ba1 ¹⁷	3.176(3)
Ba1	O1	2.7934(16)	C1	Ba1 ¹⁸	3.176(3)
Ba1	O1 ⁵	2.7934(16)	C1	O1 ⁴	1.285(5)
Ba1	O2	2.786(13)	C1	O1	1.285(5)
Ba1	O2 ²	2.786(13)	C1	O1 ¹⁹	1.285(5)
Ba1	O2 ⁵	2.786(13)	C4	Ca1 ²⁴	2.963(9)
Ba1	OH5 ⁶	2.763(13)	C4	O2 ³	1.243(14)
Ba1	OH5 ⁷	2.763(13)	C4	OH5 ¹⁸	1.81(3)
Ba1	OH5 ⁸	2.763(13)	C4	OH5 ²⁵	1.28(2)
Ba1	O3 ⁹	2.813(10)	C4	OH5 ⁵	1.28(2)
Ba1	O3	2.813(10)	C4	C4 ³	1.63(4)
Ba1	O3 ²	2.813(10)	C4	C4 ¹⁵	1.63(4)
Ba1	O3 ¹⁰	2.813(10)	C4	O3 ²⁶	1.51(2)
Ba1	O3 ⁵	2.813(10)	C4	O3	1.51(2)
Ba1	O3 ¹¹	2.813(10)			
Ca1	O1 ¹²	2.338(5)			
Ca1	O1 ¹³	2.338(5)			
Ca1	O1 ¹⁴	2.338(5)			
Ca1	O2 ²	2.481(15)			
Ca1	O2 ⁵	2.481(15)			
Ca1	O2	2.481(15)			
Ca1	OH5	2.467(14)			
Ca1	OH5 ²	2.467(14)			
Ca1	OH5 ⁵	2.467(14)			
Ca1	C4 ⁵	2.963(9)			
Ca1	C4 ¹⁵	2.963(9)			
Ca1	C4 ²	2.963(9)			
Ca1	C4	2.963(10)			
Ca1	C4 ¹⁶	2.963(9)			
Ca1	O3 ¹¹	2.409(10)			

Таблица 24. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры эвальдита из образца 2

Формула	Ba _{0.91} C ₂ Ca _{1.34} O ₇
Сингония	Гексагональная
Пространственная группа	P6 ₃ mc
Параметры элементарной ячейки a, b, c (Å)	5.264(2), 5.264(2), 12.601(6)
Объем элементарной ячейки V (Å ³)	302.4(3)
Z	2
ρ _{calc} (МГ/ММ ³)	3.449
Коэффициент поглощения (мм ⁻¹)	7.085
F(000)	291.0
Излучение	MoKα (λ = 0.71073)
Диапазон значений 2θ	От 3.232 до 64.898
Диапазон значений h, k, l	-7→7, -7→7, -18→19
Количество рефлексов	3186
Количество независимых рефлексов F _o ≥ 4σ _F	468 [R _{int} = 0.0269, R _{sigma} = 0.0211]
Данные/фиксированные параметры /уточняемые параметры	468/1/46
S	1.104
R ₁ [I ≥ 2σ (I)], wR ₂ [I ≥ 2σ (I)]	0.0179, 0.0423
R ₁ , wR ₂ (по всем данным)	0.0192, 0.0427
Максимальный и минимальный пики на разностной карте электронной плотности, e Å ⁻³	0.30/-0.41

Таблица 25. Координаты и эквивалентные тепловые параметры атомов в структуре.

Атом	x	y	Z	U(eq) Å ²
Ba1	0.3333	0.6667	0.0014(2)	0.001008(15)
Ca1	0.3333	0.6667	0.30646(10)	0.00105(5)
C1	0.00	1.00	-0.0730(6)	0.00113(18)
O1	0.2820(9)	1.1410(4)	-0.0715(4)	0.00165(11)
O2	0.5301(14)	1.0600(30)	0.1687(10)	0.0024(3)
OH5	0.6014(15)	0.3986(15)	0.2866(10)	0.0022(3)
C4	0.7720(30)	1.2280(30)	0.2090(15)	0.0025(4)
O3	0.7030(20)	0.9280(20)	0.1745(7)	0.0023(2)

