

Кристаллохимия, свойства и синтез микропористых силикатов, содержащих переходные элементы

Н.В.Чуканов, И.В.Пеков, Р.К.Расцветаетаева

Институт проблем химической физики Российской академии наук

142432 Черногловка Московской области, факс (096) 515–5420

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Геологический факультет

119992 Москва, Ленинские горы, факс (095) 932–8894

Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова Российской академии наук

117333 Москва, Ленинский просп., 59, факс (095) 135–5210

Проанализированы и обобщены опубликованные в последние годы данные по методам синтеза, физико-химическим свойствам и кристаллохимии силикатных микропористых материалов, содержащих переходные элементы (амфотеросиликатов). В структурах этих материалов, в отличие от обычных алюмосиликатных цеолитов, каркасообразующую роль наряду с тетраэдрически координированными атомами играют атомы различных элементов (Ti, Nb, Zr, Ta, Sn, W, Fe, Mn, Zn и др.) с координационными числами 6 или 5. Многие амфотеросиликаты обладают свойствами ионообменников, катализаторов окислительно-восстановительных реакций, сорбентов и др. Структурное многообразие синтетических и природных амфотеросиликатов создает основу для получения микропористых материалов с различными свойствами.

Библиография — 195 ссылок.

Оглавление

I. Введение	227
II. Синтез микропористых амфотеросиликатов	228
III. Особенности кристаллохимии амфотеросиликатов с цеолитными свойствами	229
IV. Свойства микропористых силикатов, содержащих переходные элементы	242

I. Введение

Цеолиты находят все более широкое применение в промышленности и сельском хозяйстве, что обусловлено в основном их сорбционными, ионообменными и каталитическими свойствами.

Каркасные структуры традиционных цеолитов и цеолитных материалов, таких как алюмосиликаты, алюмофосфаты,

силикоалюмофосфаты, силикагели, образованы четырехкоординированными элементами (Si, Al, P, B, Be, Zn и др.). Однако исследования последних 20–30 лет показали, что способностью к ионному обмену с растворами, надкритическими флюидами и расплавами электролитов без разрушения кристаллической структуры обладают также многие титано-, ниобо- и цирконосиликаты, танталаты, ниобаты, уранилфосфаты и т. д. Классификация (правда, весьма неполная) активных центров обмена, основанная на различиях в характере заряженных полианионных матриц, была дана Челищевым с соавт.¹ В этой же работе отмечено, что целый ряд твердых веществ с неалюмосиликатными каркасами, не обнаруживающих ионообменных свойств при комнатной температуре, в надкритических условиях становятся ионитами.

Начиная с 1990-х гг. растет интерес к синтезу цеолито-подобных материалов нового типа, в первую очередь силикатов, каркасы которых наряду с тетраэдрическими фрагментами содержат пяти- и шестикоординированные атомы Ti, Nb, Zr, Al, V, Ga и др. В 1996 г. появился первый обзор² подобных исследований, содержащий ссылки на 43 оригинальные работы. Цеолитные материалы этого типа, каркасы которых обычно содержат атомы переходных элементов, отличаются значительным структурным разнообразием, что дает возможность получать микропористые материалы с широким диапазоном физических и химических свойств.

Н.В.Чуканов. Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории кинетики термического разложения ИПХФ РАН. Телефон: (095) 720–4959, e-mail: chukanov@icp.ac.ru
Область научных интересов: микроструктура твердых веществ, кинетика твердофазных реакций, цеолиты, ИК-спектроскопия.

И.В.Пеков. Кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник кафедры минералогии геологического факультета МГУ. Телефон: (095) 939–4959, e-mail: mineral@geol.msu.ru
Область научных интересов: минералогия щелочных комплексов, цеолиты.

Р.К.Расцветаетаева. Доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурного анализа ИК РАН. Телефон: (095) 135–0330, e-mail: rast@ns.cryst.ras.ru
Область научных интересов: кристаллохимия неорганических веществ, рентгеноструктурный анализ.

Дата поступления 21 февраля 2003 г.

В целом данные по синтезу и ионообменным свойствам микропористых титано-, цирконо- и ниобосиликатов довольно скудные. Это связано со значительными затратами средств и времени для проведения подобного синтеза, отсутствием надежных методов прогноза структуры и свойств образующихся продуктов и сложностью изучения этих формирующихся в виде тонких порошков, зачастую структурно неупорядоченных и фазово-неоднородных веществ. Большую помощь при планировании работ по синтезу водных титано-, ниобо- и цирконосиликатов могут оказать накопленные к настоящему времени многочисленные данные по структуре, свойствам и условиям образования природных щелочных водных силикатов, содержащих амфотерные переходные элементы (Ti, Nb, Zr, Fe, Mn, Zn и др.), — так называемых амфотеросиликатов (термин был предложен Хомяковым³). Эти минералы достаточно разнообразны и нередко образуют крупные монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. К сожалению, публикации по синтетическим титано-, ниобо- и цирконосиликатам и работы по их природным аналогам (минералам) в значительной степени разобщены. В связи с этим одной из задач настоящего обзора мы считаем «наведение мостов» между данными областями, поэтому наряду с синтетическими неалюмосиликатными цеолитами большое внимание уделяется особенностям кристаллохимии амфотеросиликатов природного происхождения.

II. Синтез микропористых амфотеросиликатов

До последнего времени работы по синтезу щелочных силикатов, содержащих переходные элементы, были в значительной степени направлены на моделирование процессов минералообразования. В частности, были получены аналоги ряда минералов, имеющих цеолитоподобные структуры. Так, один из самых сложных в структурном отношении цирконосиликатов — эвдиалит — синтезирован⁴ в слабощелочной водной среде из смеси $6\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2 + 6\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ с Na_2SiF_6 или K_2SiF_6 в качестве катализаторов (интервал температур 450–550°C, давление паров воды 85–700 атм). В присутствии алюминия эвдиалит становится неустойчивым. Синтез хибинскита $\text{K}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ был осуществлен сплавлением смеси KOH , K_2CO_3 , SiO_2 и ZrSiO_4 при 1250°C с последующим постепенным охлаждением со скоростью 10 градусов в час.⁵ Натриевый аналог хибинскита — паракелдышит — синтезирован⁶ в гидротермальных условиях в системе $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$. Уже из этих примеров видно, что цеолитоподобные амфотеросиликаты, как и алюмосиликатные цеолиты, кристаллизуются в широком диапазоне температур.

Одним из первых синтезированных микропористых титаносиликатов, не имеющих аналогов среди минералов, был материал TS-1 — безалюминиевый силикат, допированный титаном,⁷ в структуре которого ионы Ti^{4+} занимают тетраэдрические позиции. Он оказался активным катализатором окислительных реакций.

В числе материалов, наиболее перспективных для практических целей (ионный обмен, катализ), оказался микропористый титаносиликат ETS-10, в структуре которого чередуются связанные вершинами тетраэдры SiO_4 и октаэдры TiO_6 , образуя в целом трехмерный каркас с широкими каналами, причем у одной из двух полиморфных модификаций ETS-10 эти каналы спиральные.^{8,9} Кремний в ETS-10 легко замещается алюминием и галлием.^{2,10} Чаще всего ETS-10 получают в гидротермальных условиях при температурах 200–220°C и pH ~10.5 из смеси TiCl_3 и/или TiCl_4 (и/или TiO_2 — рутил либо анатаз) с силикагелем при молярном отношении $\text{Si}:\text{Ti} = 5-6$ (см.¹¹); иногда синтез проводят в присутствии добавок тетраметиламмония.¹²

В ряде случаев используют более стабильный TiF_4 , в том числе в присутствии тетраметиламмония.¹³ Еще один способ состоит в получении ETS-10 непосредственно из титаносиликатных гелей с добавками другого титаносиликатного цеолита ETS-4 или органических матриц либо без добавок.¹⁴ Описан синтез Со-замещенного аналога ETS-10, содержащего кобальт в октаэдрической координации, что приводит к увеличению параметров элементарной ячейки.¹⁵ В работе¹⁶ был применен 23-факторный метод оптимизации полного состава реакционной смеси для быстрого синтеза ETS-10 и ETS-4, а также предложен способ получения ETS-10 с высокой степенью кристалличности при большом избытке воды и умеренной щелочности раствора в течение 18 ч. В этой же работе была изучена кинетика кристаллизации ETS-10 (при оптимальном с точки зрения выхода конечного продукта составе) и определена энергия активации процесса, равная 66.8 кДж·моль⁻¹. Значения энтальпии образования ETS-10 состава $\text{K}_{0.61}\text{Na}_{1.09}\text{Ti}_{1.10}\text{Si}_{4.98}\text{O}_{13} \cdot 2.89\text{H}_2\text{O}$ из оксидов и из элементов, определенные из теплоты растворения в борате свинца при 974 К, равны соответственно -262.2 ± 3.1 и -6995.2 ± 6.1 кДж·моль⁻¹ (см.¹⁷).

Первый синтез аналога минерала группы лабунцовита был осуществлен в 1996 г. в гидротермальных условиях,^{18,19} он привел к серии образцов со структурой ненадквечита и соотношением $\text{Ti}:\text{Nb}$ от 0.8 до 12.3, была также получена безниобиевая фаза, отвечающая коробицниту. По порошковым рентгенограммам и физическим свойствам, а также по химическому составу (внекаркасный катион — натрий) полученные материалы аналогичны природным минералам подгруппы ненадквечита (пространственная группа *Pham*, $a = 7.41$, $b = 14.20$, $c = 7.15$ Å).

В том же 1996 г. был синтезирован титаносиликатный материал ETS-4, который рассматривался то как тонкое срастание зорита и ненадквечита,²⁰ то как аналог зорита и полупродукт для синтеза ненадквечита,¹⁸ причем под ненадквечитом подразумевался его титановый аналог коробицнит. Последующие исследования^{21,22} подтвердили идентичность ETS-4 и зорита; таким образом, стало ясно, что коробицнит образуется как побочный продукт при синтезе ETS-4.

Легкость изоморфного замещения титана на ниобий в большинстве силикатов и во многих оксидах позволяет плавно регулировать характеристики микропористых материалов на основе этих элементов. Еще большие возможности в этом направлении дает замещение титана на цирконий. Гидротермальным способом получен²³ широкий ряд мезопористых титано- и цирконосиликатов Ti-MCM-41 и Zr-MCM-41 с соотношениями $\text{Si}:\text{Ti}$ и $\text{Si}:\text{Zr}$ от 11 до 96, а также ряд цирконо-титаносиликатных цеолитов состава $(\text{H,K})_2(\text{Zr,Ti})\text{Si}_3\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с трехмерной системой каналов, размер которых плавно меняется при изоморфном замещении титана на цирконий.²⁴ Гидротермальный синтез микропористого ионита — структурного аналога пенквилкита-1M — осуществлен²⁵ в системе $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ — триметиллитовый ангидрид. Обнаружение в природе тумчаита²⁶ — оловосодержащего циркониевого аналога пенквилкита — дает надежду на получение для этого структурного типа полной изоморфной системы $\text{Na}_2(\text{Zr,Ti,Sn})\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с плавно варьируемыми свойствами.

Кроме широко распространенного гидротермального метода для синтеза микропористых титаносиликатов применяется также метод конверсии сухого геля. В частности, на основании спектроскопических данных высказывалось предположение, что применение этого метода к гелю Ti-Nu-1 приводит к образованию микропористых материалов, содержащих титан в тетраэдрической координации.²⁷ В ряде случаев титаносодержащие микропористые материалы

были получены путем модификации боро- или алюмосиликатных цеолитов.^{28, 29} Синтезу и модификации микропористых титано-, ниобо- и цирконосиликатов посвящены также работы^{30–47}. Особенно стоит отметить гидротермальный синтез в гомогенных системах $\text{NbCl}_5\text{--SiO}_2\text{--NaOH (KOH)--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ каркасных ниобосиликатов калия и натрия, обладающих в кислых растворах ионообменной активностью по отношению к широкому набору катионов.³⁴ Описаны также методы синтеза микропористых силикатов редкоземельных элементов.^{48, 49}

Отношение $\text{M}:\text{Si}$ (где M — каркасообразующий переходный элемент) в синтетических микро- и мезопористых материалах может варьировать в очень широких пределах. Как крайние случаи цеолитов с чисто октаэдрическим каркасом можно рассматривать не содержащие кремния микропористые ниобаты, танталаты, цирконаты, станныаты и титанаты. В частности, во многих публикациях описан синтез материалов со структурой пироклора и некоторых других ниобатов, обладающих разнообразными ионообменными, транспортными и электромагнитными свойствами.^{50–55}

III. Особенности кристаллохимии амфотеросиликатов с цеолитными свойствами

1. Кристаллические структуры синтетических микропористых силикатов титана, ниобия и циркония

Цеолитные свойства многих щелочных силикатов, содержащих Ti , Nb или Zr , обусловлены различиями силовых характеристик составляющих их катионов. Переходные элементы, обладая высокими силовыми характеристиками, играют наряду с кремнием ключевую роль в структурах большинства этих соединений, образуя трехмерные каркасы, в то время как элементы с низкими силовыми характеристиками вместе с молекулами воды заполняют полости каркаса. Ниже (согласно принятой в кристаллохимии практике) T -атомы, входящие в состав комплексных анионов и образующие с кислородом ковалентные связи, называются катионами.

В отличие от алюмосиликатных цеолитов, содержащих катионы только двух типов — тетраэдрически координированные (Si , Al) и внекаркасные, цеолитоподобные материалы с каркасами смешанного типа содержат целый ряд каркасных катионов, которые можно расположить в порядке убывания силовых характеристик, проявляющегося, в частности, в уменьшении частот характеристических полос в ИК-спектрах (табл. 1).⁵⁶ Разные группы катионов играют различные роли в структурообразовании. T -, M - и, как правило, D -катионы участвуют в построении каркаса; A -катионы обычно слабо связаны с каркасом и при отсутствии стерических препятствий могут вовлекаться в процессы ионного обмена.

По аналогии с цеолитами плотность каркаса (FD) неалюмосиликатных микропористых материалов может быть рас-

считана как количество узлов каркаса, т.е. T -, M - и D -катионов, на $1000 \text{ \AA}^3$. Для алюмосиликатных каркасов в цеолитах эта величина обычно составляет от 14 до 21. Например, для широкопористого цеолита шабазита $\text{FD} = 14.5$, для широко применяемого на практике клиноптилолита $\text{FD} = 17$, для узкопористого цеолита анальцима $\text{FD} = 18.6$ и т.д. В то же время для каркасного алюмосиликата нефелина, не обладающего цеолитными свойствами при нормальных условиях, $\text{FD} = 22.1$; для α -кварца $\text{FD} = 26.8$. По-видимому, пограничные значения плотности каркаса, выше которых цеолитные свойства не проявляются, лежат в пределах $\text{FD} = 21\text{--}22$. С некоторой долей условности этот критерий, как будет видно ниже, может быть использован и для оценки цеолитных свойств различных амфотеросиликатов. При этом, разумеется, необходимо учитывать, что ионообменные и другие свойства, характерные для цеолитов, зависят от ширины и конфигурации каналов и, следовательно, определяются не только плотностью каркаса, но и размерами каркасообразующих полиэдров и их взаимным расположением, в том числе неравномерностью распределения в пространстве.

