

УДК 548.736.6

**ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ ДАВИНА  
ИЗ ТУЛТУЙСКОГО ЛАЗУРИТОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ПРИБАЙКАЛЬЕ)**

© 2010 А.Н. Сапожников\*

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск**Статья поступила 30 апреля 2009 г.**С доработки — 19 июня 2009 г.*

Проведенное исследование показало существование в структуре прибайкальского давина серы в двух формах — сульфатной и сульфидной. Присутствие дисульфида  $S_2^{2-}$  позволяет устранить дисбаланс зарядов в химической формуле, который возникал, главным образом, в результате представления в минерале всей серы только в сульфатной форме. До настоящего времени сульфидную серу не наблюдали в минералах давиновой подгруппы.

**Ключевые слова:** группа канкринита, структура давина, анионные комплексы, сульфатная и сульфидная формы серы.

**ВВЕДЕНИЕ**

Давин — представитель минеральной группы канкринита — является каркасным алюмосиликатом и характеризуется формулой  $Na_4K_2Ca_2[Al_6Si_6O_{24}](Cl,SO_4,CO_3)_{2-3}$  [ 1 ]. По кристаллохимическим признакам в группе канкринита выделяют канкринитовую и давиновую подгруппы [ 2 ]. Топологически обе подгруппы обладают одним и тем же алюмосиликатным каркасом с широкими открытыми каналами, расположенными вдоль оси *c*, и параллельными им колонками из канкринитовых полостей. Подгруппы различаются заполнением канкринитовых полостей: в давиновой подгруппе колонки содержат непрерывные цепочки  $Ca-Cl-Ca-Cl$ , в канкринитовой — цепочки  $Na-H_2O-Na-H_2O$ . В соответствие с этим параметр *c* ячейки минералов давиновой подгруппы выше соответствующего параметра ячейки минералов канкринит-вишневитовой серии. Заполнение каналов каркаса катионами и анионными комплексами представлено в табл. 1.

Объектом нашего исследования послужил давин, обнаруженный на Тултуйском лазуритовом месторождении в Прибайкалье [ 11 ]. Причина, которая побудила нас заняться изучением его кристаллической структуры, состояла в необычности химического состава минерала, пересчет которого на приведенную выше типовую формулу не позволял сбалансировать ее по зарядам из-за избытка анионов.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Химический состав минерала определяли дважды: на волновом рентгеновском микроанализаторе JСХА-733 в Институте геохимии СО РАН и на цифровом электронном сканирующем микроскопе VEGA TS 5130MM, оснащенный энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором с полупроводниковым Si(Li) детектором INCA Energy, в Институте экспериментальной минералогии РАН. Изучено 11 зерен давина, в числе анализируемых находился и кристалл, с которого был получен массив рентгеновских дифракционных данных, использованных в на-

---

\* E-mail: sapozh@igc.irk.ru

## Кристаллохимические данные для минералов с канкринитовой топологией каркаса

Подгруппа канкринита	Состав внекаркасных катионов и анионов		Параметр ячейки		
Минерал	Канал	Полость	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
Канкринит [ 3 ]	$\text{Na}_{4,0}\text{Ca}_{1,5}(\text{CO}_3)_{1,6}$	$\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	12,590	5,117	702
Вишневит [ 4 ]	$\text{Na}_{4,5}\text{K}_{1,0}\text{Ca}_{0,1}(\text{SO}_4)_{0,9}$	$\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	12,685	5,179	722
Питильяноит [ 5 ]	$\text{Na}_{4,0}\text{K}_{2,0}(\text{SO}_4)_{1,0}$	$\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	12,772*	5,221	737
К-вишневит [ 6 ]	$\text{Na}_{2,6}\text{K}_{3,0}(\text{SO}_4)_{0,8}$	$\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	12,834	5,272	752
Подгруппа давина	Состав внекаркасных катионов и анионов		Параметры ячейки		
Минерал	Канал	Полость	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
CO <sub>3</sub> -давин [ 2 ]	$\text{Na}_{4,6}\text{K}_{0,7}\text{Ca}_{0,6}\text{Cl}_{0,3}(\text{CO}_3)_{0,9}(\text{SO}_4)_{0,2}$	$\text{Ca}_2\text{Cl}_2$	12,692	5,333	744
Давин (Забаргад) [ 7 ]	$\text{Na}_{5,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Cl}_{0,5}(\text{SO}_4)_{1,0}$	$\text{Ca}_2\text{Cl}_2$	12,736	5,336	750
Давин (Монте-Сомма) [ 8 ]	$\text{Na}_{4,4}\text{K}_{1,5}\text{Ca}_{0,1}\text{Cl}_{0,8}(\text{SO}_4)_{0,6}$	$\text{Ca}_2\text{Cl}_2$	12,705	5,368	750
Микросоммит [ 9 ]	$\text{Na}_{4,3}\text{K}_{1,6}\text{Ca}_{0,1}\text{Cl}_{0,3}(\text{SO}_4)_{0,9}$	$\text{Ca}_2\text{Cl}_2$	12,795*	5,358	760
Квадридавин [ 10 ]	$\text{Na}_{4,0}\text{K}_{1,4}\text{Ca}_{2,2}\text{Cl}_{1,8}(\text{SO}_4)_{0,1}$	$\text{Ca}_2\text{Cl}_2$	12,885**	5,371	772