Таблица 26. Анизотропные параметры смещения (Å²×10³) для эвальдита –образец 2

Атом	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ba1	9.45(17)	9.45(17)	11.3(2)	0	0	4.73(8)
Ca1	10.2(6)	10.2(6)	11.0(7)	0	0	5.1(3)
C1	12(2)	12(2)	11(4)	0	0	5.8(12)
O1	9.4(18)	11.9(16)	27(2)	1.8(8)	3.5(16)	4.7(9)
O2	38(7)	9(6)	15(7)	-7(4)	-3(2)	5(3)
OH5	37(6)	37(6)	9(5)	-1(2)	1(2)	30(7)
C4	36(8)	36(8)	11(8)	0(3)	0(3)	24(10)
O3	18(5)	17(4)	23(5)	5(3)	-1(3)	0(4)

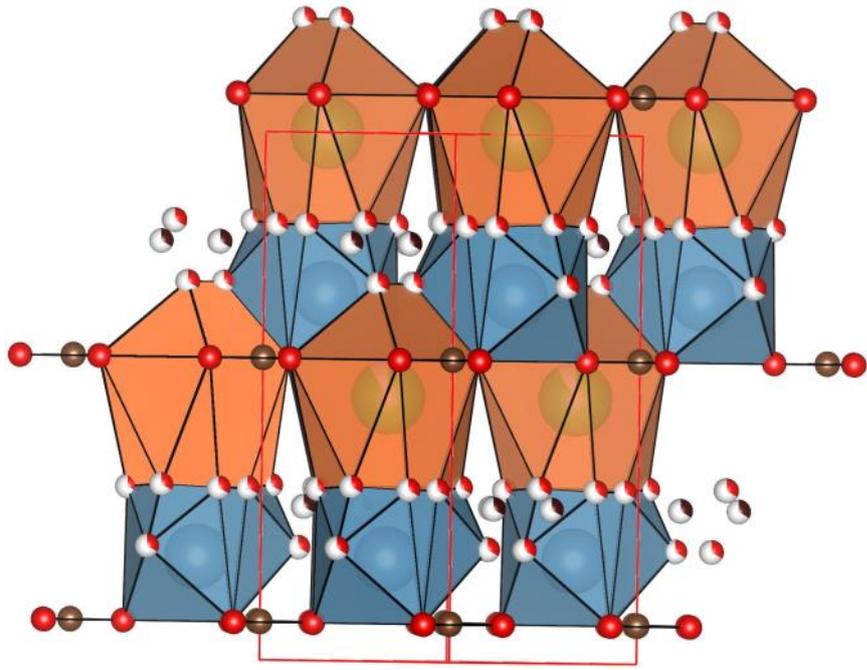
Таблица 27. Межатомные расстояния (Å) в структуре эвальдита из образца- 2