Как отмечалось выше, изучение кристаллических структур синтетических микропористых материалов затруднено из-за несовершенства кристаллов и загрязненности побочными продуктами синтеза. Вследствие этого применение прямых монокристаллических методов, как правило, становится невозможным. В большинстве случаев структура синтетических амфотеросиликатов изучалась путем анализа порошковых рентгенограмм (метод Ритвельда) или косвенно — по результатам исследования локальных структур методами ИК-, КР-, УФ-спектроскопии, а также спектроскопии ЭПР, ЯМР и др.

Наиболее детально изучен микропористый титаносиликат ETS-10, кристаллическая структура которого определена как методом Ритвельда,^{8, 9} так и рентгеноструктурным анализом монокристаллов.⁵⁷ Установлено,^{8, 9} что существуют по меньшей мере две полиморфные модификации ETS-10 и множество типов этого материала, различающихся степенью упорядоченности. Обе формы (A — пространственная группа $P4_1$, B — пространственная группа $C2/c$) характеризуются широкими порами, образованными двенадцатичленными кольцами из кремнекислородных тетраэдров. Кольца соединены через общие вершины Ti -октаэдрами в трехмерный каркас смешанного типа. Каналы в структуре модификации A имеют спиральную конфигурацию. Обычно при синтезе ETS-10 получают смесь A - и B -форм. Авторами работ^{58, 59} получено пространственное распределение внекаркасных катионов в ETS-10, а в работах^{60, 61} спектроскопическими методами (ЭПР и рентгеноспектральный анализ) исследована природа активных центров и конфигурация Ti -октаэдров.

В кристаллической структуре титаносиликата AM-4 состава $\text{Na}_3(\text{Na}, \text{H})\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{Si}_2\text{O}_6) \cdot 2.2 \text{ H}_2\text{O}$ обнаружен⁶² квази-

Таблица 1. Свойства катионов в амфотеросиликатах.

Тип позиции	КЧ	Ионный радиус, $\text{\AA}$	Примеры катионов ^a	Склонность к изоморфному замещению	Склонность к вакансионности позиции	Склонность к расщеплению позиции	Диапазон частот в ИК-спектрах, см^{-1} (см. ^b)
T	4	< 0.6	Si , Al , Zn , P^c	—	—	—	900–1100
M	6	0.6–0.7	Ti , Nb , Zr , Fe^{3+} , Y , Mn^{3+} , Sn^{4+}	+	—	—	660–700
D	6	0.7–1.0	Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg , Zn , Ca	+	+	—	440–470
A	> 6	1.1–1.5	Na , K , Ca , Sr , Ba , Pb^{2+} , H_3O^+	+	+	+	< 400

^aЗаряды указаны только в тех случаях, когда элемент может существовать в разных степенях окисления; ^bчастоты валентных колебаний катион — кислород; ^cв микропористых силикатных материалах, не содержащих переходных элементов, роль T -катионов нередко играют также V и Be .

слоистый мотив на основе цепочек из связанных ребрами титанокислородных октаэдров.

Относительное содержание Т-, М- и D-катионов в амфотеросиликатах может варьировать практически неограниченно. Как отмечалось выше, микропористые ниобаты и другие сложные оксиды можно рассматривать как предельный случай цеолитоподобных материалов, каркасы которых образованы исключительно октаэдрами MO_6 , однако обсуждение таких структур выходит за рамки настоящего обзора. Подвижность катионов в подобных материалах и, как следствие, их способность к ионному обмену и ионной проводимости связаны со структурной неупорядоченностью (см., например, работы ^{63–66}).

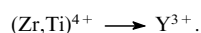
2. Кристаллические структуры природных амфотеросиликатов

В последнее десятилетие наблюдается интенсивное развитие кристаллохимии минералов. Это связано как с расширением приборно-технических возможностей (использование синхротронного излучения и высокочувствительных CCD-детекторов, улучшение программного обеспечения), так и с ростом интереса к минералам как прототипам материалов с разнообразными технологически важными свойствами, формирующимся в широких диапазонах условий (давление, температура, состав и вязкость среды, pH) и с разными характерными временами кристаллизации. Нередко сочетание этих условий трудно или даже невозможно воспроизвести в лаборатории. Достаточно напомнить, что для минералообразования природа имеет в своем распоряжении геологическое время, исчисляемое миллионами лет.

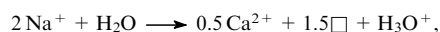
Из четырех тысяч известных в настоящее время видов минералов несколько сотен имеют цеолитоподобные структуры, т.е. обладают жесткими трехмерными каркасами, в полостях и каналах которых располагаются подвижные, слабо связанные с каркасом катионы (реже встречаются также дополнительные анионы) и молекулы воды. При этом, как уже отмечалось, лишь меньшая часть подобных минералов относится к собственно цеолитам в классическом понимании этого термина (т.е. каркасным алюмосиликатам с низкой плотностью каркаса), а наиболее многочисленны и разнообразны в структурном и химическом отношении цеолитоподобные амфотеросиликаты. Многие такие минералы встречаются в природе только в крайне высокощелочных, так называемых ультрааппаитовых горных породах, характеризующихся экстремально высокими содержаниями натрия и/или калия при относительно низкой активности алюминия. Такие породы достаточно редки, но отличаются уникальным разнообразием минерального состава. Их минералогия активно изучалась в последние два десятилетия; за этот период в них были обнаружены и детально изучены многие цеолитоподобные амфотеросиликаты. Подавляющее большинство открытий минералов этого типа приходится на четыре массива высокощелочных пород — Ловозерский и Хибинский на Кольском полуострове (Россия), Сент-Илер в Квебеке (Канада) и Илимаусак в Гренландии (Дания). Краткая сводка кристаллохимических характеристик природных микропористых амфотеросиликатов представлена в табл. 2, где эти минералы расположены в порядке увеличения плотности каркаса. Как видно из таблицы, наиболее «рыхлыми» каркасами (т.е. наименьшими значениями параметра FD) среди природных амфотеросиликатов обладают траскит, сейдит-(Ce) и зорит. Траскит, содержащий в своей структуре уникальные для минералов двенадцатичленные кольца кремнекислородных тетраэдров, в этом отношении аналогичен ETS-10. Зорит является аналогом синтетического титаносиликата ETS-4, который также рассматривается как перспективный микропористый материал. Были изучены ⁶⁷

ионообменные свойства широкопористого редкоземельного титаносиликата сейдита-(Ce) с плотностью каркаса 14.05; было показано, что большая часть содержащихся в нем ионов натрия способна легко обмениваться на Tl, K, Rb, Cs и Ba при взаимодействии с водными растворами солей этих металлов и обмен сопровождается закономерными изменениями параметров элементарной ячейки и оптических свойств. Для стенструпина (FD = 14.6) экспериментально изучен процесс выщелачивания натрия. ⁶⁸

Для минералов группы илерита ⁶⁹ (значения FD от 15.0 до 15.9) характерен устойчивый состав смешанного октаэдрически-тетраэдрического каркаса, в то время как содержание и соотношения внекаркасных катионов (включая оксоний) и количество молекулярной воды могут меняться в широких пределах. Целый ряд признаков говорит о том, что процессы ионного обмена и декатионирования в илеритоподобных фазах протекают легко. На цеолитный характер илеритоподобных минералов однозначно указывают и данные термического анализа. Так, дегидратация илерита при нагревании полностью завершается уже при 220°C, и затем как минимум до 855°C обезвоженный материал сохраняет основу структуры илерита. Процесс дегидратации обратим: при охлаждении регидратация начинается также при 220°C, а при комнатной температуре минерал за 15 ч поглощает около 95% от исходного количества воды. ⁷⁰ Основное количество воды из сазыкинаита-(Y) выделяется до 250°C (более 80% от всей потери массы, судя по опубликованной термогравиметрической кривой). После нагревания до 500°C побелевшие и потерявшие прозрачность кристаллы дают дебаграмму сазыкинаита с ослабленными диффузными линиями. ⁷¹ Цеолитную природу минералов группы илерита подчеркивает и легкость вхождения в каналы структуры сазыкинаита и пьтенкоита дополнительного (относительно минералов группы, не содержащих РЗЭ) катиона Na^+ , необходимого для компенсации избыточного отрицательного заряда, возникающего при гетеровалентном замещении



Общая схема изоморфизма, приводящая к образованию катионодефицитного кальциоилерита, в идеализированном виде выглядит так:



$\Box$ — вакансия.

С учетом характера пространственной неоднородности состава кристаллов кальциоилерита было высказано предположение, ⁶⁹ что эта схема изоморфизма одновременно является и схемой реакции природного ионообменного процесса, приведшего на позднегидротермальной стадии к превращению илерита, кристаллизовавшегося из высокощелочных растворов, в кальциоилерит.

Природные процессы выщелачивания катионов и ионного обмена, протекающие без разрушения кристаллической структуры, многократно наблюдались и для других амфотеросиликатов: минералов группы ловозерита (вынос натрия, сопровождающийся замещением кислорода на OH-группы), эльпидита, гейдоннеита, эвдиалита (замещение Na на K, Ca, H_3O^+) и др.

Завершая этот раздел, отметим, что природные амфотеросиликаты могут не только служить прототипами при создании новых микропористых материалов, но и представлять самостоятельный промышленный интерес в случае их значительных скоплений. Так, Тахтарвумчорское месторождение келдышита как сырья для производства цирконосиликатных сорбентов и ионообменников внесено в Кадастр месторождений Хибинского массива. ⁷² Эвдиалит в массивах Ловозеро и Илимаусак является породообразующим минералом и формирует богатые месторождения с запасами в

Таблица 2. Краткая кристаллохимическая характеристика цеолитоподобных амфотеросиликатных минералов.

Название	Формула ^a	Пространственная группа	$a, \text{\AA}$ $b, \text{\AA}$ $c, \text{\AA}$	$\alpha, \text{град}$ $\beta, \text{град}$ $\gamma, \text{град}$	FD ^b	Ссылки	Краткое описание строения каркаса
Траскит	Ba ₂₄ (Ca,Sr)(Ti,Fe,Mn) ₁₆ (Si ₁₂ O ₃₆)(Si ₂ O ₇) ₆ (O,OH) ₃₀ Cl ₆ · 14 H ₂ O	<i>P6m2</i>	17.88 17.88 12.30	120	11.75	73	Кольца Si ₁₂ O ₃₆ связаны кластерами из плотноупакованных диортогрупп Si ₂ O ₇ и октаэдров TiO ₆ .
Сейдит-(Ce)	Na ₄ SrCeTi(Si ₈ O ₂₂)F · 5 H ₂ O	<i>C2/c</i>	24.74 7.19 14.47	95.2	14.05	67	Трубчатые цепочки из восьмичленных кремнекислородных колец, соединенные в слои дополнительными Si-тетраэдрами. Одиночные октаэдры TiO ₆ связывают слои в ажурный каркас.
Зорит	Na ₆ Ti ₅ (Si ₆ O ₁₇) ₂ O(OH) ₄ · 11 H ₂ O	<i>Cmmm</i>	23.24 7.24 6.95		14.5	74	Ксонотлитовые ленты из восьмичленных кремнекислородных колец скрепляются Ti-полуоктаэдрами и цепочками Ti,Nb-октаэдров.
Стенструпин-(Ce)	Na ₁₄ Ce ₆ Mn ₂ Fe ₂ ^{III} Zr(PO ₄) ₆ (Si ₆ O ₁₈) ₂ (OH) ₂ · 3 H ₂ O	<i>R3m</i>	10.46 10.46 45.48	120	14.6	75	Через каждую ячейку проходят 12 слоев, состоящих из шестичленных кремнекислородных колец, скрепленных чередующимися Zr- и Mn-октаэдрами. Mn-октаэдры образуют кластеры с Fe ^{III} -октаэдрами; последние имеют общие вершины с тетраэдрами PO ₄ . Слои связаны между собой через общие вершины полиэдров SiO ₄ и MnO ₆ . Структура торостенструпина не изучена.
Торостенструпин ^c	Na _{0–5} Ca _{1–3} (Th,Y,Ln) ₆ (Mn,Fe,Ti) _{4–5} (Si ₆ O ₁₈) ₂ [(Si,P)O ₄] ₆ (OH,O) _x · <i>n</i> H ₂ O					76	
Кристаллохимическая группа комаровита							
Na-комаровит	(Na,K)(Na,Ca) _{6–x} Ln _x (Nb,Ti) ₆ .Si ₄ O ₂₆ F ₂ · 4 H ₂ O	<i>Cmmm</i>	7.31 24.59 7.40		15.0	77	Октаэдрические слои с пирохлороподобной структурой соединяются кольцами из четырехчленных кремнекислородных колец через общие вершины полиэдров. Структура не изучена.
Комаровит ^c	Ca _{2–x} (Nb,Ti) ₆ Si ₄ O ₂₆ (OH) ₂ · <i>n</i> H ₂ O ^d	? (ромбическая структура)	21.30 14.00 17.19		15.6	77	
Кристаллохимическая группа илерита							
Сазыкинаит-(Y)	Na ₅ YZrSi ₆ O ₁₈ · 6 H ₂ O	<i>R32</i>	10.82 10.82 15.81	120	15.0	78	Бесконечные винтовые цепочки (Si ₃ O ₉), вытянутые вдоль главной оси, сочленяются посредством своих висячих вершин с M-октаэдрами, образуя смешанный каркас {M(Si ₃ O ₉)}, где доминирующие M-катионы в разных случаях представлены Zr, Ti, (Y + Ln). «Шаг» цепочки (Si ₃ O ₉) вдоль оси <i>c</i> составляет три Si-тетраэдра, с этим же периодом повторяются и M-октаэдры, каждый из которых соединен с тремя кремнекислородными цепочками. В структуре присутствуют две неэквивалентные октаэдрические позиции <i>M</i> . В илерите, кальцоилерите и комковите в обеих <i>M</i> -позициях преобладает Zr, в сазыкинаите-(Y) одна из них (<i>M1</i>) селективно занята атомами Y и Ln (с соответствующим увеличением расстояния M—O), тогда как вторая (<i>M2</i>) остается циркониевой; пятенкоит-(Y) — изоструктурный аналог сазыкинаита-(Y), где Zr заменен на Ti. Структура содержит крупные полости и каналы.
Пятенкоит-(Y)	Na ₅ YTiSi ₆ O ₁₈ · 6 H ₂ O	<i>R32</i>	10.70 10.70 15.73	120	15.4	79	
Илерит	Na ₂ ZrSi ₃ O ₉ · 3 H ₂ O	<i>R32</i>	10.56 10.56		15.7	80	
			15.85	120			

Таблица 2 (продолжение).