\* Приведенный параметр  $a$ , равный  $a_{\text{истинный}}/\sqrt{3}$ .

\*\* Приведенный параметр  $a$ , равный  $a_{\text{истинный}}/2$ .

стоящей работе для изучения его структуры. В минерале все определения (120 анализов) показали равномерное распределение минералообразующих элементов и были близки между собой. Содержание групп CO<sub>3</sub> установлено Н.В. Чукановым (Институт проблем химической физики РАН) с помощью методов инфракрасной спектроскопии. В качестве эталона использовали канкринит с известным содержанием CO<sub>3</sub>, что позволило из ИКС оценить количество карбонатных групп в прибайкальском давине как 0,79 на формулу [ 11 ]. Пересчет среднего химического состава прибайкальского давина на 12 (Si+Al) соответствует формуле:

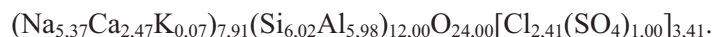


которая не сбалансирована по зарядам — суммы катионов и анионов соответственно составляют (+52,58) и (–53,48) единицы заряда. Здесь вся сера представлена в сульфатной форме, однако данные инфракрасной спектроскопии [ 11 ] определенно указывают на пониженное содержание групп SO<sub>4</sub> в минерале по сравнению с высокосульфатными давинами и вишневитами, что позволяет предположить присутствие сульфидной серы в составе прибайкальского давина. К сожалению, мы не смогли проверить наличие сульфидной серы в минерале классическими методами химического анализа из-за недостаточного количества материала.

Дифракционный класс симметрии  $6/m$  установлен из кфорограмм, на которых систематические погасания рефлексов типа  $(00l)$  с  $l = 2n + 1$  определили пространственную группу  $P6_3/m$  или  $P6_3$ . Параметры гексагональной ячейки:  $a = 12,679(3)$ ,  $c = 5,321(1) \text{Å}$ ,  $V = 740,7(3) \text{Å}^3$  уточнены на автоматическом рентгеновском монокристалльном дифрактометре Nikolett R3 по 30 рефлексам. Массив из 3370 интенсивностей получен И.В. Рождественской (Санкт-Петербургский государственный университет) на этом же дифрактометре от образца размером  $0,26 \times 0,16 \times 0,1$  мм, MoK $\alpha$ -излучение, 40 кВ, 30 мА, графитовый монохроматор, переменная скорость сканирования от 2 до 30 град./мин,  $2\theta_{\text{max}} = 80^\circ$ , в интервале обратного пространства от  $(hkl)_{\text{min}} = (0\ 0\ -10)$  до  $(hkl)_{\text{max}} = (23\ 23\ 10)$ . Все расчеты выполнены по усредненному массиву из 1994 рефлексов с  $F(hkl) > 4,00\sigma_F$  по системе кристаллографических программ AREN [ 12 ].