Атомы		Расстояния/Å	Атомы		Расстояния/Å
Ba1	C1	3.176(3)	Ca1	O3 ³	2.403(9)
Ba1	C1 ¹	3.176(3)	Ca1	O3 ⁹	2.403(9)
Ba1	O1 ²	2.7922(19)	Ca1	O3	2.403(9)
Ba1	O1 ³	2.7922(19)	Ca1	O3 ²	2.403(9)
Ba1	O1	2.7922(19)	Ca1	O3 ¹¹	2.403(9)
Ba1	O1 ⁴	2.7922(19)	C1	Ba1 ¹⁷	3.176(3)
Ba1	O1 ⁵	2.7922(19)	C1	Ba1 ¹⁸	3.176(3)
Ba1	O1 ¹	2.7922(19)	C1	O1	1.286(4)
Ba1	O2 ²	2.781(12)	C1	O1 ¹⁹	1.286(4)
Ba1	O2	2.781(12)	C1	O1 ⁴	1.286(4)
Ba1	O2 ³	2.781(12)	C4	Ca1 ²⁴	2.958(9)
Ba1	O5W ⁶	2.755(13)	C4	O2 ⁵	1.238(14)
Ba1	O5W ⁷	2.755(13)	C4	OH5 ¹⁸	1.84(3)
Ba1	O5W ⁸	2.755(13)	C4	OH5 ²⁵	1.29(2)
Ba1	O3 ²	2.799(9)	C4	OH5 ²	1.29(2)
Ba1	O3 ³	2.799(9)	C4	C4 ⁵	1.66(4)
Ba1	O3 ⁹	2.799(9)	C4	C4 ¹⁵	1.66(4)
Ba1	O3 ¹⁰	2.799(9)	C4	O3 ²⁶	1.50(2)
Ba1	O3 ¹¹	2.799(9)	C4	O3	1.50(2)
Ba1	O3	2.799(9)			
Ca1	O1 ¹²	2.332(4)			
Ca1	O1 ¹³	2.332(4)			
Ca1	O1 ¹⁴	2.332(4)			
Ca1	O2 ³	2.496(13)			
Ca1	O2	2.496(13)			
Ca1	O2 ²	2.496(13)			
Ca1	OH5	2.456(14)			
Ca1	OH5 ³	2.456(14)			
Ca1	OH5 ²	2.456(14)			
Ca1	C4 ²	2.958(9)			
Ca1	C4 ¹⁵	2.958(9)			
Ca1	C4 ³	2.958(9)			
Ca1	C4	2.958(9)			
Ca1	C4 ¹⁶	2.958(9)			
Ca1	O3 ¹⁰	2.403(9)			

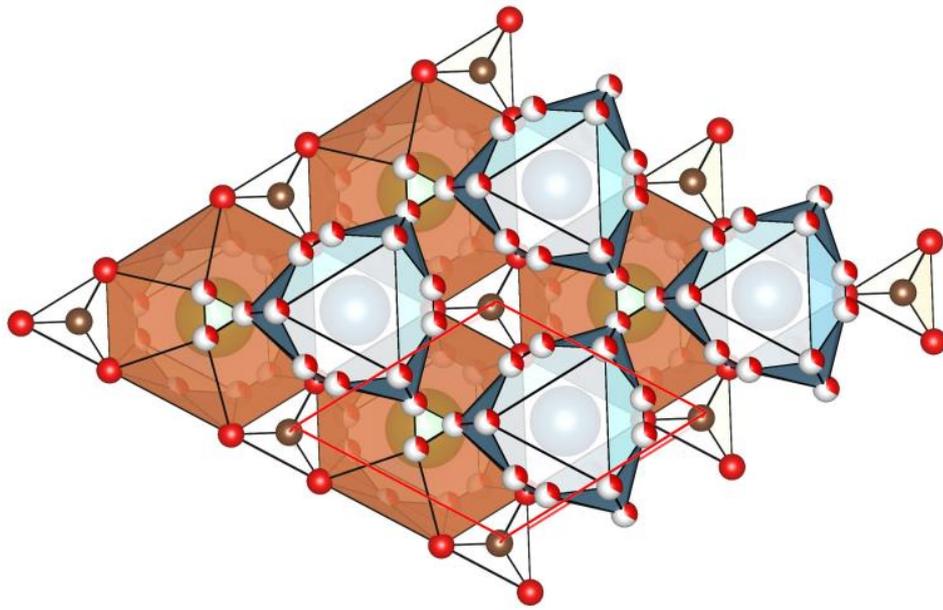
Структура эвальдита достаточно сильно похожа на структуру доннейита, даже несмотря на разницу в сингонии. В структуре содержится две симметрично независимых позиции, в одной из которых (*M1*) находятся атомы бария и стронция (заселенность позиции составляет 0.83 и 0.17 соответственно), а в другой (*M2*) кальция, натрия и редкоземельных элементов (заселенность составляет 0.35, 0.33 и 0.32 соответственно) (рис. 17). Атомы в позиции *M1* координированы пятнадцатью атомами кислорода с длинами связи *M1*-O от 2.67 до 2.752 Å и тремя молекулами воды со средними длинами связи *M2*-O1W равными 2.71(5) Å и образует полиэдр. Полиэдры Sr-Ba образуют слой параллельно (001) где соответствующие полиэдры соединены друг с другом через общие грани (рис. 19). Минимальное расстояние между атомами стронция составляет 5.239 Å. Атомы в позиции *M2* координированы двенадцатью атомами кислорода с длинами связи *M2*-O от 2.344 до 2.40 Å и тремя молекулами воды со средними длинами связи *M2*-O1W равными 2.38(6) Å и образуют полиэдр. Полиэдры Ca-Na-REE они образуют слой параллельно (001), и соединяются между собой треугольниками групп CO₃ (рис. 20). Минимальное расстояние между атомами кальция в полиэдрах составляет 5.238(4) Å. Слои полиэдров *M1* и *M2* в структуре эвальдита также расположены друг над другом и соединяются между собой общими гранями по направлению [001] и также, как и в структуре доннейита, они образуют подобие пакетов размером ~6 Å, соединяющиеся с другим пакетом по ребрам между полиэдрами *M1* и *M2*. В отличие от доннейита, в одной структурной ячейке эвальдита содержится 2 слоя полиэдров (рис. 17). Каждый из полиэдров одной группы соединен с тремя другими полиэдрами.