Название	Формула ^a	Пространственная группа	<i>a</i> , Å <i>b</i> , Å <i>c</i> , Å	<i>α</i> , град <i>β</i> , град <i>γ</i> , град	FD ^b	Ссылки	Краткое описание строения каркаса
Кристаллохимическая группа илерита							Бесконечные винтовые цепочки (Si ₃ O ₉), вытянутые вдоль главной оси, сочленяются посредством своих висячих вершин с М-октаэдрами, образуя смешанный каркас {M(Si ₃ O ₉)}, где доминирующие М-катионы в разных случаях представлены Zr, Ti, (Y + Ln). «Шаг» цепочки (Si ₃ O ₉) вдоль оси <i>c</i> составляет три Si-тетраэдра, с этим же периодом повторяются и М-октаэдры, каждый из которых соединен с тремя кремнекислородными цепочками. В структуре присутствуют две неэквивалентные октаэдрические позиции <i>М</i> . В илерите, кальцоилерите и комковите в обеих <i>М</i> -позициях преобладает Zr, в сазыкинаите-(Y) одна из них (<i>М1</i>) селективно занята атомами Y и Ln (с соответствующим увеличением расстояния М—О), тогда как вторая (<i>М2</i>) остается циркониевой; пятенкоит-(Y) — изоструктурный аналог сазыкинаита-(Y), где Zr заменен на Ti. Структура содержит крупные полости и каналы.
Кальцоилерит	CaZrSi ₃ O ₉ · 3 H ₂ O	<i>R32</i>	10.50 10.50 7.97	12	15.8	69, 81	
Комковит	BaZrSi ₃ O ₉ · 3 H ₂ O	<i>R32</i>	10.53 10.53 15.74	120	15.9	82	
Кристаллохимическая группа гейдоннеита							Зигзагообразные цепочки из чередующихся шестичленных групп кремнекислородных тетраэдров связаны в каркас одиночными октаэдрами TiO ₆ .
Гейдоннеит	Na ₂ ZrSi ₃ O ₉ · 2 H ₂ O	<i>P2₁nb</i>	11.74 12.97 6.73		15.6	80	
Джорджаоит	NaKZrSi ₃ O ₉ · 2 H ₂ O	<i>P2₁nb</i>	11.84 12.94 6.73		15.5	80	
Кристаллохимическая группа лабунцовита							Каркас смешанного типа включает вытянутые вдоль направления <i>a</i> бесконечные цепочки связанных вершинами октаэдров, занятых атомами титана или ниобия, скрепленные между собой в двух других направлениях кольцами [Si ₄ O ₁₂], а в структурах некоторых моноклинных представителей группы лабунцовита — дополнительными Mg-, Fe-, Mn-, Zn- или Ca-октаэдрами. Связи между тетраэдрами SiO ₄ и октаэдрами Ti(Nb)O ₆ осуществляются через общие вершины, а между октаэдрами Ti(Nb)O ₆ и дополнительными октаэдрами — через общие ребра. Часть атомов О в октаэдрическом окружении Ti (или Nb) замещается гидроксильными группами. В структурах ромбических членов октаэдрические цепочки почти прямые, а в структурах моноклинных членов — сильно волнообразно изогнутые.
Подгруппа ненадкевичита	Na _{4–<i>x</i>} (Nb,Ti) ₂ Si ₄ O ₁₂ (O,OH) ₂ · 4 H ₂ O ^d	<i>Pbam</i>	≈ 7.4 ≈ 14.2 ≈ 7.1		16.0—16.2	83—85	
Подгруппа вуориярвита	(K,Na,Ca,Ba,Sr,H ₃ O) _{3–<i>x</i>} (Ti,Nb) ₂ · Si ₄ O ₁₂ (OH,O) ₂ · <i>n</i> H ₂ O ^d	<i>Cm</i>	≈ 14.7 ≈ 14.2 ≈ 7.9	≈ 118	16.3—17.8	84, 86—88	
Подгруппа леммлейнита	NaK(K,Ba) _{1–<i>x</i>} Ti ₂ Si ₄ O ₁₂ (OH,O) ₂ · 2 H ₂ O ^d	<i>C2/m</i>	≈ 14.3 ≈ 13.8 ≈ 7.75	≈ 117	17.3—18.4	84, 89—92	
Карупмёллерит-Са	Na ₂ (Ca,□)(Nb,Ti) ₄ [Si ₄ O ₁₂] ₂ · (OH,O) ₄ · 7 H ₂ O	<i>C2/m</i>	14.64 14.21 7.915	117.4	17.5	93, 94	
Подгруппа органоваита	K ₂ (Mn,Zn,Fe)(Nb,Ti) ₄ (Si ₄ O ₁₂) ₂ · (O,OH) ₄ · <i>n</i> H ₂ O	<i>C2/m</i>	≈ 14.5 ≈ 14.0 ≈ 15.7	≈ 118	18.3—18.8	84, 95—97	
Подгруппа кузьменкоита	K ₂ (Mn,Zn,Fe)(Ti,Nb) ₄ (Si ₄ O ₁₂) ₂ · (O,OH) ₄ · <i>n</i> H ₂ O	<i>C2/m</i> или <i>Cm</i>	≈ 14.4 ≈ 13.85 ≈ 7.8	≈ 117	18.5	98—100	

Таблица 2 (продолжение).

Название	Формула ^a	Пространственная группа	$a, \text{\AA}$ $b, \text{\AA}$ $c, \text{\AA}$	$\alpha, \text{град}$ $\beta, \text{град}$ $\gamma, \text{град}$	FD ^b	Ссылки	Краткое описание строения каркаса
Кристаллохимическая группа лабунцовита							Каркас смешанного типа включает вытянутые вдоль направления a бесконечные цепочки связанных вершинами октаэдров, занятых атомами титана или ниобия, скрепленные между собой в двух других направлениях кольцами $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$, а в структурах некоторых моноклинных представителей группы лабунцовита — дополнительными Mg-, Fe-, Mn-, Zn- или Ca-октаэдрами. Связи между тетраэдрами SiO_4 и октаэдрами $\text{Ti}(\text{Nb})\text{O}_6$ осуществляются через общие вершины, а между октаэдрами $\text{Ti}(\text{Nb})\text{O}_6$ и дополнительными октаэдрами — через общие ребра. Часть атомов O в октаэдрическом окружении Ti (или Nb) замещается гидроксильными группами. В структурах ромбических членов октаэдрические цепочки почти прямые, а в структурах моноклинных членов — сильно волнообразно изогнутые.
Подгруппа гутковаита	$\text{Na}_{1-x}(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{K})(\text{K}, \text{Ba})_2(\text{Mn}, \text{Zn}, \text{Fe}) \cdot (\text{Ti}, \text{Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}^d$	Cm	≈ 14.45 ≈ 13.9 ≈ 7.8	117.5	18.5	101 – 105	
Подгруппа лабунцовита	$\text{Na}_2\text{K}_2(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Fe})_{1-x}\text{Ti}_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2 \cdot (\text{O}, \text{OH})_4 \cdot (5-6) \text{H}_2\text{O}^d$	$C2/m$	≈ 14.3 ≈ 13.8 ≈ 7.75	≈ 117	18.4 – 18.9	84, 106, 107	
Алтисит	$\text{Na}_3\text{K}_6\text{Ti}_2(\text{Si}_8\text{Al}_2\text{O}_{26})\text{Cl}_3$	$C2/m$	10.36 16.31 9.13	105.3	16.1	108	
Лемуанит	$(\text{Na}, \text{K})_2\text{CaZr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{26} \cdot (5-6) \text{H}_2\text{O}$	$C2/c$	10.37 15.92 18.60	104.6	16.15	80	Трехэтажные слои из чередующихся шести- и десятичленных тетраэдрических колец соединены в каркас октаэдрами TiO_6 .
Ягоит	$(\text{Pb}, \text{Na})_{11}(\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mg})_4(\text{Si}, \text{Al})_{13} \cdot (\text{O}, \text{OH})_{41}\text{Cl}_3$	$P6_2c$	8.53 8.53 33.33	120	16.2	73	Структура псевдослоистая. Чередующиеся двойные (состоящие из шестичленных тетраэдрических колец) и одинарные (с разорванными пятичленными кольцами) слои связаны в каркас $(\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mg})$ -октаэдрами через общие вершины. Каналы вдоль плоскости двойных колец образованы 14-членными кольцами из кремнекислородных тетраэдров.
Ситинакит	$\text{Na}_2\text{KTi}_4(\text{SiO}_4)_2\text{O}_5\text{OH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$P4_2/mcm$	7.82 7.82 12.02		16.3	109	Кластеры $\text{Ti}_4\text{O}_{12}(\text{O}, \text{OH})_4$ из связанных ребрами октаэдров объединены в цепочки через общие (O, OH) -вершины. Одиночные тетраэдры SiO_4 связывают цепочки в каркас.
Костылевит	$\text{K}_4\text{Zr}_2\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$P2_1/a$	13.17 11.73 6.56	105.3	16.4	80	Каркас с широкими каналами образован шестичленными кольцами кремнекислородных тетраэдров, связанными октаэдрами ZrO_6 .
Умбит	$\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$P2_12_12_1$	10.21 13.24 7.17		16.5	80	Волластонитовые цепочки Si_3O_9 сшиваются одиночными октаэдрами ZrO_6 .
Кристаллохимическая группа катаплеита							В структуре катаплеита трехчленные кольца кремнекислородных тетраэдров связаны октаэдрами TiO_6 . Структура кальциокатаплеита не изучалась.
Катаплеит	$\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$P6_2/mmc, B2/b$	7.40 7.40 10.07	120	16.75	80	

Таблица 2 (продолжение).

Название	Формула ^a	Простран- ственная группа	$a, \text{\AA}$ $b, \text{\AA}$ $c, \text{\AA}$	α , град β , град γ , град	FD ^b	Ссылки	Краткое описание строения каркаса	
Кристаллохимическая группа катаплеита							В структуре катаплеита трехчленные кольца кремнекислородных тетраэдров связаны октаэдрами TiO ₆ . Структура кальциокатаплеита не изучалась.	
Кальциокатаплеит ^c	Ca ZrSi₃ O ₉ · 2 H ₂ O	гексагональная ?	7.32 7.32 10.15	120	17.0	80		
Кристаллохимическая группа ловозерита								Шестичленные тетраэдрические кольца типа [Si ₆ O ₁₂ (OH) ₃ (OH,O) ₃] связаны через общие кислородные вершины изолированными М-октаэдрами (М = Zr, Ti, Fe ^{III}). Свободные вершины Si-тетраэдров представлены группами OH ⁻ . В формировании каркаса участвуют также С-октаэдры, статистически и обычно неполностью заселенные катионами Na ⁺ , Mn ²⁺ , Ca ²⁺ , Fe ²⁺ .
Петарасит	Na ₅ Zr₂Si₆ O ₁₈ (Cl,OH) · 2 H ₂ O	<i>C2/m</i>	10.80 14.49 6.62	113.2	16.8	80		
Ловозерит	Na _{2-x} Ca(Zr,Ti) Si₆ (O,OH) ₁₈ ^d	<i>C2</i>	10.48 10.20 7.33	92.5	17.9	110		
Литвинскит	Na _{3-x} (□,Na,Mn ^{II}) ZrSi₆ O ₁₂ (OH,O) ₆ · <i>n</i> H ₂ O ^d	<i>Cm</i>	10.59 10.22 7.35	92.9	18.5	111		
Имандрит	Na ₁₂ Ca ₃ Fe₂(Si₆O₁₈)₂	<i>Pnnm</i>	10.33 10.55 7.43		19.5	112		
Цирсиналит	Na ₆ (Ca,Mn,Fe ^{II}) ZrSi₆ O ₁₈	<i>R3m</i>	10.29 10.29 26.31	120	19.9	112		
Коашвит	Na ₆ (Ca,Mn)(Ti,Fe) Si₆ O ₁₈ · H ₂ O	<i>Pbam</i>	7.32 21.08 10.26		20.2	112		
Казаковит	Na ₆ MnTiSi₆ O ₁₈	<i>R3m</i>	10.19 10.19 13.07	120	20.4	112		
Тисиналит	Na ₃ MnTiSi₆ O ₁₅ (OH) ₃	<i>R3m</i>	10.02 10.02 12.88	120	21.4	113		
Готит	Na ₄ Zn₂Si₇ O ₁₈ · 5 H ₂ O	<i>F2dd</i>	10.21 39.88 10.30		17.2	114, 115	Слои из четырех- и восьмичленных колец кремнекислородных тетраэдров соединяются одиночными тетраэдрами ZnO ₄ .	
Кристаллохимическая группа келдышита								
Хибинскит	K ₂ ZrSi₂ O ₇	<i>C2/m</i>	19.22 11.10 14.10	116.5	17.8	80	Каркас образован Zr-октаэдрами и диортогруппами (Si ₂ O ₇), причем все немостиковые атомы кислорода диортогрупп являются вершинами Zr-октаэдров.	
Келдышит	(Na,H) ₂ ZrSi₂ O ₇ · <i>n</i> H ₂ O	<i>P1̄</i>	9.0 5.34 6.96	92 116 88	20.0	80		

Таблица 2 (продолжение).

Название	Формула ^a	Пространственная группа	$a, \text{\AA}$ $b, \text{\AA}$ $c, \text{\AA}$	$\alpha, \text{град}$ $\beta, \text{град}$ $\gamma, \text{град}$	FD ^b	Ссылки	Краткое описание строения каркаса
Кристаллохимическая группа келдышита							
Паракелдышит	$\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$	$P\bar{1}$	9.31 5.42 6.66	94.9 115.3 89.6	20.1	80	Каркас образован Zr-октаэдрами и диортогруппами (Si_2O_7), причем все немостиковые атомы кислорода диортогрупп являются вершинами Zr-октаэдров.
Кристаллохимическая группа пенквилксита							
Тумчанит	$\text{Na}_2(\text{Zr}, \text{Sn})\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c$	9.14 8.82 7.54	113.2	17.9	26	Слои состава Si_4O_{11} , образованные спиральными цепочками Si_6O_{18} двух типов (закрученными по и против часовой стрелки), связаны искаженными (Ti,Zr,Sn)-октаэдрами.
Пенквилксит-1M	$\text{Na}_4\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c$	8.96 8.73 7.39	112.7	18.8	116	
Пенквилксит-2O	$\text{Na}_4\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	$Pnca$	16.37 8.75 7.40		18.9	116	
Терскит	$\text{Na}_4\text{ZrSi}_6\text{O}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$Pnc2$	14.12 14.69 7.51		18.0	117	Разветвленные цепочки $[\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_6]_\infty$, в каждом звене которых два атома кремния принадлежат основной цепи, а один — боковому тетраэдру SiO_4 , соединяются октаэдрами ZrO_6 . Каждый октаэдр связан с четырьмя цепочками и имеет две общие вершины с тетраэдрами основной цепи и две — с боковыми тетраэдрами.
Эльпидит	$\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$Pbcm$	7.14 14.68 14.65		18.2	80	Сдвоенные цепочки (ленты) из чередующихся четырехчленных кремнекислородных колец и диортогрупп Si_2O_7 связаны октаэдрами ZrO_6 .
Страховит	$\text{NaBa}_3\text{Mn}_4[(\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2] \cdot (\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	$Pmna$	23.42 12.27 7.18		19.4	118	Чередующиеся четверные кольца кремнекислородных тетраэдров и диортогрупп Si_2O_7 соединяются марганцевыми октаэдрами и полуоктаэдрами.
Икерит	$\text{Ca}_2\text{Sn}(\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$P2_1/a$	15.89 7.72 7.44	101.3	20.1	73	Гофрированные сетки из четырех- и двенадцатичленных колец кремнекислородных тетраэдров связаны октаэдрами SnO_6 через общие ребра.
Кристаллохимическая группа виноградовита							
Кукисумит	$\text{Na}_6\text{ZnTi}_4(\text{Si}_2\text{O}_6)_4\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$Pccn$	28.89 8.60 5.22		20.1	119	В структуре виноградовита послойно чередуются пироксеновые цепочки, колонки связанных ребрами октаэдров TiO_6 и димета-цепочки Si_4O_{10} . Колонки сочлененных ребрами Li-октаэдров в структуре линтисита придают каркасу дополнительную жесткость.
Виноградовит	$\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{AlSi}_6\text{O}_{23}(\text{OH}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$C2/c$	5.35 8.56 24.22	101	20.2	120	
Линтисит	$\text{Na}_3\text{LiTi}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)_2\text{O}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$C2/c$	28.58 8.60 5.22	91.0	21.8	121	

Таблица 2 (продолжение).