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ

Кристаллические структуры химических разновидностей давина (см. табл. 1) определены достаточно надежно, поэтому в качестве первоначального приближения были использованы координаты атомов бескалиевого давина с острова Забаргад [ 7 ]. По химическому составу прибайкальский давин и давин с Забаргада близки, содержат практически одинаковое количество серы и различаются главным образом тем, что первый содержит углекислоту, а во втором больше хлора. Формула давина с Забаргада сбалансирована по зарядам:



Определение структуры выполнено в пространственной группе  $P6_3$ . При использовании приведенных в [ 7 ] координат атомов каркаса и атомов Ca и Cl в колонках получено значение  $R = 0,182$ . Последующее добавление атомов Na1 и Na2, S1 и S2, а также атомов углерода и кислорода группы ОС в позиции CO<sub>3</sub>, выявленные из синтезов Фурье, снизило  $R$  до 0,104. Следует отметить, что в структуре давина с Забаргада атомы сульфатной серы S1 и S2 распределены в широких каналах каркаса по двум кристаллографически неэквивалентным позициям: S1 находится в частной позиции на оси  $b_3$ , а S2 смещена с этой оси на 0,58 Å в общее положение. В процессе уточнения структуры прибайкальского давина координаты атома S2 существенно изменились, в результате его смещение от оси  $b_3$  увеличилось до 1,16 Å.

На начальных стадиях уточнения мы пытались окружить позицию S2 тетраэдром, как это сделано в [ 7 ], однако последующие уточнения позиционных и тепловых параметров атомов кислорода этого тетраэдра неизменно приводили к очень высоким значениям погрешности уточняемых параметров и заставили отказаться от кислородного окружения серы S2. Расстояние между атомами в позициях S2, которое после уточнения составило 2,01 Å, оказалось близким расстоянию S—S в сульфидах, что позволило сделать вывод о заполнении позиции S2 в структуре прибайкальского давина сульфидной серой. Таким образом, в структуре изученного минерала позиции серы S1 и S2 оказались неэквивалентными не только кристаллографически, но и химически. После нескольких циклов уточнения были рассчитаны разностные синтезы электронной плотности, позволившие локализовать координирующий сульфатную серу S1 атом кислорода OS, образующий базальные вершины тетраэдра SO<sub>4</sub>. Оценка количества групп CO<sub>3</sub> в ячейке проведена по заселенности позиций атомов кислорода ОС. В смешанной позиции М размещены атомы углерода и кислорода апикальной вершины тетраэдра SO<sub>4</sub>. Катионные позиции Na1 и Na2 были заполнены одинаково (0,92Na+0,08Ca) по данным химического анализа. Полученная модель уточнена с учетом смешанных кривых атомного рассеяния до  $R = 0,060$  в изотропном приближении и  $R = 0,041$  в анизотропном. Координаты позиций атомов и их тепловые параметры приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов, кратность ( $Q$ ) и заселенность ( $q$ ) позиций и эквивалентные тепловые параметры в структуре прибайкальского давина

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$Q$	$q$	$B_{\text{экв}}, \text{Å}^2$	Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$Q$	$q$	$B_{\text{экв}}, \text{Å}^2$
Si	0,3274(0)	0,4083(0)	0,7924(0)	6	1	0,50(1)	Na1	0,2469(2)	0,1268(1)	0,8362(4)	6	0,75	2,19(3)
Al	0,0693(0)	0,4081(0)	0,7945(2)	6	1	0,56(1)	Na2	0,3023(5)	0,1552(4)	0,8214(10)	6	0,28	2,62(8)
O1	0,2132(2)	0,4282(2)	0,7434(4)	6	1	1,23(3)	S <sup>6+</sup>	0	0	0,916(4)	2	0,17	9,20(18)
O2	0,0994(2)	0,5563(1)	0,7836(5)	6	1	1,16(3)	S <sup>2-</sup>	0,039(4)	-0,066(4)	0,570(7)	6	0,10	8,77(35)
O3	-0,0269(2)	0,3128(2)	0,5563(4)	6	1	1,08(3)	M	0	0	0,188(5)	2	0,50	4,67(40)
O4	0,0092(2)	0,3305(2)	0,0741(4)	6	1	0,98(3)	OC	0,0552(9)	0,1190(8)	0,684(2)	6	0,33	2,59(14)
Ca	1/3	2/3	0,7455(1)	2	1	0,85(1)	OS	0,046(3)	0,118(2)	0,764(5)	6	0,17	3,71(31)
Cl	0,318(5)	0,643(2)	0,2494(4)	6	1/3	3,73(6)							

Примечание. Na1 = Na2 = Na<sub>0,92</sub>Ca<sub>0,08</sub>; M = C<sub>0,66</sub>O<sub>0,34</sub>.