Как и в случае с доннейитом, из двух присутствующих в структуре CO₃ групп только одна имеет четкое положение, а вторая проявляет сильную разупорядоченность, в следствие чего определить точное положение в структуре, однако ось разупорядочивания в эвальдите изменена (рис. 18). Как и в случае с доннейитом, наиболее вероятным является предположение Доннея.

Следует указать, что структура эвальдита является наименее устойчивой среди минералов группы, и достаточно часто эвальдит переходит в маккельвиит.



*Рис. 17. Структура эвальдита вдоль оси b
 Легенда на странице 53*



*Рис. 18. Структура эвальдита вдоль оси c
 Легенда на странице 53*

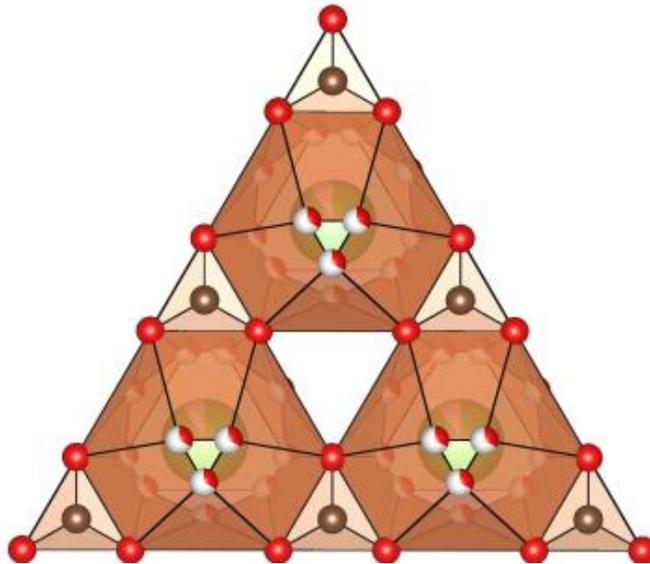


Рис. 19. Полиэдры Ba-Sr, сочленение с треугольниками CO₃. В центре полиэдров видна ось разупорядочивания по неполно заселённым атомам кислорода.