Название	Формула ^a	Пространственная группа	$a, \text{\AA}$ $b, \text{\AA}$ $c, \text{\AA}$	$\alpha, \text{град}$ $\beta, \text{град}$ $\gamma, \text{град}$	FD ^b	Ссылки	Краткое описание строения каркаса
Кристаллохимическая группа делиита							
Делиит	$\text{K}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$	$P\bar{1}$	7.37 7.73 6.91	106.2 111.5 100.0	20.2	80	Гофрированные слои из четырех-, шести- и восьмичленных колец кремнекислородных тетраэдров связаны октаэдрами (Zr,Ti)O ₆ через общие вершины.
Даванит ^c	$\text{K}_2\text{TiSi}_6\text{O}_{15}$	$P\bar{1}$	7.14 7.53 6.93	103.0 114.5 93.9	21.2	73	
Баотит	$\text{Ba}_4(\text{Ti,Nb})_8\text{Si}_4\text{O}_{28}\text{Cl}$	$I4_1/a$	19.99 19.99 5.91		20.3	80	
Эвдиалит	$\text{Na}_{15}\text{Ca}_6\text{Fe}_{3-x}^{\text{II}}\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{73}(\text{O,OH})_3\text{Cl}_2$ ^d	$R3m$	14.26 14.26 30.0	120	20.6	122	
Власовит	$\text{Na}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{11}$	$C2/c$	11.11 10.11 8.61	100.7	21.1	80	
Верпланкит	$\text{Ba}_4(\text{Mn,Ti,Fe})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{OH,H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3$	$P6/mmm$	16.40 16.40 7.20	120	21.5	123	Четырехчленные кольца кремнекислородных тетраэдров связаны тройными группами (Mn,Ti,Fe)-октаэдров; эффективный диаметр пустот в каркасе 7.2 Å.
Мюирит	$\text{Ba}_{10}(\text{Ca,Mn,Ti})_4\text{Si}_8\text{O}_{24}(\text{OH,Cl,O})_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$P4/mmm$	14.03 14.03 5.64		≤ 21.8	124	Восьмичленные кольца кремнекислородных тетраэдров соединены сдвоенными тригональными призмами (Ca,Mn,Ti)O ₆ . Плотность узлов каркаса зависит от вакансионности (Ca,Mn,Ti)-позиций.
Кристаллохимическая группа науязкита							
Науязкит	$\text{Na}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{26})$	$C2/m$	15.04 7.99 10.49	113.7	22.5	73	Двухслойные пакеты, образованные четырех- и шестичленными кольцами кремнекислородных тетраэдров, соединяются в каркас Fe- и Mn-октаэдрами через общие ребра.
Манганонауязкит	$\text{Na}_4\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{26})$	$C2/m$	15.03 8.00 10.48	113.5	22.5	125	

^a Полужирным шрифтом выделены каркасные катионы; ^b плотность каркаса; ^c минералы с неизученной структурой отнесены к данным кристаллохимическим группам условно по аналогии с родственными минералами; ^d в этих случаях обозначение $(n-x)$ указывают на возможность вакансионности позиции ($0 \leq x < n$).

миллионы тонн. Промышленно значимые скопления дают в массивах щелочных горных пород эльпидит (Западная Монголия), стенструпин (Гренландия), ловозерит (Кольский полуостров), а месторождения микропористого ниобата пирохлора и родственных ему минералов известны во многих регионах мира.

3. Структуры лабунцовита и его аналогов

Лабунцовит и его аналоги — это наиболее полно изученная в кристаллохимическом отношении группа цеолитоподобных титано- и ниобосиликатов.¹²⁶ На их примере удобно проиллюстрировать общие закономерности, касающиеся состава, структуры и свойств микропористых амфотеросиликатов.

В основе всех лабунцовитоподобных структур лежит каркас смешанного типа, включающий вытянутые вдоль направления *a* бесконечные цепочки связанных вершинами М-октаэдров, занятых атомами титана или ниобия, которые скреплены между собой в двух других направлениях кольцами $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$, а в структурах некоторых моноклинных представителей группы лабунцовита — еще и дополнительными D-октаэдрами. Связи между тетраэдрами SiO_4 и М-октаэдрами осуществляются через общие вершины (О), между М-октаэдрами также через общие вершины (О,ОН), а М-октаэдры и дополнительные D-октаэдры соединены общими ребрами (О—О).

Каркас содержит полости и каналы, в которых располагаются крупные катионы щелочных и щелочноземельных металлов и молекулы воды, причем для внекаркасных позиций характерно наличие вакансий. Эти особенности сближают лабунцовит и родственные ему минералы с группой цеолитов (рис. 1, 2).

По симметрии и параметрам элементарных ячеек группу лабунцовита подразделяют на следующие подгруппы:

- минералы с ромбическими структурами (подгруппа ненадквичита), пространственная группа *Pham*;
- минералы с моноклинными структурами с параметром $c \approx 7 \text{ \AA}$ (подгруппы лабунцовита, леммлейнита, кузьменкоита, вуориярвита и гутковаита), пространственные группы *C2/m* или *Cm*;
- минералы с моноклинными структурами с параметром $c \approx 15 \text{ \AA}$ (подгруппы паралабунцовита и органоваита), пространственная группа *C2/m*.

В отличие от алюмосиликатных цеолитов, где известно несколько десятков топологических типов каркасов, которые

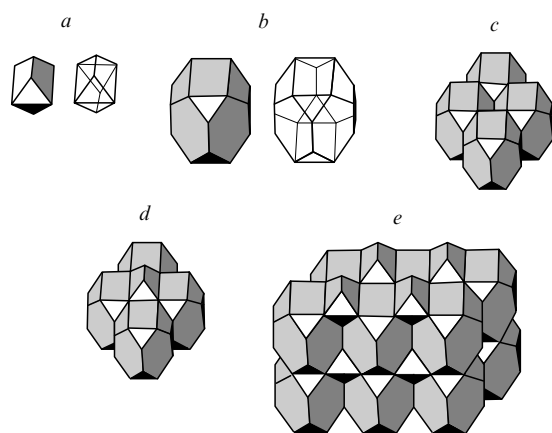


Рис. 1. Цеолитные полиэдры (*a*, *b*) и схемы их расположения (*c*, *d*, *e*) в структурах минералов подгруппы органоваита.¹²⁶ Вершины полиэдров занимают каркасообразующие катионы, а атомы кислорода располагаются на серединах ребер.

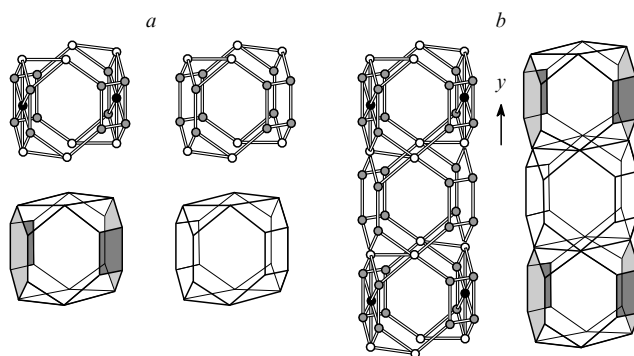
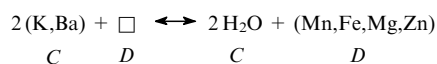


Рис. 2. Цеолитные полиэдры (*a*) и каналы (*b*) в структурах моноклинных минералов группы лабунцовита.¹²⁶ Черными кружками обозначены узлы D-октаэдров, серыми — узлы М-октаэдров, белыми — тетраэдрические узлы.

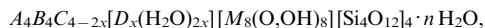
не могут быть выведены один из другого путем плавной трансформации без разрыва химических связей, минералы группы лабунцовита представлены всего двумя топологическими типами (*D*-заполненные и *D*-вакансионные), причем каждый тип распадается на два подтипа — с трансляционно эквивалентными и трансляционно неэквивалентными соседними октаэдрическими слоями. Тем не менее минералы группы лабунцовита достаточно разнообразны в структурном отношении: в пределах этой группы известно 10 структурных типов.

Кристаллическая структура ненадквичита и его титанового аналога коробицынита принципиально отличается от структур всех остальных (моноклинных) представителей группы лабунцовита.^{83–85} Оба ромбических минерала характеризуются пространственной группой *Pham* и близкими параметрами элементарных ячеек. В основе этого структурного типа лежат вытянутые вдоль направления *a* цепочки Ti(Nb) -октаэдров, соединенных между собой общими вершинами. Цепочки имеют конфигурацию плоского зигзага в плоскости (001), а в лабунцовите и других моноклинных минералах данной группы они зигзагообразно изогнуты в плоскости (010) и сильно волнообразно искривлены в плоскости (001). Вдоль двух других направлений цепочки связаны четырехчленными кольцами из Si-тетраэдров, образуя отрицательно заряженный каркас состава $[(\text{Nb,Ti})_4(\text{O,OH})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2]^-$ ($Z = 1$). В крупных полостях каркаса находятся катионы Na^+ и кристаллографически неэквивалентные молекулы воды трех сортов. Возможность вхождения в данные фазы более крупных катионов, чем Na^+ (K^+ , Ba^{2+} и др.), ограничена из-за стерических затруднений.

В структурах моноклинных минералов группы лабунцовита имеется несколько неэквивалентных позиций внекаркасных катионов (для наиболее упорядоченных структур таких позиций три — *A*, *B* и *C*), а позиция *D* может быть или вакантной, или заселена двухвалентными катионами Q^{2+} ($\text{Q} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Zn}$, реже Ca), входящими в октаэдр *D* в виде комплекса $[\text{Q}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, в котором молекулы воды занимают соседнюю внекаркасную позицию *C*. Это возможно только в том случае, когда последняя не занята катионом. Одновременное вхождение K(Ba) в позицию *C* и Q^{2+} в позицию *D* привело бы к слишком короткому расстоянию $\text{K(Ba)}-\text{Q}^{2+}$, равному $\sim 2.1 \text{ \AA}$, что нереально из-за кулоновского отталкивания. Таким образом, в структуре лабунцовита наблюдается интересный случай альтернативного изоморфизма:



В лабунцовитах непрерывный изоморфизм по этой схеме реализуется во всем диапазоне заполнения катионами позиций *C* и *D*. Эта особенность, а также возможность широких взаимных замещений катионов внутри позиций *C* и *D* определяют значительную вариативность состава лабунцовитов, общая кристаллохимическая формула которых имеет следующий вид ($Z = 1$):



где $n \approx 8$; $x = 0-2$; $A = Na, (Ca), \square$; $B = K, Na, (H_3O), \square$; $C = K, Ba, (H_3O), \square$; $D = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Mg, Zn, \square$; $M = Ti, Nb, (Fe^{3+})$.

Среди моноклинных минералов группы лабунцовита наиболее разупорядоченными и «рыхлыми» структурами характеризуются члены подгруппы вуориярвита.^{86–88, 127–129} Ряд особенностей строения каркаса вуориярвита-К (рис. 3) сближают его с ненадкевичитом, например отсутствие дополнительных сшивающих *D*-октаэдров и сильное смещение атомов Nb и Ti из центров октаэдров в сторону одной из мостиковых вершин. Искажения октаэдрических цепочек проявляются и в том, что все связи (Nb,Ti)–O в каждом октаэдре различны. В структуре вуориярвита (в отличие от ненадкевичита) соседние (Nb,Ti)-октаэдры развернуты вокруг оси цепочки (подобное расположение наблюдается в структуре лабунцовита), в результате чего образуются крупные полости, которые могут заполняться крупными ионами калия, бария и, возможно, оксония. Присутствие этих катионов настолько типично для моноклинных минералов группы лабунцовита, что может рассматриваться как признак моноклинной симметрии.

Характерной особенностью структуры вуориярвита, отличающей его от большинства других представителей группы лабунцовита, является большое количество внекаркасных позиций катионов и молекул воды, многие из которых сближены до расстояний, исключающих их одновременное заполнение, в результате чего в большинстве внекаркасных позиций преобладают вакансии.

К вуориярвиту-К структурно близки его аналоги цепинит-Na¹²⁸ и цепинит-K, в которых преобладают ионы Na, Ti и K, Ti соответственно.¹²⁹

Смешанный каркас в структуре кузьменкоита^{98–100} $K_4[(H_2O)_4(Mn,Zn)_2][(Ti,Nb)_8(O,OH)_8][Si_4O_{12}]_8 \cdot 8H_2O$ ($Z = 1$) подобен каркасам минералов со структурой лабунцовита. Отличия заключаются лишь в углах поворота и наклона соседних полиэдров. Главной особенностью структуры кузьменкоита является вакантность позиции *A* из-за низкого

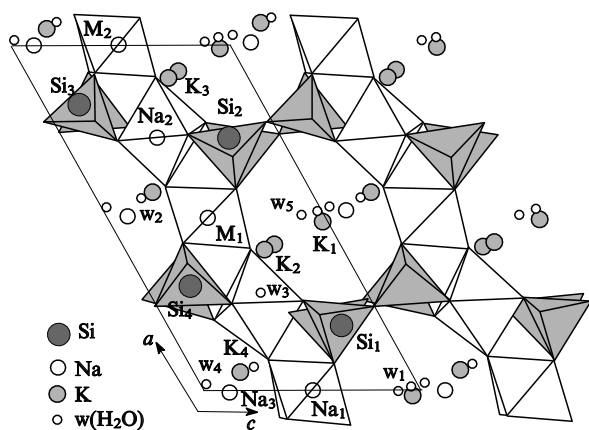


Рис. 3. Кристаллическая структура вуориярвита-К — *D*-вакансионного минерала группы лабунцовита.⁸⁶

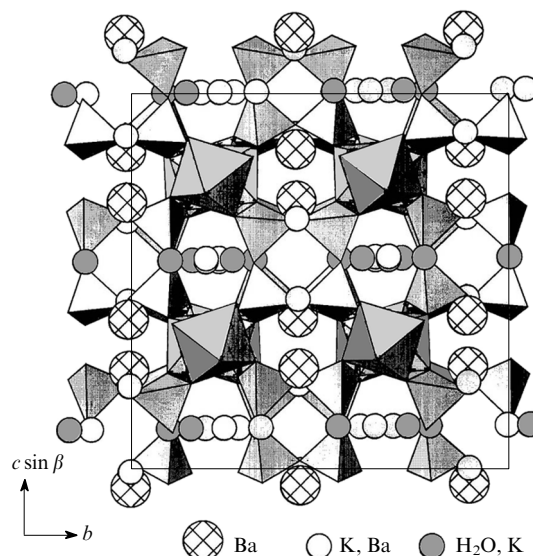


Рис. 4. Кристаллическая структура парацепинита-Ва — *D*-вакансионного минерала группы лабунцовита с удвоенным параметром *c* элементарной ячейки.¹²⁶

содержания натрия. Помимо кузьменкоитов к данному структурному типу относится их Fe,Nb-доминантный аналог гьердингенит-Fe.¹³⁰

Подгруппа органоваита,^{95–97} включающая органоваит-Mn $K_2Mn(Nb,Ti)_4(Si_4O_{12})_2(O,OH)_4 \cdot 6H_2O$, органоваит-Zn $K_2Zn(Nb,Ti)_4(Si_4O_{12})_2(O,OH)_4 \cdot 6H_2O$ и паракузьменкоит-Fe $(K,Ba)_2Fe(Ti,Nb)_4(Si_4O_{12})_2(O,OH)_4 \cdot 7H_2O$, характеризуется пространственной группой $C2/m$ и удвоенным по сравнению с лабунцовитами параметром *c* вследствие трансляционной неэквивалентности соседних октаэдрических цепочек. С органоваитами и паракузьменкоитом-Fe изоструктурен их *D*-дефицитный аналог с преобладанием бария во внекаркасных позициях — парацепинит-Ва (см.¹²⁹) (рис. 4).