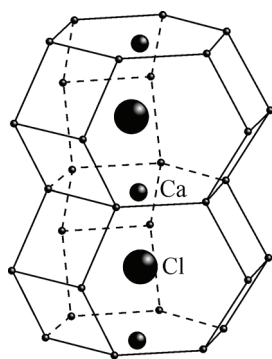


Рис. 1. Фрагмент колонки из канкринитовых полостей с кластерами  $[CaCl]^+$  в структуре давина

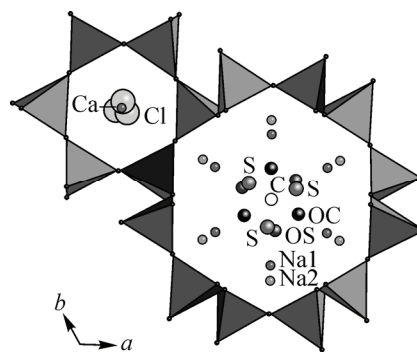


Рис. 2. Проекция структуры прибайкальского давина вдоль  $[001]$ .  
 ОС — атомы кислорода группы  $CO_3$ , OS — базальные атомы кислорода тетраэдра  $SO_4$ , S — сульфидная сера

### ОПИСАНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ СТРУКТУРЫ

В изученном минерале атомы Al и Si упорядочены по тетраэдрическим позициям каркаса, о чем свидетельствуют средние величины расстояний катион—анион в тетраэдрах  $\langle Al-O \rangle = 1,736$  и  $\langle Si-O \rangle = 1,611$  Å.

В колонках из канкринитовых полостей располагаются цепочки кластеров  $[CaCl]^+$ , при этом Ca локализован в центре 6-членных колец из тетраэдров на оси 3 (рис. 1). Атом Cl смещен с этой оси в общее положение и занимает статистически заселенную на  $1/3$  позицию около центра полости (рис. 2). Смещение с оси 3 атома Cl в давинах или молекулы  $H_2O$  в канкринитах наблюдается у всех минералов, приведенных в табл. 1.

Из заселенности позиций атомов кислорода ОС и OS (см. табл. 2) следует, что суммарное количество групп  $CO_3$  и  $SO_4$  в элементарной ячейке изученного минерала равно единице. Учитывая стремление высокозарядных катионов к разобщению, можно утверждать, что в каждой конкретной ячейке будет находиться или катион  $C^{4+}$ , или катион  $S^{6+}$ . Углерод и сульфатная сера размещаются на оси  $b_3$  в широком канале структуры, а около его стенок располагаются катионы Na1 и Na2 (см. рис. 2). Суммарное заселение позиций последних близко 1, при этом менее заполненная позиция Na2 находится ближе к стенке канала. Треугольники из анионов ОС, OS и S находятся между катионами Na и расположенными на оси  $b_3$  катионами S1 и C (см. рис. 2). Треугольники из базальных атомов кислорода OS тетраэдра  $SO_4$  и атомов сульфидной серы S ориентированы примерно одинаково, ориентация группы  $CO_3$  им противоположна. Статистическая заселенность позиций анионов в канале вносит неопределенность в построение координационного полиэдра вокруг Na1 и Na2. С полной определенностью в полиэдры входят атомы кислорода каркаса, так как у них коэффициент заселения равен 1. Из рис. 2—4 следует, что атомы кислорода каркаса координируют позиции Na1 и Na2 лишь со стороны стенок канала, а их окружение со стороны оси  $b_3$  дополняют анионы ОС, OS и S. Заселенность позиций последних меньше заселенности позиций Na1 и Na2, поэтому в конкретных ячейках в координационные полиэдры вместе с атомами кислорода каркаса будут входить, чередуясь, только некоторые из перечисленных выше анионов. Возможные варианты координационных полиэдров вокруг позиций Na1 и Na2 представлены на рис. 3 и 4. В табл. 3 соответствующие им межатомные расстояния выделены скобками в списке всех расстояний катион—анион для позиций Na1 и Na2, величина которых меньше 3 Å. Сульфидная сера может располагаться между позициями Na1 и Na2, отстоящими друг от друга на  $1/2 c$  (см. рис. 4). Разместить анионы S между аналогично расположенными позициями Na1 не позволяет укороченное расстояние  $S-Na1 = 2,00$  Å.