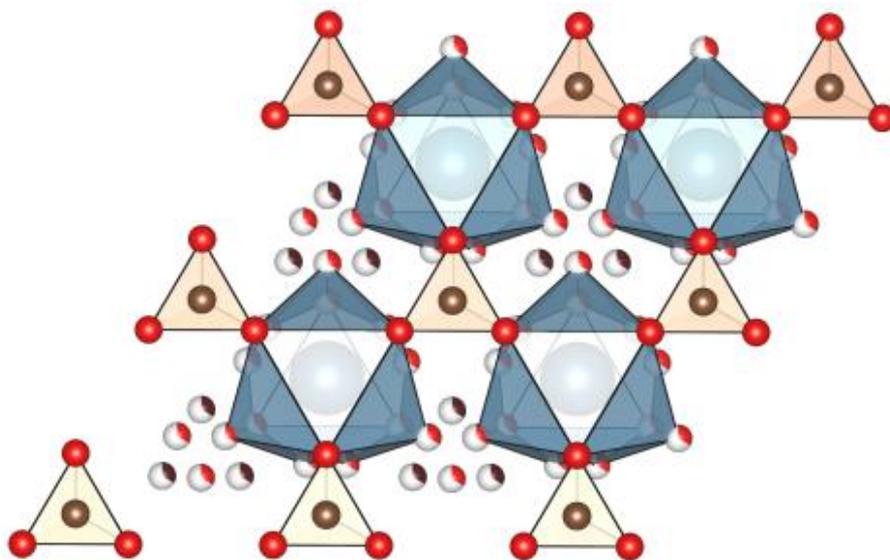


Рис. 20. Полиэдры Na-Ca-REE соединённые по вершинам треугольниками CO₂ группы. Хорошо заметна разупорядоченность второй группы CO₃.

- Ba-Sr полиэдры (M1)
- Na-Ca-REE полиэдры (M2)
- CO₃ группы
- Атомы O₂
- Позиции с неполной заселенностью вследствие разупорядочивания

В целом, сравнивая описания структур обоих минералов, стоит отметить, что несмотря на общее сходство между структурами минералов, они обладают достаточно разными параметрами элементарной ячейки (таблица 27), что связано как с различиями сингонии доннейита и эвальдита, так и с тем фактом, что в структуре доннейита имеется три слоя пакетов полиэдров в структуре доннейита имеется три слоя пакетов полиэдров $M1$ и $M2$, в структуре же эвальдита – два. Причиной различия структур может служить разница в химическом составе (преобладание стронция над барием у доннейита и, наоборот, незначительное количество стронция в составе эвальдита), но существование триклинного бариевого аналога доннейита – маккельвиита не позволяет подтвердить данное утверждение.

Также стоит отметить, что у доннейита достаточно плохо сходятся расчеты и экспериментальные данные по заселенности позиций (таблица 28). Это может быть связано как с тем, что выделить отдельные кристаллы доннейита без примеси эвальдита было достаточно непросто из-за тонкого нарастания одного над другим, так и с тем, что доннейит сильно нестабилен по химическому составу.

Таблица 28. Параметры элементарной ячейки и R-факторы образцов доннейита-У и эвальдита из обоих образцов

	Доннейит-У		Эвальдит	
	Обр.1	Обр. 2	Обр. 1.	Обр. 2
Сингония	Тригональная	Тригональная	Гексагональная	Гексагональная
Пр. группа	R3m	R3m	P63mc	P63mc
Параметры: a, Å	5.230(4)	5.2388(7)	5.2659(6)	5.264(2)
c, Å	18.578(5)	18.613(3)	12.6469(14)	12.601(6)
Z	3	3	2	2
Volume/Å ³	440.1(7)	442.39(14)	303.71(8)	302.4(3)
R1	0.0437	0.0549	0.0177	0.0179

Таблица 29. Заселенности позиций эвальдита и доннейита по данным химического состава и результатам эксперимента.

Заселенность позиции по хим. составу				Эвальдит		Доннейит-У				
				е.р.ф.у рассчита нное	е.р.ф.у экспери мент	Заселенность позиции по хим. составу			е.р.ф.у рассчит анное	е.р.ф.у экспери мент.
Ba- Sr	Ba 0.83	Sr 0.17		51.73	50.96	Ba 0.49	Sr 0.51		45.38	41.42
Ca- Na- REE	Ca 0.35	Na 0.33	REE 0.32	26.06	27.4	Ca 0.34	Na 0.33	REE 0.33	27.00	24.20

Заключение

В рамках данной работы получены следующие научные результаты:

1. Проведен сбор и анализ имеющихся литературных данных по минералам группы доннейита, особенное внимание уделено литературным данным для минералов из Хибинского массива.
2. Проведено минерало – геохимическое исследование имеющегося образца пегматитов и минералов группы доннейита. Получены новые данные о морфологическом нарастании доннейита на эвальдит, а также о неоднородности химического состава минералов внутри кристаллов, в частности вариации составов стронция, бария, иттрия и тяжелых элементов в доннейите и эвальдите. По результатам химического анализа, доннейит в исследуемых образцах позволяет называть доннейит-У. Рассчитаны формулы минералов на 6 катионов используемые в дальнейшем для решения кристаллической структуры:
 $(\text{Sr}_{1.48}\text{Ba}_{1.37}\text{Ca}_{0.15})_{3.01}(\text{Na}_{1.00}(\text{Ca}_{0.73}\text{La}_{0.10}\text{Na}_{0.08}\text{Ce}_{0.07}\text{Nd}_{0.06}))_{1.04}$
 $(\text{Y}_{0.83}\text{Gd}_{0.05}\text{Dy}_{0.03}\text{Eu}_{0.03}\text{Sm}_{0.02}\text{Tb}_{0.02})_{0.96})_{3.00}(\text{CO}_3)_6 \times 3\text{H}_2\text{O}$ – формула доннейита из первого образца
 $(\text{Ba}_{2.39}\text{Sr}_{0.51}\text{Ca}_{0.10})_{3.00}(\text{Na}_{1.00}(\text{Ca}_{0.82}\text{Na}_{0.06}\text{La}_{0.06}\text{Ce}_{0.05}\text{Nd}_{0.03}))_{1.02}$
 $(\text{Y}_{0.84}\text{Dy}_{0.04}\text{Gd}_{0.03}\text{Eu}_{0.02}\text{Er}_{0.02}\text{Yb}_{0.02})_{0.98})_{3.00}(\text{CO}_3)_6 \times 3\text{H}_2\text{O}$ - формула эвальдита из образца 1
 $(\text{Sr}_{1.85}\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.16})_{2.95}(\text{Na}_{1.00}(\text{Ca}_{0.81}\text{La}_{0.02}\text{Na}_{0.02}\text{Pr}_{0.02}\text{Ce}_{0.08}\text{Nd}_{0.04}))_{1.04}$
 $(\text{Y}_{0.85}\text{Gd}_{0.05}\text{Dy}_{0.05}\text{Eu}_{0.02}\text{Sm}_{0.03}\text{Ho}_{0.02}\text{Er}_{0.02}\text{Yb}_{0.01})_{1.06})_{3.00}(\text{CO}_3)_6 \times 3\text{H}_2\text{O}$ - формула доннейита из образца 2
 $(\text{Ba}_{2.49}\text{Sr}_{0.47}\text{Ca}_{0.04})_{3.00}(\text{Na}_{1.00}(\text{Ca}_{0.90}\text{Na}_{0.06}\text{Ce}_{0.03}\text{Nd}_{0.03}\text{La}_{0.02}))_{1.05}$
 $(\text{Y}_{0.78}\text{Dy}_{0.07}\text{Gd}_{0.05}\text{Ho}_{0.02}\text{Er}_{0.02})_{0.95})_{3.00}(\text{CO}_3)_6 \times 3\text{H}_2\text{O}$ - формула эвальдита из образца 2
3. Несмотря на сильное двойникование образцов, вызывающее дополнительные сложности, нам удалось уточнить структуру обоих минералов. В ходе решения структур были описаны различия между структурами эвальдита и доннейита, в частности различия в параметрах элементарных ячеек минералов, различия в количестве пакетов в элементарной ячейке (три пакета в ячейке доннейита, два пакета в ячейке эвальдита), сложенных полиэдрами основных катионов.

Подтверждены также литературные данные о разупорядоченности второй CO_3 группы в структурах обоих минералов.

В целом, результаты работы дополняют имеющиеся литературные данные о минералах группы доннейита, а также уточняют имеющиеся параметры структуры. Результаты работы могут быть использованы в дальнейшем при изучении редкоземельных карбонатов, что в последнее время становится все более актуальной темой.

Благодарности: работа выполнена на кафедрах кристаллографии Института наук о Земле СПбГУ под руководством заведующего кафедрой Сергея Владимировича Кривовичева и профессора кафедры минералогии Зайцева Анатолия Николаевича, которым автор выражает искреннюю благодарность за постоянную помощь и поддержку на всех этапах проведенной работы. Также автор выражает огромную благодарность доценту кафедры кристаллографии Золотареву Андрею Анатольевичу за неоценимую помощь при расшифровке структур минералов. За помощь в выполнении работы автор также выражает благодарность своим коллегам-студентам: Игнатовой М.В. и Корнякову И.В.