Для кузьменкоитов, органоваитов и паракузьменкоита характерно полное или почти полное заселение позиции *D* малыми двухвалентными катионами (Mn, Zn, Fe); в обеих позициях внекаркасных катионов присутствуют главным образом крупные катионы K и Ba, а позиция натрия вакантна. Избыточные по отношению к идеализированной формуле органоваита атомы Zn могут входить в позиции калия в виде комплекса $[Zn(H_2O)_2]^{2+}$.

Кристаллическая структура карупмёллерита-Са,⁹⁴ представителя группы лабунцовита с преобладанием Са и Nb ($Ca > (Na, K, Ba, Sr), Nb > Ti$), была изучена методом Ритвельда.⁹³ В этой структуре в *D*-октаэдрах (заполненных на 70%) доминирует Са. Особенность карупмёллерита-Са заключается также в заполнении *C*-позиции катионами Са и Na, а не Ва и К, как в остальных минералах группы лабунцовита. Таким образом, кальций в этой структуре играет роль и каркасообразующего катиона (в позиции *D*), и внекаркасного катиона (в позиции *C*).

Принципиально иное распределение внекаркасных катионов реализуется в структурном типе гутковаита.^{101–103} Главное структурное отличие гутковаита от лабунцовита заключается в расщеплении позиции *A* на две неэквивалентные подпозиции и понижении симметрии до *Cm*. К структурному типу гутковаита кроме гутковаита-Mn (рис. 5) относятся также алсахаровит-Zn и нескеварит-Fe (табл. 3).

Примечательно, что все структурно изученные кристаллы минералов подгруппы гутковаита оказались микродвойникованными по плоскостям (001) и (401) истинной моноклинной решетки, что вызывало ложное повышение симметрии

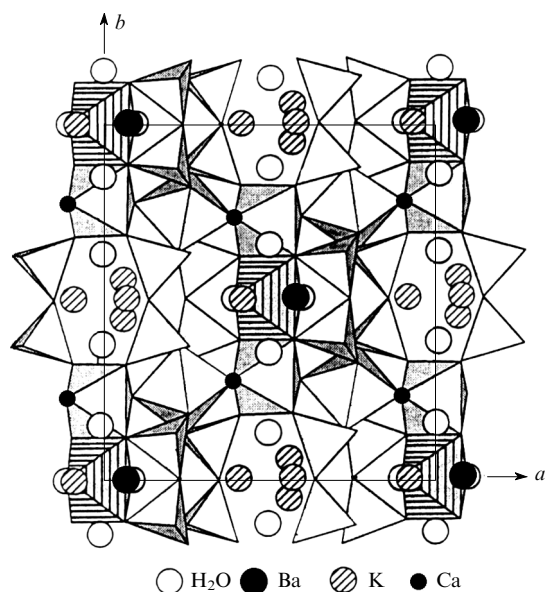


Рис. 5. Кристаллическая структура гутковита-Mn — *D*-заполненного минерала группы лабунцовита.¹⁰¹

до ромбической с учетверением параметра c ($c_{\text{ромб}} = 28.17 \text{ \AA}$). Такое же двойникование ранее было выявлено у вуориярвита-K (см.⁸⁶) и цепинита-Na (см.⁸⁷).

Структурный тип гутковита особенно интересен тем, что он является «сверхэффективным сепаратором» катионов. Наиболее яркий пример — структура алсахаровита-Zn, где ионы Na + Ca, Sr, K, Ba и Zn с хорошей селективностью занимают собственные позиции. Сходным свойством обладает структура леммлейнита-Ba, в которой четко разделены позиции натрия, калия, бария и марганца.

Нежесткое вершинное сочленение октаэдров в минералах группы лабунцовита делает возможным изменение степени деформации цепочек в зависимости от сорта катиона в ключевой позиции *D* в месте сближения цепочек. При этом меняется величина параметра a вдоль оси цепочки и в меньшей степени — параметра b . Эта закономерность прослежена на примере нескольких структурно исследованных представителей группы.⁸⁷ В частности, в лабунцовитах средние расстояния в *D*-октаэдре и параметр a равны соответственно 2.0–2.1 и 14.2–14.3 Å, в кузьменкоите-Mn — 2.2 и 14.4 Å, в вуориярвите-K (с 4-координированным Na вместо *D*-катиона) — 2.3 и 14.7 Å, в «моноклинном ненадкевичите» (с Ca в «сшивающей» позиции¹⁰⁷) — 2.3 и 14.75 Å, в цепините-Na (с Sr и вакансиями в смещенной *D*-позиции) — 2.35 (для Sr) и 14.6 Å.

Среди моноклинных минералов группы лабунцовита наиболее простая и упорядоченная структура у собственно

лабунцовитов и их *D*-вакансионных аналогов леммлейнитов. Остальные структурные типы группы могут быть выведены из этих простейших структур путем смещения, расщепления и различного заполнения внекаркасных позиций. Так, структурный тип гутковита получается при распаде позиции *A* на две неэквивалентные позиции, заселенные разными катионами, в результате чего пропадает центр симметрии. Для структуры кузьменкоита характерно отсутствие *A*-катионов при заполненной позиции *D*; в этом случае отсутствие центра инверсии обусловлено несимметричным расщеплением *B*- и *C*-позиций. Структуры органоваитов и их титанового аналога паракузьменкоита-Fe имеют удвоенный (по сравнению с кузьменкоитом) параметр c ; причина — в трансляционной неэквивалентности соседних октаэдрических слоев, а не в упорядоченности *D*-катионов, как в случае паралабунцовитов с пространственной группой $I2/m$.⁸⁴

Как уже отмечалось, среди минералов группы лабунцовита выделяются подгруппы, относящиеся к различным структурным типам. Эти подгруппы можно расположить в соответствии с изменением физических свойств минералов (ИК-спектров, оптических характеристик, поведения при нагревании) и величин межплоскостных расстояний на порошковых рентгенограммах в следующий ряд: подгруппы лабунцовита, паралабунцовита и леммлейнита → подгруппа гутковита → подгруппы кузьменкоита и органоваита → подгруппы вуориярвита и парацепинита → ромбические минералы (подгруппа ненадкевичита).

В большинстве случаев этому ряду соответствует и последовательность образования: расположенные ближе к концу ряда минералы кристаллизуются позже, что особенно хорошо видно в сростках различных минералов группы лабунцовита. Для поздних минералов характерны относительно более слабые (по данным ИК-спектроскопии) водородные связи, образуемые молекулами воды, и более низкие температуры дегидратации, что тоже косвенно свидетельствует о более низких температурах образования.

Следует отметить, что в начале ряда находятся в основном минералы, в структуре которых позиция *D* заполнена, а в конце — *D*-дефицитные или не содержащие в своей структуре позиции *D* (подгруппы вуориярвита, парацепинита, ненадкевичита). Исключение составляют леммлейниты, для которых, в отличие от других моноклинных *D*-дефицитных представителей группы, характерна высокая степень катионной упорядоченности, что сближает их с лабунцовитами. Сходство леммлейнитов с лабунцовитами проявляется также в существовании непрерывных изоморфных рядов между минералами этих подгрупп.

В то же время между представителями других подгрупп возможность изоморфизма во многих случаях ограничена. Это подтверждается, в частности, наличием резких фазовых границ между срастающимися кристаллами минералов, принадлежащих к разным подгруппам, а также в существенно неравномерном распределении в них различных компонентов (Na, Ca, Sr, Nb, сумма катионов *D* и др.), что установлено

Таблица 3. Сравнительные характеристики минералов подгруппы гутковита (пространственная группа Cm).

Минерал	Гутковит-Mn	Нескеварит-Fe	Алсахаровит-Zn
Упрощенная формула	$\text{CaK}_2\text{Mn}(\text{Ti}, \text{Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaK}_2\text{Fe}(\text{Ti}, \text{Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaSrKZn}(\text{Ti}, \text{Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Состав позиции <i>A</i> (1)	$\text{Ca}_{1.2}\square_{0.8}$	Na_2	$\text{Na}_{0.7}\text{Ca}_{0.7}\square_{0.6}$
Состав позиции <i>A</i> (2)	$\square_2$	$\text{K}_{1.6}\text{Na}_{0.4}$	$\square_{1.0}\text{Sr}_{0.7}\text{Na}_{0.3}$
Состав позиции <i>B</i>	$\text{K}_{3.0}\square_{1.0}$	$\text{K}_{2.2}\square_{1.0}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}$	$\square_{3.0}\text{K}_{1.0}$
Состав позиции <i>C</i>	$(\text{H}_2\text{O})_{3.6}\text{K}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}$	$(\text{H}_2\text{O})_{2.2}\text{K}_{0.72}\text{Ba}_{0.48}\square_{0.6}$	$(\text{H}_2\text{O})_{3.6}\text{Ba}_{0.2}\square_{0.2}$
Состав позиции <i>D</i>	$\text{Mn}_{1.7}\text{Fe}_{0.1}\square_{0.2}$	$\text{Fe}_{0.7}\text{Mg}_{0.4}\square_{0.9}$	$\text{Zn}_{1.6}\text{Mn}_{0.2}\square_{0.2}$
Состав позиции <i>M</i>	$\text{Ti}_{7.8}\text{Nb}_{0.2}$	$\text{Ti}_{4.8}\text{Nb}_{3.2}$	$\text{Ti}_{5.7}\text{Nb}_{2.3}$

путем статистического анализа составов по большим выборкам проб. Иными словами, каждая подгруппа (структурный тип) минералов обладает индивидуальным структурно обусловленным сродством к определенным каркасообразующим и внекаркасным катионам.

Приведенному выше ряду отвечают также закономерные изменения их химического состава. Наиболее отчетливо это проявляется в величине соотношения $Ti:Nb$. Для подгрупп лабунцовита, паралабунцовита, леммлейнита и гутковаита представители с преобладанием ниобия неизвестны, зато для этих минералов (кроме членов подгруппы гутковаита) нередки почти чисто титановые разновидности. Напротив, известны разновидности в подгруппах вуориярвита и ненадквичита с высоким содержанием ниобия. Очевидно, эта закономерность связана с условием соблюдения баланса зарядов. Для минералов подгрупп вуориярвита, парацепинита и ненадквичита характерны отсутствие или дефицит катионов типа D и неполная заселенность позиций A; в результате возникает дефицит положительного заряда, который компенсируется заменой Ti^{4+} на Nb^{5+} . Следует подчеркнуть, что плотность каркаса минералов группы лабунцовита в значительной степени определяется вакансионностью D-позиции.

4. Структуры эвдиалита и его аналогов

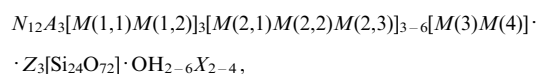
Повышенный интерес к минералам группы эвдиалита объясняется не только их структурным разнообразием, которое приводит к широкому диапазону физических и химических свойств и обуславливает их практическое применение, но и тем, что эти минералы образуют гигантские богатые месторождения. Представляются перспективными два основных направления практического использования эвдиалитов. Во-первых, из них можно извлекать цирконий, гафний, тяжелые РЗЭ и другие полезные компоненты. Во-вторых, в их декартионированные формы можно внедрять экологически вредные элементы — радиоактивные изотопы стронция, цезия и др. Первую задачу до последнего времени не слишком успешно пытались решать технологическими приемами с применением тотального разложения эвдиалитов неорганическими кислотами. При таком подходе кремний переходит в раствор в виде поликремниевых кислот, образующих фильтруемые гели, что затрудняет процессы выделения и очистки ценных компонентов. Недавно появились работы,^{131, 132} в которых сообщается о новом сольвометаллургическом способе селективного извлечения РЗЭ и циркония из механически активированного минерала без полного разрушения его структуры.

Постановка второй задачи связана со способностью эвдиалитов к ионному обмену, причем в природных условиях участие в ионообменных реакциях нередко сопровождается их гидратацией.¹³³

Минералы группы эвдиалита — тригональные кольцевые силикаты со сложным и изменчивым составом — относятся к цеолитоподобным соединениям. Плотность их каркасов, рассчитанная как число атомов $Si + (Zr, Ti) + Ca + Nb + (Fe, Mn)$, приходящихся на $1000 \text{ \AA}^3$, составляет от 18 до 21, что сопоставимо со значениями для некоторых алюмосиликатных цеолитов.

Каркас собственно эвдиалита содержит трех- и девятичленные кольца из тетраэдров SiO_4 , объединенные между собой $Zr(Ti)$ -октаэдрами и шестичленными кольцами связанных ребрами Ca -октаэдров. Кольца из октаэдров соединяются между собой атомами Fe, Na, Zr, Mn, Ti , реже Ta и др. с координационными числами 4 (конфигурация плоского квадрата) или 5 (пирамида), реже 6 (октаэдр), что соответствует позициям $M(2,1)$, $M(2,2)$, $M(2,3)$ (см. ниже). Иногда катионы с высокими силовыми характеристиками отсут-

ствуют в этой микрообласти, что приводит к уменьшению плотности каркаса. На основании многочисленных данных рентгеноструктурного анализа^{122, 134–159} кристаллохимическую формулу эвдиалитов в типичной ячейке ($c \approx 30 \text{ \AA}$) можно представить в следующем общем виде ($Z = 3$):



где N — преимущественно ионы натрия, занимающие четыре типа внекаркасных позиций (эти позиции могут также содержать значительные количества ионов H_3O^+ и в малых количествах ионы других щелочных и щелочноземельных металлов); $A = Na, K, Sr, Ln, Y, Ba, Mn, Ca, H_3O$; $M(1,1)$, $M(1,2) = Ca, Mn, Y, Ln, Na, Sr, Fe$; $M(2,1) = Fe, Na, Zr, Ta$; $M(2,2)$, $M(2,3) = Fe, Mn, Zr, Ti, Na, K, Ba, H_3O$; $M(3)$, $M(4) = Si, Nb, Ti, W, Na$; $Z = Zr, Ti, Nb$; $X = Cl, F, H_2O, OH, CO_3, SO_4$.