Для атомов кислорода каркаса и анионов ОС, OS и S выполнен расчет локального баланса валентностей по формулам из [13]. Валентности связей  $S_{ij}$  рассчитаны по формуле:  $S_{ij} = \exp[(R_{1j} - R_{ij})/0,37]$ , где  $R_{ij}$  — экспериментальные значения межатомных расстояний из

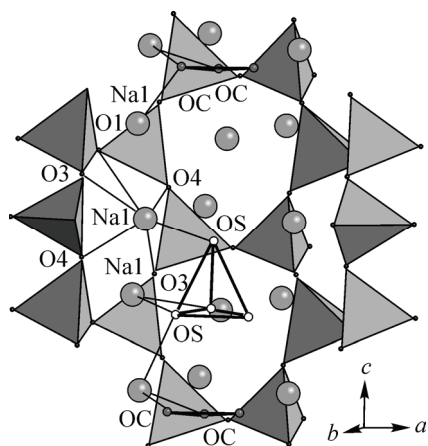


Рис. 3. Анионное окружение позиций Na1 в структуре прибайкальского давина. O1, O3, O4 — атомы кислорода каркаса, OC — атомы кислорода группы CO<sub>3</sub>, OS — атомы кислорода тетраэдра SO<sub>4</sub>

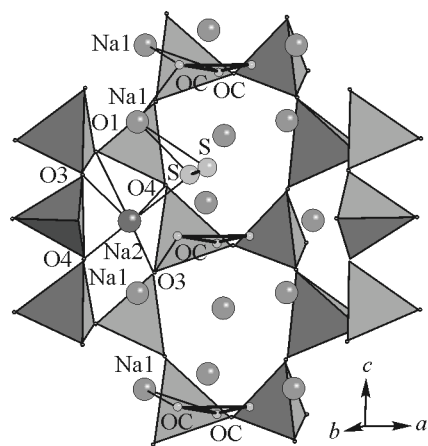
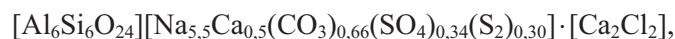


Рис. 4. Анионное окружение позиции Na2 в структуре прибайкальского давина. O1, O3, O4 — атомы кислорода каркаса, OC — атомы кислорода группы CO<sub>3</sub>, S — сульфидная сера

табл. 3;  $R_{ij}$  — длины связей единичной валентности ( $S_{ij} = 1$ ) для соответствующих атомных пар, взятые из Приложения 1 работы [13]. Для ионов кислорода в позициях OC и OS суммы валентностей связей отличаются от валентности O<sup>2-</sup> в среднем на 10 % (табл. 4).

Вычисленная величина валентности связей для аниона в позиции S близка единице. Известно, что атомы серы могут объединяться в полисульфидные ионы от S<sub>2</sub><sup>2-</sup> до S<sub>6</sub><sup>2-</sup> [14, 15]. Если сульфидную серу, обнаруженную в структуре прибайкальского давина, представить в виде треугольника S<sub>3</sub><sup>2-</sup>, то на каждую его вершину будет приходиться лишь 0,67 единицы валентности. Значительно лучшее совпадение с вычисленной валентностью получается, если сульфидную серу представить в виде гантели S<sub>2</sub><sup>2-</sup>. В этом случае S-треугольник, изображенный на рис. 2, можно интерпретировать как результат статистического заселения гантелями S<sub>2</sub><sup>2-</sup> позиций сульфидной серы в широких каналах каркаса (см. рис. 4). Анионы сульфидной серы, как и другие анионы структуры, участвуют в формировании координационных полиэдров вокруг позиций Na1 и Na2, находясь от них на приемлемых расстояниях (см. табл. 3). Перевод части серы в форму S<sub>2</sub><sup>2-</sup> уменьшил общий отрицательный заряд серосодержащих комплексов, что способствовало устранению дисбаланса зарядов в химической формуле прибайкальского давина.