Список литературы:

Монографии:

1. Пеков И. В., Подлесный А. С., Минералогия Кукисвумчоррского месторождения (щелочные пегматиты и гидротермалиты). Ассоциация ЭкоСт. Минералогический Альманах, выпуск 7, 2004, 176 стр.
2. Хомяков А. П. Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. - М., Наука, 1990. 196 с.
3. Яковенчук В.Н. , Иванюк Г.Ю. , Пахомовский Я.А. , Меньшиков Ю.П. Минералы Хибинского массива. - М.: Изд. "Земля", 1999. 326 с., 417 илл.
4. Яковенчук В. Н. Минералогия и условия образования карбонатов в гидротермальных жилах Кукисвумчоррского месторождения (Хибинский массив). Дисс. к.г.-м.н. Апатиты, 1995. 189 с.
5. Пеков И. В. Минералогия редкоземельных элементов в высоко щелочных пегматитах и гидротермалитах (на примере Хибинского, Ловозерского и Илимаусакского массивов). Дисс. к.г.-м.н. М., МГУ, 1997. 237 с.

Статьи в сборниках:

6. Волошин А. В., Субботин В. В., Яковенчук В. И., Пахомовский Я. А., Меньшиков Ю. П., Зайцев А. Н. Маккельвеит из карбонатитов и гидротермалитов щелочных пород Кольского полуострова (первые находки в СССР) // ЗВМО, вып. 1990. С. 76-86.
7. Волошин А. В., Субботин В. В., Яковенчук В. Н., Пахомовский Я. А., Меньшиков Ю. П., Надежина Т. Н., Пушаровский Д. Ю. Новые данные об эвальдите // Минералы и парагенезисы минералов. ЗВМО. 1992. С. 56-67.
8. Пеков И. В. Иттриевая минерализация в Хибино-Ловозерском щелочном комплексе (Кольский полуостров) // ЗВМО, 1998. 127, 5, 66-85.
9. Субботин В. В., Волошин А. В., Пахомовский Я. А., Меньшиков Ю. П. Фатерит из карбонатитов Вуориярви (Кольский полуостров) // Новые данные о минералах. М.: Наука, 1989. Вып. 36. С. 174-181.
10. Хомяков А. П., Победимская Е. А., Чинь Тхи Ле Тхы. Щелочные карбонаты Хибинского массива и их кристаллохимические особенности // Кристаллохимия и рентгенография минералов. Л.: Наука, 1987. С. 123-137.

Статьи в журналах:

11. Чинь Тхи Ле Тхы, Победимская Е. А., Надежина Т. Н., Хомяков А. П. Полиморфизм доннейита $(\text{Na,TR})\text{Sr}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Вестник МГУ, 1992. Серия 4, геология, №5, 69-78.
12. Chao G. Y., Mainwaring P. R., Baker J. Donnayite, $\text{NaCaSr}_3\text{Y}(\text{CO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from Mont St-Hillaire, Quebec // *Canad. Miner.* 1978. Vol. 16. P. 335-340.
13. Demartin F., Gramaccioli C. M., Campostrini I., Diella V. The crystal structure of mckelveyite-(Y)-2M, a new monoclinic polytype from Val Malenco, Italian Alps // *The Canadian Mineralogist*. 2008. Vol. 46, pp. 195-203.
14. Donnay G., Donnay J. D. H. Ewaldite, a new barium calcium carbonate. I. Occurrence of ewaldite in syntactic intergrowth with mckelveyite // *Tschermaks Mineral. Petrograf Mitt.*, 1971. Vol. 15. P. 185-200.
15. Milton C., Ingram B., Clark J. R., Dwornik E. J. Mckelveyite, a new hybrous sodium barium rare-earth uranium carbonate mineral from the Green River Formation, Wyoming // *Amer. Miner.* 1965. Vol. 50. P. 593-612.

Ресурсы сети Интернет:

16. <http://www.mindat.org/>