Таким образом, эвдиалит вовлекает в свою структуру почти все химические элементы, присутствующие в минералообразующей среде. При этом примесные катионы в цеолитных полостях имеют возможность «самостоятельно подбирать» себе энергетически выгодные позиции для компенсации зарядов при гетеровалентных замещениях: они «самоорганизуются» и в каждом случае занимают оптимальные положения. В центрах колец $[Si_9O_{27}]$ находятся или дополнительные тетраэдры SiO_4 , или октаэдры, чаще всего занятые атомами Nb , но иногда атомами W, Zr, Mn, Ti . Крупные катионы (в первую очередь Na), дополнительные X -анионы и молекулы воды заполняют обширные полости между этими структурными элементами. Изоморфные замещения в цеолитных полостях чаще всего носят статистический характер, и наиболее распространены в группе эвдиалита минералы с относительно низкоупорядоченной структурой, описываемой гексагональной ячейкой с параметрами $a \approx 14 \text{ \AA}$, $c \approx 30 \text{ \AA}$ и симметрией $R3m$ (например, собственно эвдиалит¹²² $Na_{15}Ca_6Fe_3Zr_3Si_{26}O_{72}(O, OH)_2Cl_2$). В некоторых случаях отмечается упорядочение примесных катионов, которое может происходить как «по горизонтали» (в слоях, перпендикулярных оси Z), так и «по вертикали» (вдоль оси Z). В последнем случае возникают структуры с кратно увеличенным периодом c .

Изоморфные замещения, при которых нередко происходит изменение валентности и координационного числа, могут затрагивать практически все позиции, как внекаркасные, так и каркасные (кроме позиций атомов Si кремнекислородных колец). При этом чаще всего нарушается центросимметричность структуры в целом и образуются кластерные фрагменты, составленные из осевого октаэдра и трех октаэдров (или полуоктаэдров), расположенных вокруг оси и связанных вершинами с центральным октаэдром. Таковы структуры кентбруксита¹⁴⁸ $(Na, Y, Ln)_{15}Ca_6Mn_3Zr_3 \cdot NbSi_{25}O_{73}(O, OH, H_2O)_3$, содержащего $NbMn_3$ -кластер, и его аналога с $NbFe_3$ -кластером.¹³⁹

В октаэдрических позициях шестичленных колец, как правило, преобладают атомы Ca (например, в фекличевите^{134, 156} $Na_{11}Ca_9Fe_2Zr_3NbSi_{25}O_{73}(OH, H_2O, O, Cl)_5$). В минералах с низким содержанием кальция в эти позиции входят и другие элементы, и в случае их упорядочения шестичленное кольцо распадается на две тройки неэквивалентных по составу и размеру октаэдров, вследствие чего симметрия понижается до $R3$. Так, в онейллите^{137, 143} Ca -октаэдры чередуются с Mn -октаэдрами (рис. 6). Установлены случаи упорядочения Ca и Fe ,¹⁴² Mn и Na .¹⁴⁶

Упорядочение вдоль главной оси приводит к сверхструктурам, которые реализуются в ряде минералов группы эвдиалита. Так, в образце с высоким содержанием титана¹³⁸ половина атомов Zr в октаэдрах каркаса упорядоченно заме-

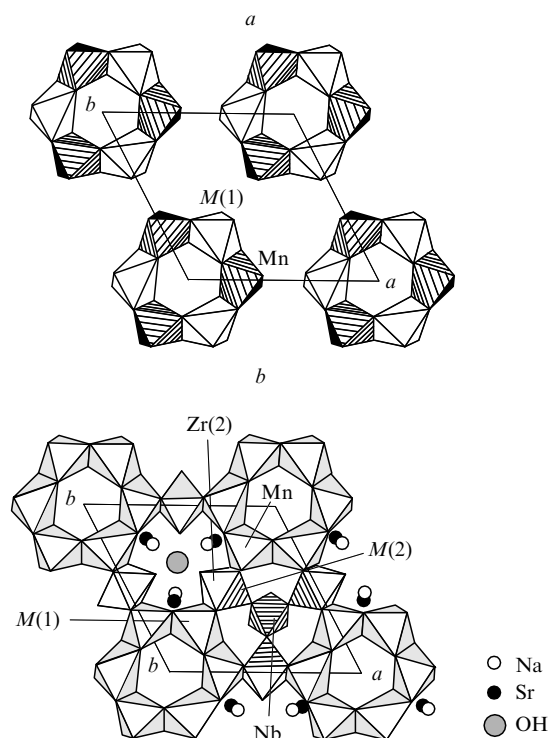


Рис. 6. Упорядочение ионов Mn и (Ca,Ce) в кольцах связанных ребрами октаэдров (a) и вариант соединения этих колец октаэдрами O-координированных переходных металлов (b) в онейллите — аналоге эвдиалита с симметрией $R\bar{3}$.¹³⁷

щена на атомы Ti, вследствие чего в удвоенной ячейке вдоль оси 3 чередуются октаэдры, в которых доминирует Zr или Ti.

Симметрия структур с удвоенной ячейкой ($a \approx 14 \text{ \AA}$, $c \approx 60 \text{ \AA}$) может быть как $R\bar{3}m$ (аллуайит¹³⁶), так и $R\bar{3}$. В наиболее низкосимметричных структурах упорядочение вдоль оси третьего порядка сопровождается упорядочением «по горизонтали», в том числе в позициях шестичленных колец.

Приведенные примеры не исчерпывают всего многообразия структурных особенностей и химического состава минералов группы эвдиалита, но даже из них уже видно, что подобное разнообразие недостижимо для алюмосиликатных цеолитов, по крайней мере в рамках одного структурного мотива.

В работе¹⁵⁷ исследован процесс декатионирования и катионного замещения в эвдиалитах с разной степенью гидратации с учетом таких структурных особенностей, как заселенности позиций каркаса, изменение координационных чисел катионов, характер полного или частичного изоморфного замещения атомов, образование вакансий, изменение заряда катионов в определенных позициях, понижение симметрии и/или удвоение параметра c элементарной ячейки, вызванное упорядочением компонентов по позициям структуры, и т.д.

Эвдиалиты, формирующиеся в высокощелочных породах на ранних стадиях, содержат в больших количествах натрия, ионы которого могут входить практически во все позиции, кроме кремнекислородных колец и Zr-октаэдров. В N- и A-позициях они могут замещаться на равновеликие и более крупные катионы, в M-позициях реализуется замещение на более мелкие катионы. Исключение составляют позиции M(2,2) и M(2,3), которые могут быть заняты как более мелкими по сравнению с Na, так и более крупными катионами. На поздних стадиях минералообразования с пониже-

нием температуры высокощелочные условия сменяются менее щелочными с последующим переходом в стадию кислотного выщелачивания, когда эвдиалиты иногда практически полностью теряют натрий и подвергаются гидратации.

Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о возможности вхождения в пустоты каркаса (рис. 7) ионов оксония H_3O^+ (присутствие более крупных однозарядных группировок типа $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$ исключается по стерическим соображениям).

Степень гидратации (т. е. отношение числа оксониевых группировок и молекул воды к числу других внекаркасных катионов) в структурно изученных образцах колеблется от 0 (неизмененный эвдиалит) до ~ 2.2 (Na,Fe-декатиионированный эвдиалит¹⁵⁸). Промежуточные значения для структурно изученных образцов составляют 0.15, 0.6 и 1.4 (см.^{157, 141, 152}).

Сравнительный анализ структуры шести эвдиалитов с разной степенью гидратации¹⁵⁷ позволил выявить ряд закономерностей.

1. Ионный обмен в эвдиалитах происходит путем замещения во всех внекаркасных позициях и частично в позициях M(2,2) и M(2,3) атомов Na на более крупные катионы. Подобное замещение в других M-позициях невозможно.

2. Замещение N,A-катионов на H_2O и H_3O^+ чаще реализуется в слоях, содержащих Zr и Si, и в меньшей степени в слоях, содержащих Ca-октаэдры.

3. Увеличение степени гидратации сопровождается увеличением доли катионов K, Sr, Ba, Ca и PЗЭ, стабилизирующих структуру. Слои, обогащенные молекулами H_2O и ионами H_3O^+ , характеризуются более слабыми связями как внутри слоя, так и с соседними слоями, что приводит к появлению спайности перпендикулярно тройной оси. Полное замещение внекаркасных катионов на H_3O^+ , по-видимому, невозможно, так как приведет к дестабилизации структуры вплоть до перехода вещества в аморфное состояние. В природных условиях эвдиалит при низких температурах нередко замещается аморфным водным силикатом циркония или агрегатом водосодержащих цирконосиликатов.

4. Для катионов H_3O^+ в силу их высокой мобильности положения атомов водорода не локализуются, а для атома O характерны большие тепловые параметры, статистическая разупорядоченность, расщепление и частичная заселенность. При значительном содержании оксониевых групп симметрия обычно понижается до $R\bar{3}$, а предельное насыщение может вызвать деформацию ячейки, при которой параметр c увеличивается почти на $1 \text{ \AA}$, а параметр a уменьшается на $0.25 \text{ \AA}$.

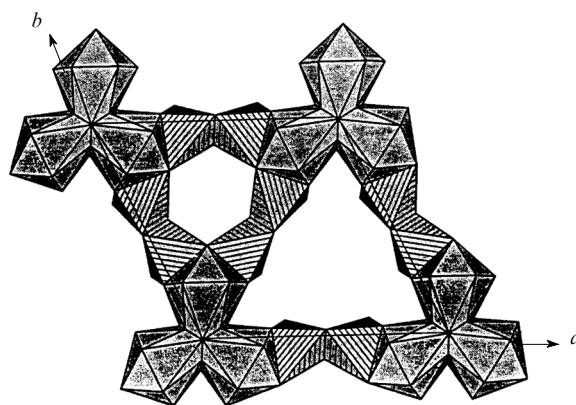


Рис. 7. Фрагмент каркаса Fe,Sr-аналога кентбруксита.¹⁴⁰ Линейной штриховкой выделены кольца из Ca-октаэдров, точечной — M(3)-полиэдры.

5. Изоморфное замещение внекаркасных катионов группами H_3O^+ реализуется либо статистически в слоях перпендикулярно оси 3, либо упорядоченно вдоль оси 3. В последнем случае образуются модулярные структуры с удвоенным параметром c , устойчивость (и степень гидратации) которых ниже по сравнению с типичными эвдиалитами (параметр $c \approx 30 \text{ \AA}$).

Дополнительную информацию по кристаллохимии природных амфотеросиликатов можно найти в монографиях Пятенко с соавт.^{80, 160}

IV. Свойства микропористых силикатов, содержащих переходные элементы

1. Ионообменные и сорбционные свойства

Ионообменным свойствам синтетических титаносиликатов посвящено относительно немного публикаций. В частности, было показано,³⁴ что цеолитоподобные титаносиликаты K и Na, полученные при гидротермальном синтезе, эффективно сорбируют из растворов ионы Cs^+ , Rb^+ , Pb^{2+} и Hg^{2+} . В патенте¹⁶¹ в качестве сорбентов катионов радиоактивных изотопов ряда металлов (Cs, Sr, Co) указаны ненадквичит и микропористые водные титаносиликаты ETS-10 и ETS-4. Обнаружено также, что различные катионные формы синтетического титаносиликата со структурой фармакосидерита удаляют следовые количества ^{137}Cs и ^{89}Sr из водных растворов в широком диапазоне кислотности.¹⁶² Способностью удалять эти изотопы из водных растворов обладают также сложные оксиды, содержащие Ti, Nb, Sb, W и имеющие структуру пирохлора.⁵² Синтетические стибиосиликат и пенквилсит были использованы для извлечения ^{60}Co из водных растворов.¹⁶³

В микропористом титаносиликате $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ионы калия в результате ионного обмена с водными растворами могут полностью замещаться ионами аммония и частично катионами других щелочных металлов. Из-за высокой «гибкости» каркаса такое замещение катионов приводит к значительному изменению физико-химических свойств материала.¹⁶⁴

К цеолитоподобным титаносиликатам относятся природные минералы группы лабунцовита, которые, как уже было сказано выше, очень разнообразны по составу и структуре. В работе¹⁶⁵ изучен катионный обмен при нормальных условиях для монокристалльных зерен семи минералов группы лабунцовита (коробицынита, лабунцовита-Mn, леммлейнита-K, кузьменкоита-Mn, органовайта-Mn, вуориярвита-K и цепинита-Na), представляющих шесть структурных типов, различных по симметрии, степени заполнения D-позиций и характеру упорядоченности внекаркасных A-катионов в каналах. В опытах использовались растворы NaCl, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 , CsCl.

Катионный обмен в водных растворах зависит от особенностей структуры и протекает у разных представителей группы лабунцовита неодинаково. Ромбические фазы, а также минералы подгрупп лабунцовита и леммлейнита с максимальной упорядоченностью внекаркасных катионов и высокой степенью заселенности их позиций не проявляют катионообменными свойствами в мягких условиях. У представителей подгрупп кузьменкоита, органовайта и вуориярвита, для которых характерны относительно невысокая степень заселенности катионных позиций в цеолитных полостях и малоупорядоченное размещение катионов в них, катионообменные свойства проявляются в заметной степени. Минералы подгруппы вуориярвита обладают наиболее сильными катионообменными свойствами в силу сочетания сразу нескольких факторов: низкой насыщенности внекаркасными

(цеолитными) катионами, максимально неупорядоченного размещения этих катионов, почти полного отсутствия D-катионов, «перезающих» часть цеолитных каналов, слабых водородных связей у молекул воды в каналах и высокой концентрации протяженных структурных нарушений, связанных с микродвойникованием.

В каждом зерне процесс идет по всему объему, причем интенсивность насыщения зависит от локальных неоднородностей кристалла, а не от удаленности того или иного участка от границы с раствором. Иначе говоря, лимитирующей стадией процесса является преодоление ионом энергетического барьера на межфазной границе кристалл–раствор, а не диффузия в объеме кристалла. Это позволяет предположить, что процесс ионообмена можно ускорить путем соответствующей модификации поверхности твердых частиц.

Ярко выраженные ионообменные свойства проявляют микропористые силикаты^{24, 166} $\text{M}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$, где M — внекаркасные катионы, и $\text{K}_2(\text{Zr, Ti})\text{Si}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также некоторые сложные оксиды со структурой перовскита¹⁶⁷ и пирохлора.⁵²

Многие амфотеросиликаты являются не только ионообменниками, но и сорбентами, проявляя способность поглощать малые молекулы из газов и растворов. Так, ETS-10 эффективно сорбирует H_2 , CO, N_2 и NO; Cu-модифицированный ETS-10 сорбирует NO, CO, C_2H_4 и NH_3 ; Mg-модифицированный ETS-10 способен сорбировать CO и N_2 . Процессы сорбции, а также поверхностные свойства модифицированного ETS-10 и состояния адсорбированных молекул изучены с помощью ИК-спектроскопии и калориметрии.^{168–170} В работе¹⁷¹ установлено, что титаносиликатные молекулярные сита могут проявлять высокую селективность при сорбции различных молекул.