В результате рентгеноструктурного анализа получена сбалансированная по зарядам кристаллохимическая формула минерала:



где квадратными скобками выделены составы каркаса, канала и полостей. Содержание в ней серы составляет 0,94 и находится в хорошем соответствии с ее количеством, равным 0,95, в химической формуле, рассчитанной по результатам микронзондового анализа. Коэффициент атома углерода немного меньше, чем в химической формуле (0,66 и 0,79 соответственно), однако разница между коэффициентами укладывается в погрешность оценки количества карбонатных групп в минерале по ИК спектрам.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в структуре прибайкальского давина атомы Al и Si распределены упорядоченно по полностью заселенным тетраэдрическим положениям каркаса. Все позиции внекаркасных атомов, за исключением позиции Ca в колонках, заселены статистически. Проведенное



## Межатомные расстояния, Å

Si—O <sub>1</sub>	1,610(3)	Al—O <sub>1</sub>	1,733(3)	Ca—O <sub>1</sub>	2,618(2) × 3
O <sub>2</sub>	1,605(1)	O <sub>2</sub>	1,719(2)	O <sub>2</sub>	2,577(2) × 3
O <sub>3</sub>	1,612(2)	O <sub>3</sub>	1,755(2)	Cl	2,653(2)
O <sub>4</sub>	1,616(2)	O <sub>4</sub>	1,734(2)	Cl	2,695(2)
	<1,611>		<1,735>		
S <sup>6+</sup> —OS	1,53(2) × 3	M(C)—OC	1,30(1) × 3	S <sup>2-</sup> —S <sup>2-</sup>	2,01(5)
M(OS)	1,45(3)				

## Возможные варианты координационных полиэдров вокруг позиций Na1 и Na2

Na1—O4	2,558(2)		Na2—O4	2,355(6)	
O4	2,664(3)		O4	2,591(7)	
O3	2,589(3)		O3	2,375(7)	
O3	2,663(2)		O3	2,595(6)	
O1	2,941(3)		O1	2,636(6)	
{OC 2,452(7)}	1 вариант (рис. 3)		{OC 2,78(1)}	1 вариант	
{OC 2,51(1)}			{OC 2,953(7)}		
{OC 2,32(1)}	2 вариант (рис. 3)		{OS 2,77(1)}	2 вариант	
{OS 2,823(8)}	3 вариант (рис. 3)		{S <sup>2-</sup> 2,55(2)}	3 вариант	
{OS 2,23(1)}	4 вариант (рис. 3)				
{OS 2,52(3)}					
{OS 2,68(2)}	5 вариант (рис. 3)				
{OC 2,452(7)}					
{OC 2,51(1)}					
{OC 2,32(1)}	6 вариант (рис. 4)				
{S <sup>2-</sup> 2,59(4)}					
{S <sup>2-</sup> 2,91(3)}					
S <sup>2-</sup> 2,00(2)	Укороченное расстояние				

Примечание. M(C) и M(OS) — соответственно углерод и апикальный атом кислорода тетраэдра SO<sub>4</sub> в смешанной позиции M.

В построении полиэдра вокруг позиции Na1 или Na2 участвуют атомы кислорода каркаса (O4, O3 и O1) и анионы одного из приведенных выше вариантов координации. Варианты выделены в результате анализа рис. 3 и 4.