2. Каталитические свойства

В последние годы микро- и мезопористые силикаты переходных элементов, а также некоторые ниобаты находят все более широкое применение в качестве катализаторов и носителей катализаторов в различных процессах, в первую очередь в реакциях селективного окисления. Чаще всего для этих целей используют титаносиликаты. Так, ETS-10 был с успехом применен для катализа газофазного окислительного дегидрирования циклогексанола,¹⁷² дегидратации *n*-бутанола, изомеризации *m*-ксилола и 1,3,5-триметилбензола,¹⁴ дегидратации *трет*-бутилового спирта,¹⁷³ ацилирования спиртов,¹⁷⁴ а также полимеризации алкинов.¹⁷⁵ В то же время ETS-10 и ETS-4, как правило, не проявляют каталитической активности в отношении селективных реакций окисления посредством H_2O_2 , так как эти материалы не склонны к образованию титановых гидропероксидных комплексов.¹⁷⁶ Модифицированные формы микропористых титаносиликатов с различными внекаркасными катионами — M-ETS-10 (M = Na + K, H, Li, Na, K, Ni^{II}, Cu^{II}, Co^{II}) и M-ETS-4 (M = Na, K) — промотируют фотоиндуцированный перенос заряда в метилфенотриазине при комнатной температуре.¹⁷⁷ Катализаторы Pt-ETS-10 и Pt-ETAS-10 эффективны в процессе риформинга *n*-гексана.¹⁷⁸ Каталитические свойства ETS-10 с различными изоморфными примесями отмечены также в работе¹⁴³. Авторы работы¹⁷⁹ полагают, что каталитические свойства ETS-10 связаны с его высокой основностью.

Наряду с ETS-10 каталитическую активность в реакции дегидратации *трет*-бутилового спирта и высокую селективность по отношению к изобутену проявляют титаносиликаты ETAS-10 и AM-6, причем устойчивость этих катализаторов возрастает с ростом температуры от 200 до 300°C.¹⁷³ В указанной реакции каталитическая активность ETS-10, ETAS-10 и AM-6 также определяется основными центрами.

Эпоксидирование *цис*-циклооктена с количественным выходом проведено на модифицированном цеолите SSZ-33, содержащем внекаркасный тетраэдрически-координированный титан, и на цеолите Ti-бета, содержащем титан только в каркасе.²⁸ Селективное эпоксидирование *цис*-циклооктена осуществляли также на титаносодержащем цеолите TS-1;²⁸ кроме того, TS-1 и особенно Ti-бета эффективно катализируют реакцию окисления дибутилсульфоксида разбавленными растворами H₂O₂ в *трет*-бутиловом спирте с образованием соответствующего сульфона.¹⁸⁰ В последней работе изучена кинетика реакции и дано сравнение с каталитическим окислением органических сульфидов в аналогичных условиях.

Высокая каталитическая активность TS-1 и Ti-MCM-41 в реакциях селективного окисления обусловлена образованием гидропероксидных комплексов с титановыми центрами на поверхности частиц катализатора, причем в присутствии платины для создания подобных комплексов вместо H₂O₂ может быть использована смесь водорода и кислорода.¹⁷⁶ Модификацию каталитических центров в TS-1, Ti-MCM-41, ETS-10 и ETS-4 можно также провести в сухом водороде при температурах выше 400°C. При этом, как показано с помощью спектроскопии ЭПР,¹⁷⁶ образуется Ti³⁺ в тетраэдрической (в случаях TS-1 и Ti-MCM-41) или октаэдрической (в случаях ETS-10 и ETS-4) координации, а в результате восстановления TS-1 и Ti-MCM-4 при температурах выше 600°C возникают два типа неэквивалентных позиций Ti³⁺.

Окисление различных органических субстратов пероксидом водорода в трехфазной системе с TS-1 в качестве катализатора описано в работе¹⁸¹. При этом в реакциях гидроксилирования ряда ароматических соединений (бензола, толуола, анизола, бензилхлорида) отмечается возрастание как скорости процесса (в 3–10 раз), так и его региоселективности; в реакции окислительной перегруппировки циклогексанона и ацетофенона (реакция Байера–Виллигера) образуются капролактон и фенилацетат соответственно с селективностью 70–90%. При окислении бензилхлорида в данной трехфазной каталитической системе образуются *n*- и *o*-гидроксибензилхлориды в соотношении 85:15. Во всех подобных реакциях активность и региоселективность катализа определяются относительной гидрофобностью и размером пор использованных титаносиликатов, а также их брэнстедовской кислотностью в присутствии H₂O и H₂O₂.

Широкий набор титаносиликатных молекулярных сит (TS-1, TS-2, Ti-бета, Ti-MCM-41, Ti-HMS, аморфный SiO₂–TiO₂) был использован в реакции окисления пропиламина 30%-ным (по массе) H₂O₂; при этом образуется смесь *син*- и *анти*-пропиональдоксимов. Существенную каталитическую активность проявили только TS-1, TS-2 и Ti-бета. Для этих трех катализаторов изучено влияние условий окисления на скорость и селективность.¹⁸² Ряд работ по использованию титаносиликатов (главным образом TS-1) в качестве катализаторов окислительных реакций упомянут в обзоре³⁶; там же рассмотрены различные подходы к повышению селективности реакций окисления, механизмы этих реакций и методы синтеза крупнопористых титаносиликатных катализаторов.

Реакции циклогексанона, *m*-, *o*- и *n*-гидроксиацетофенонов с NH₃ и H₂O₂ катализируются TS-1 и Ti-модифицированными цеолитами Al-бета и ZSM-48.¹⁸³ В частности, *n*-гидроксиацетофенон на TS-1 превращается в соответствующий оксим с селективностью 100% при конверсии 50%; для остальных систем также может быть достигнута высокая селективность при использовании в качестве растворителя метанола и при большом избытке NH₃.

Титаносиликат, синтезированный в реакции деалюминированного ZSM-5 с парами TiCl₄, катализирует фотохимическое разложение NO.²⁹

Следует напомнить, что растворимые титановые комплексы широко применяются как гомогенные катализаторы окислительно-восстановительных реакций.¹⁸⁴ По-видимому,

успешное использование микропористых титаносиликатов в катализе селективного окисления органических субстратов связано с тем, что эти цеолитоподобные материалы содержат титановые каталитические центры непосредственно в микропористой матрице.

Цирконосиликаты редко применяются в качестве катализаторов в органическом синтезе. Можно отметить работу²³, в которой показано, что мезопористые молекулярные сита Ti-MCM-41 и Zr-MCM-41 катализируют гидроксирование нафт-1-ола водным раствором H₂O₂ и эпоксидирование норборнена.

Данных об использовании ниобосиликатных катализаторов также относительно немного.^{44,185,186} Микропористый ниобосиликат AM-11, структура которого до сих пор не изучена, катализирует синтез диметилового эфира из метанола в проточном реакторе.¹⁸⁵ В этих условиях реакция протекает в основном на внешних активных центрах катализатора, обладающих повышенной брэнстедовской кислотностью. В замкнутом реакторе метанол на AM-1 дает главным образом смесь углеводородов (от C₁ до C₅). В последнем случае катализ осуществляется на внутренних активных центрах. AM-1 катализирует также образование метил-*трет*-бутилового эфира в газофазной реакции метанола с *трет*-бутиловым спиртом в проточном реакторе при температурах 50–100°C и атмосферном давлении.¹⁸⁶ В этой реакции достигнута высокая селективность, которая не снижается при многократном использовании катализатора и лишь незначительно уменьшается с ростом температуры.

Физико-химическим свойствам амфотеросиликатов и природе их активных центров посвящены также работы^{187–193}.

Наряду с титано- и ниобосиликатами каталитическую активность проявляют и некоторые микропористые сложные оксиды, каркасы которых содержат исключительно октаэдрически-координированные атомы. Так, рутений-свинцовый аналог пирохлора Pb_{2.25}Ru_{1.75}O_{7-y} катализирует электрохимическое окисление формальдегида и глюкозы.¹⁹⁴ Станнаты со структурой пирохлора Ln₂Sn₂O₇ (Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd) катализируют реакцию разложения NO.⁵⁴ Имеются также данные о катализе фотохимического разложения воды ниобатом калия, допированным цезием.¹⁹⁵

* * *

Из всего сказанного выше видно, что цеолитоподобные материалы со смешанными каркасами отличаются от алюмосиликатных цеолитов большим разнообразием химических составов, кристаллических структур и физико-химических свойств. Существование плавных зависимостей между конфигурацией каркаса и составом делает возможным целенаправленный синтез цеолитных материалов с заданными свойствами — ионообменными, сорбционными, каталитическими и т.д. Дополнительные преимущества цеолитных материалов с переходными элементами связаны с наличием в них разнообразных активных центров. Накопленные к настоящему времени кристаллохимические и минералогические данные о природных микропористых амфотеросиликатах с переходными элементами, безусловно, будут полезны при получении аналогичных синтетических материалов.

Литература

1. Н.Ф.Челищев, Б.Г.Беренштейн, В.Ф.Володин. *Цеолиты — новый тип минерального сырья*. Недра, Москва, 1987
2. J.Rocha, V.Felix, M.W.Anderson. *Rev. Port. Quim.*, **3**, 35 (1996)
3. А.П.Хомяков. В кн. *Материалы Всерос. семинара «Щелочной магматизм Земли»*. Москва, 2002. С. 96
4. M.Christophe-Michel-Levy. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, **84**, 265 (1961)

5. А.Н.Чернов, В.Г.Чухланцев, А.А.Воронков, Б.А.Максимов, В.В.Илюхин. *Изв. АН СССР. Сер. неорг. матер.*, **7**, 180 (1971)
6. G.Baussy, R.Garuba, A.Baumer, G.Turco. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, **97**, 433 (1974)
7. Пат. 4410501 США; *Chem. Abstr.*, **95**, 206272 (1981)
8. M.W.Anderson, O.Terasaki, T.Ohsuna, A.Philippou, S.P.MacKay, A.Ferreira, J.Rocha, S.Lidin. *Nature (London)*, **367**, 347 (1994)
9. M.W.Anderson, O.Terasaki, T.Ohsuna, P.J.O'Malley, A.Philippou, S.P.MacKay, A.Ferreira, J.Rocha, S.Lidin. *Philos. Mag. B*, **71**, 813 (1995)
10. P.Brandão, P.Ferreira, J.Rocha, A.Philippou, M.W.Anderson. In *The IVth Meeting of the Inorganic Chemistry Division of the Portuguese Chemical Society*. Aveiro, 1999. P. 189
11. J.Rocha, A.Ferreira, Z.Lin, M.W.Anderson. *Microporous Mesoporous Mater.*, **23**, 253 (1998)
12. V.Valtchev, S.Mintova. *Zeolites*, **14**, 697 (1994)
13. X.Yang, J.-L.Paillaud, H.F.W.J. van Breukelen, H.Kessler, E.Duprey. *Microporous Mesoporous Mater.*, **46**, 1 (2001)
14. T.K.Das, A.J.Chandwadkar, S.Sivasanker. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **107**, 199 (1996)
15. A.Eldewik, R.F.Howe. *Microporous Mesoporous Mater.*, **48**, 65 (2001)
16. W.J.Kim, M.C.Lee, J.C.Yoo, D.T.Hayhurst. *Microporous Mesoporous Mater.*, **41**, 79 (2000)
17. H.Xu, Y.Zhang, A.Navrotsky. *Microporous Mesoporous Mater.*, **47**, 285 (2001)
18. J.Rocha, P.Brandão, Z.Lin, A.P.Esculcas, A.Ferreira, M.W.Anderson. *J. Phys. Chem.*, **100**, 14978 (1996)
19. J.Rocha, P.Brandão, Z.Lin, A.Kharlamov, M.W.Anderson. *Chem. Commun.*, 669 (1996)
20. A.Philippou, M.W.Anderson. *Zeolites*, **16**, 98 (1996)
21. G.Cruciani, P.De Luca, A.Nastro, P.Pattison. *Microporous Mesoporous Mater.*, **21**, 143 (1998)
22. C.Braunbarth, H.W.Hillhouse, M.Tsapatsis, A.Burton, R.F.Lobo, R.M.Jacubinos, S.M.Kuznicki. *Chem. Mater.*, **12**, 1857 (2000)
23. K.Chaudhari, R.Bal, D.Srinivas, A.J.Chandwadkar, S.Sivasanker. *Microporous Mesoporous Mater.*, **50**, 209 (2001)
24. A.Clearfield, A.I.Bortun, L.N.Bortun, D.M.Poojary, S.A.Khainakov. *J. Mol. Struct.*, **470**, 207 (1998)
25. Y.Liu, H.Du, Y.Xu, H.Ding, W.Pang, Y.Yue. *Microporous Mesoporous Mater.*, **28**, 511 (1999)
26. V.V.Subbotin, S.Merlino, D.Yu.Pushcharovsky, Ya.A.Pakhomovsky, O.Ferro, A.N.Bogdanova, A.V.Voloshin, N.V.Sorokhtina, N.V.Zubkova. *Am. Mineral.*, **85**, 1516 (2000)
27. A.Bhaumik, T.Tatsumi. *Microporous Mesoporous Mater.*, **34**, 1 (2000)
28. C.B.Dartt, M.E.Davis. *Appl. Catal. A*, **143**, 53 (1996)
29. S.Zhang, T.Kobayashi, Y.Nosaka, N.Fujii. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **106**, 119 (1996)
30. P.Ferreira, A.Ferreira, J.Rocha, M.R.Soaes. *Chem. Mater.*, **13**, 355 (2001)
31. S.Mintova, B.Stein, J.M.Redder, T.Bein. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135**, 1702 (2001)
32. Z.Lin, J.Rocha, P.Brandão, A.Ferreira, A.P.Exculcas, J.D.Pedrosa de Jesus, A.Philippou, M.W.Anderson. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 7114 (1997)
33. J.Rocha, L.D.Carlos, J.P.Rainho, Z.Lin, P.Ferreira, R.M.Almeida. *J. Mater. Chem.*, **10**, 1371 (2000)
34. A.I.Bortun, L.N.Bortun, S.A.Khainakov, A.Clearfield, C.Trobajo, J.R.Garcia. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **17**, 649 (1999)
35. C.M.Braunbarth, L.C.Boudreau, M.Tsapatsis. *J. Membr. Sci.*, **174**, 31 (2000)
36. R.J.Saxton. *Top. Catal.*, **9**, 43 (1999)
37. M.W.Anderson, A.Philippou, Z.Lin, A.Ferreira, J.Rocha. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1003 (1995)
38. J.Rocha, M.W.Anderson. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 801 (2000)
39. P.Brandão, P.Ferreira, J.Rocha, A.Philippou, M.W.Anderson. In *The IVth Meeting of the Inorganic Chemistry Division of the Portuguese Chemical Society*. Aveiro, 1999. P. 15
40. D.Medoukali, P.H.Mutin, A.Vioux. *J. Mater. Chem.*, **9**, 2553 (1999)
41. J.Rocha, P.Brandão, J.D.Pedrosa de Jesus, A.Philippou, M.W.Anderson. *Chem. Commun.*, 471 (1999)
42. Z.Lin, J.Rocha, P.Ferreira, A.Thursfield, J.R.Agger, M.W.Anderson. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 957 (1999)
43. P.Brandão, P.Ferreira, J.Rocha, A.Philippou, M.W.Anderson. In *The IVth Meeting of the Catalysis Division of the Portuguese Chemical Society*. Aveiro, 1999. P. 14
44. P.Brandão, P.Ferreira, J.Rocha, A.Philippou, M.W.Anderson. In *The IVth Meeting of the Catalysis Division of the Portuguese Chemical Society*. Aveiro, 1999. P. 207
45. A.Eldewik, V.Luca, N.K.Singh, R.F.Howe. In *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference. Vol. 3*. Warrendale, 1999. P. 1507
46. J.P.Rainho, L.D.Carlos, J.Rocha. *J. Lumin.*, **87–89**, 1083 (2000)
47. J.Rocha. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9801 (1999)
48. J.Rocha, P.Ferreira, L.D.Carlos, A.Ferreira. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3276 (2000)
49. J.Rocha, P.Ferreira, Z.Lin, P.Brandão. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4739 (1998)
50. G.Chen, H.Takenoshita, M.Kasuya, H.Satoh, N.Kamegashira. *J. Alloys Compd.*, **228**, 127 (1995)
51. B.Balzer, H.Langbein. *J. Alloys Compd.*, **244**, 1 (1996)
52. T.Möller, A.Clearfield, R.Harjula. *Microporous Mesoporous Mater.*, **54**, 187 (2002)
53. Y.Mao, G.Li, W.Xu, S.Feng. *J. Mater. Chem.*, **10**, 479 (2000)
54. Y.Teraoka, K.-I.Torigoshi, H.Yamaguchi, T.Ikeda, S.Kagawa. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **155**, 73 (2000)
55. H.Zhao, S.Feng, W.Xu, Y.Shi, Y.Mao, X.Zhu. *J. Mater. Chem.*, **10**, 965 (2000)
56. Р.К.Расцветаева, Н.В.Чуканов. *Кристаллография*, **47**, 1009 (2002)
57. X.Wang, A.J.Jacobson. *Chem. Commun.*, 973 (1999)
58. M.E.Grillo, J.Carranza. *J. Phys. Chem.*, **100**, 12261 (1996)
59. M.W.Anderson, J.R.Agger, D.-P.Luigi, A.K.Baggaley, J.Rocha. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 2287 (1999)
60. A.M.Prakash, L.Kevan. In *Science and Technology in Catalysis*. (Eds H.Hattori, K.Otsuka). Kodansha, Tokyo, 1999. P. 233
61. G.Sankar, R.G.Bell, J.M.Thomas, M.W.Anderson, P.A.Wright, J.Rocha. *J. Phys. Chem.*, **100**, 2, 449 (1996)
62. M.S.Dadachov, J.Rocha, A.Ferreira, Z.Lin, M.W.Anderson. *Chem. Commun.*, 2371 (1997)
63. P.J.Wilde, C.R.A.Catlow. *Solid State Ionics*, **112**, 173 (1998)
64. P.J.Wilde, C.R.A.Catlow. *Solid State Ionics*, **112**, 185 (1998)
65. K.W.Eberman, B.J.Wuensch, J.D.Jorgensen. *Solid State Ionics*, **148**, 521 (2002)
66. B.J.Kennedy. *Physica B: Condens. Matter*, **241–243**, 303 (1998)
67. А.П.Хомяков, Дж.Феррарис, Е.Беллузо, С.Н.Бритвин, Г.Н.Нечелюстов, С.В.Соболева. *Записки Всерос. минерал. о-ва*, **127** (4), 94 (1998)
68. J.Konnerup-Madsen, P.M.Holm, J.Rose-Hansen. *Rapp. Grønland Geol. Unders.*, **103**, 113 (1981)
69. И.В.Пеков, Н.В.Чуканов, Н.Н.Кононкова, Д.Ю.Пушаровский. *Тр. Минерал. музея РАН*, **38**, 20 (2003)
70. *Минералы. Справочник. Т. III. Вып. 2.* (Под ред. Ф.В.Чухрова). Наука, Москва, 1981
71. А.П.Хомяков, Г.Н.Нечелюстов, Р.К.Расцветаева. *Записки Всерос. минерал. о-ва*, **122** (5), 76 (1993)
72. А.П.Хомяков. *Минералогия ультраосновных щелочных пород*. Наука, Москва, 1990
73. *Минералы. Справочник. Т. IV. Вып. 2.* (Под ред. Г.Б.Бокия). Наука, Москва, 1992
74. П.А.Сандомирский, Н.В.Белов. *Кристаллография*, **24**, 1198 (1979)
75. Р.В.Мооре, J.Shen. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.*, **31**, 47 (1983)
76. И.В.Пеков, И.А.Екименкова, Н.Н.Кононкова. *Записки Всерос. минерал. о-ва*, **126** (6), 35 (1997)
77. T.Balic-Zunic, O.V.Petersen, H.-J.Bernhardt, H.I.Micheelsen. *Neues Jb. Miner. Monat.*, 497 (2002)
78. Р.К.Расцветаева, А.П.Хомяков. *Кристаллография*, **37**, 1561 (1992)
79. Р.К.Расцветаева, А.П.Хомяков. *Докл. АН*, **351**, 74 (1996)
80. Ю.А.Пятенко, Т.А.Курова, Н.М.Черникова, З.В.Пудовкина, В.А.Блинов, Н.В.Максимова. *Ниобий, тантал и цирконий в минералах*. Изд-во ИМГРЭ, Москва, 1999
81. Д.Ю.Пушаровский, И.В.Пеков, М.Пазеро, Е.Р.Гобечия, С.Мерлино, Н.В.Зубкова. *Кристаллография*, **47**, 814 (2002)