исследование показало существование в структуре прибайкальского давина серы в двух формах — сульфатной и сульфидной. До настоящего времени сульфидную серу не наблюдали в минералах давиновой подгруппы (см. табл. 1). По сравнению с давином с Забаргада, в структуре изученного минерала позиции серы S1 и S2 неэквивалентны не только кристаллографически, но и химически. Нахождение в структуре дисульфида S<sub>2</sub><sup>2-</sup> позволяет устранить дисбаланс зарядов в химической формуле, который возникал, главным образом, в результате представления в минерале всей серы только в сульфатной форме. Подобный дисбаланс зарядов наблюдается в эмпирических формулах лазурита — минерала, содержащего в своем составе сульфатную и сульфидную формы серы, при представлении последней в виде S<sup>2-</sup>. В работах по иссле-

Т а б л и ц а 4

## Валентности связей для ионов кислорода каркаса и анионов канала

Атомы кислорода каркаса	Катион					Сумма	
	Si	Al	Ca	0,75Na1	0,28Na2		
O1	1,04	0,80	0,17	0,03	0,03	2,08	
O2	1,05	0,83	0,19	—	—	2,08	
O3	1,03	0,75	—	0,16	0,09	2,04	
O4	1,02	0,80	—	0,16	0,10	2,08	
Анионы канала	Катион					Сумма	
	C	S <sup>6+</sup>	Na1	Na1	Na1		Na2
OC	1,27	—	0,17	0,15	0,25	—	1,84
OS <sub>аппк</sub>	—	1,60	0,06	0,06	0,06	—	1,78
OS	—	1,29	0,31	0,14	0,09	—	1,83
S <sup>2-</sup>	—	—	0,46	0,05	—	0,51	1,02

дованию кристаллических структур анизотропных модификаций лазурита [16—18] установлено объединение сульфидной серы в группы S<sub>2</sub><sup>2-</sup>, что делает формулу лазурита электронейтральной.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-05-00089-а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Минералы*. Справочник, Т. 5: Каркасные силикаты. Вып. 2: Фельдшпатоиды. – М.: Наука, 2003.
2. Ballirano P., Bonaccorsi E., Merlino S., Maras A. // *Canad. Miner.* – 1998. – **36**. – P. 1285 – 1292.
3. Grundy Y.D., Hassan I. // *Ibid.* – 1982. – **20**. – P. 239 – 251.
4. Hassan I., Grundy Y.D. // *Ibid.* – 1984. – **22**. – P. 333 – 340.
5. Merlino S., Mellini M., Bonaccorsi E. et al. // *Amer. Mineral.* – 1991. – **76**. – P. 2003 – 2008.
6. Пуцаровский Д.Ю., Ямнова Н.А., Хомяков А.П. // *Кристаллография*. – 1989. – **34**, № 1. – С. 67 – 70.
7. Bonaccorsi E., Merlino S., Pasero M. // *Acta Vulcanolog. Marinelli Volume*. – 1992. – **2**. – P. 55 – 63.
8. Bonaccorsi E., Merlino S., Pasero M. // *N. Jb. Miner. Mh.* – 1990. – **Н. 3**. – P. 97 – 112.
9. Bonaccorsi E., Merlino S., Pasero M., Macedonio G. // *Phys. Chem. Miner.* – 2001. – **28**. – P. 509 – 522.
10. Bonaccorsi E., Merlino S., Orlandi P. et al. // *Eur. J. Mineral.* – 1994. – **6**. – P. 481 – 487.
11. Сапожников А.Н., Чуканов Н.В., Суворова Л.Ф. и др. // *Записки Росс. минералог. об-ва*. – 2006. – № 3. – С. 77 – 84.
12. Андрианов В.И. // *Кристаллография*. – 1987. – **32**, № 1. – С. 228 – 321.
13. Урусов В.С., Орлов И.П. // *Там же*. – 1999. – **44**, № 4. – С. 736 – 760.
14. Белов Н.В. *Очерки по структурной минералогии*. – М.: Недра, 1976.
15. Уэллс А. *Структурная неорганическая химия Т. 2*. – М.: Мир, 1987.
16. Евсюнин В.Г., Сапожников А.Н., Кашаев А.А., Расцветаева Р.К. // *Кристаллография*. – 1997. – **42**, № 6. – С. 1014 – 1021.
17. Евсюнин В.Г., Расцветаева Р.К., Сапожников А.Н., Кашаев А.А. // *Там же*. – 1998. – **43**, № 6. – С. 1057 – 1060.
18. Болотина Н.Б., Расцветаева Р.К., Сапожников А.Н. // *Там же*. – 2006. – **51**, № 4. – С. 630 – 637.