82. Е.В.Соколова, А.В.Аракчеева, А.В.Волошин. *Докл. АН СССР*, **320**, 1384 (1991)
83. Р.К.Расцветова, Н.В.Чуканов, И.В.Пеков. *Докл. АН*, **357**, 364 (1997)
84. N.V.Chukanov, I.V.Pekov, A.P.Khomyakov. *Eur. J. Mineral.*, **14**, 165 (2002)
85. И.В.Пеков, Н.В.Чуканов, А.П.Хомяков, Р.К.Расцветова, Я.В.Кучериненко, В.В.Неделько. *Записки Всерос. минерал. о-ва*, **128** (3), 72 (1999)
86. R.K.Rastsvetaeva, R.A.Tamazyan, D.Yu.Pushcharovsky, T.N.Nadezhina. *Eur. J. Mineral.*, **6**, 503 (1994)
87. Р.К.Расцветова, Н.И.Органова, И.В.Рождественская, З.В.Шлюкова, Н.В.Чуканов. *Докл. АН*, **371**, 336 (2000)
88. К.А.Розенберг, Р.К.Расцветова, Н.В.Чуканов, И.В.Пеков. *Докл. АН*, **386**, 345 (2002)
89. Р.К.Расцветова, А.В.Аракчеева, А.П.Хомяков. *Докл. АН*, **351**, 207 (1996)
90. Р.К.Расцветова, Н.В.Чуканов, И.В.Пеков. *Докл. АН*, **357**, 64 (1997)
91. А.П.Хомяков, Г.Н.Нечелюстов, Р.К.Расцветова, Г.И.Дорохова. *Записки Всерос. минерал. о-ва*, **128** (5), 54 (1999)
92. Н.В.Чуканов, И.В.Пеков, Р.К.Расцветова, А.Е.Задов, В.В.Неделько. *Записки Всерос. минерал. о-ва*, **130** (3), 36 (2001)
93. Н.А.Ямнова, И.В.Пеков, Ю.К.Кабалов, Ю.Шнайдер, Н.В.Чуканов. *Докл. АН*, **375**, 487 (2000)
94. I.V.Pekov, N.V.Chukanov, O.V.Petersen, A.E.Zadov, N.A.Yamnova, Yu.K.Kabalov, J.Schneider. *Neues Jb. Miner. Monat.*, 433 (2002)
95. Н.В.Чуканов, И.В.Пеков, А.Е.Задов, С.В.Кривовичев, П.К.Бёрнс, Ю.Шнайдер. *Записки Всерос. минерал. о-ва*, **130** (2), 46 (2001)
96. Н.В.Чуканов, И.В.Пеков, Е.И.Семенов, А.Е.Задов, С.В.Кривовичев, П.К.Бёрнс. *Записки Всерос. минерал. о-ва*, **130** (6), 63 (2001)
97. И.В.Пеков, Н.В.Чуканов, А.Е.Задов, С.В.Кривовичев, Ю.В.Азарова, П.К.Бёрнс, Ю.Шнайдер. *Записки Всерос. минерал. о-ва*, **131** (1), 28 (2002)
98. Р.К.Расцветова, Н.В.Чуканов, И.В.Пеков. *Кристаллография*, **45**, 830 (2000)
99. Н.В.Чуканов, И.В.Пеков, Н.И.Головина, А.Е.Задов, В.В.Неделько. *Записки Всерос. минерал. о-ва*, **128** (4), 42 (1999)
100. Н.В.Чуканов, И.В.Пеков, А.Е.Задов, Ю.В.Азарова, Е.И.Семенов. *Записки Всерос. минерал. о-ва*, **131** (2), 45 (2002)
101. Р.К.Расцветова, И.В.Пеков, Ю.В.Некрасов. *Кристаллография*, **46**, 415 (2001)
102. К.А.Розенберг, Р.К.Расцветова, И.В.Пеков, Н.В.Чуканов. *Докл. АН*, **383**, 657 (2002)
103. К.А.Розенберг, Р.К.Расцветова, Н.В.Чуканов, В.В.Субботин. *Кристаллография*, **47**, 453 (2002)
104. И.В.Пеков, Н.В.Чуканов, Р.К.Расцветова, А.Е.Задов, Н.Н.Конюкова. *Записки Всерос. минерал. о-ва*, **131** (2), 51 (2002)
105. И.В.Пеков, Н.В.Чуканов, А.Е.Задов, К.А.Розенберг, Р.К.Расцветова. *Записки Всерос. минерал. о-ва*, **132** (1), 52 (2003)
106. А.П.Хомяков, Г.Н.Нечелюстов, Дж.Феррарис, А.Гула, Г.Ивальди. *Записки Всерос. минерал. о-ва*, **130** (4), 36 (2001)
107. Н.И.Органова, З.В.Шлюкова, Н.И.Забавникова, А.Н.Платонов, Е.С.Рудницкая. *Изв. АН. Сер. геол.*, 98 (1976)
108. G.Ferraris, G.Ivaldi, A.P.Khomyakov. *Eur. J. Mineral.*, **7**, 537 (1995)
109. Е.В.Соколова, Р.К.Расцветова, В.И.Андрианов, Ю.К.Егоров-Тисменко, Ю.П.Меньшиков. *Докл. АН СССР*, **307**, 114 (1989)
110. Н.А.Ямнова, Ю.К.Егоров-Тисменко, И.В.Пеков. *Кристаллография*, **46**, 1019 (2001)
111. Н.А.Ямнова, Ю.К.Егоров-Тисменко, И.В.Пеков, И.А.Екименкова. *Кристаллография*, **46**, 230 (2001)
112. Р.А.Тамазян, Ю.А.Малиновский. *Кристаллография*, **35**, 398 (1990)
113. Н.А.Ямнова, Ю.К.Егоров-Тисменко, И.В.Пеков, Л.В.Щеголькова. *Кристаллография*, **48**, 602 (2003)
114. D.S.Coombs, A.Alberti, T.Armbruster, G.Artioli, C.Colella, E.Galli, J.D.Grice, F.Liebau, J.A.Mandarino, H.Minato, E.H.Nickel, E.Passaglia, D.R.Peacor, S.Quartieri, R.Rinaldi, M.Ross, R.A.Sheppard, E.Tillmanns, G.Vezzalini. *Can. Mineral.*, **35**, 1571 (1997)
115. T.S.Ercit, J. Van Velthuisen. *Can. Mineral.*, **32**, 855 (1994)
116. S.Merlino, M.Pasero, G.Artioli, A.P.Khomyakov. *Am. Mineral.*, **79**, 1185 (1994)
117. З.В.Пудовкина, Н.М.Черникова. *Докл. АН СССР*, **317**, 645 (1991)
118. В.В.Калинин, Д.Ю.Пущаровский, Н.А.Ямнова, Ю.П.Диков, С.Е.Борисовский. *Записки Всерос. минерал. о-ва*, **123** (4), 94 (1994)
119. S.Merlino, M.Pasero, O.Ferro. *Z. Kristallogr.*, **215**, 352 (2000)
120. Р.К.Расцветова, В.И.Симонов, Н.В.Белов. *Докл. АН СССР*, **177**, 832 (1967)
121. S.Merlino, M.Pasero, A.P.Khomyakov. *Z. Kristallogr.*, **193**, 137 (1990)
122. Р.К.Расцветова, В.И.Андрианов. *Докл. АН СССР*, **293**, 1122 (1987)
123. A.R.Kampf, A.A.Khan, W.H.Bauer. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **29**, 2019 (1973)
124. Ю.А.Малиновский, Е.А.Победимская, Н.В.Белов. *Докл. АН СССР*, **221**, 343 (1975)
125. А.П.Хомяков, Г.Н.Нечелюстов, Дж.Феррарис, Г.Ивальди. *Записки Всерос. минерал. о-ва*, **129** (4), 48 (2000)
126. Н.В.Чуканов, И.В.Пеков, А.Е.Задов, А.В.Волошин, В.В.Субботин, Р.К.Расцветова, Н.В.Сорохтина, С.В.Кривовичев. *Минералы группы лабунцовита (кристаллохимия, систематика, свойства и генезис)*. Наука, Москва, 2003
127. В.В.Субботин, А.В.Волошин, Я.А.Пахомовский, А.Ю.Бахчисарайцев, Д.Ю.Пущаровский, Р.К.Расцветова, Т.Н.Надежина. *Докл. АН*, **358**, 517 (1998)
128. З.В.Шлюкова, Н.В.Чуканов, И.В.Пеков, Р.К.Расцветова, Н.И.Органова, А.Е.Задов. *Записки Всерос. минерал. о-ва*, **130** (3), 43 (2001)
129. Н.В.Чуканов, И.В.Пеков, А.Е.Задов, К.А.Розенберг, Р.К.Расцветова, С.В.Кривовичев, Л.А.Левицкая. *Записки Всерос. минерал. о-ва*, **132** (1), 38 (2003)
130. G.Raade, G.Ferraris, A.Gula, G.Ivaldi. *Can. Mineral.*, **40**, 1629 (2002)
131. S.V.Chizhevskaya, A.M.Chekmarev, M.Cox. In *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference. Vol. 2*. Cape Town, 2002. P. 1076
132. А.М.Чекмарев, С.В.Чижевская, Е.П.Бучихин. *Хим. технология*, (10), 2 (2000)
133. Е.Е.Костылева-Лабунцова, Б.Е.Боруцкий, М.Н.Соколова, З.В.Шлюкова, М.Д.Дорфман, О.Б.Дудкин, Л.В.Козырева. *Минералогия Хибинского массива*. Наука, Москва, 1978
134. Р.К.Расцветова, И.А.Екименкова, И.В.Пеков. *Докл. АН*, **368**, 636 (1999)
135. Р.К.Расцветова, А.П.Хомяков. *Докл. АН*, **362**, 784 (1998)
136. Р.К.Расцветова, А.П.Хомяков, В.И.Андрианов, А.И.Гусев. *Докл. АН СССР*, **312**, 1379 (1990)
137. Р.К.Расцветова, А.П.Хомяков, Ю.В.Некрасов. *Кристаллография*, **44**, 824 (1999)
138. R.K.Rastsvetaeva, A.P.Khomyakov, G.Chapuis. *Z. Kristallogr.*, **214**, 271 (1999)
139. И.А.Екименкова, Р.К.Расцветова, А.П.Хомяков. *Докл. АН*, **370**, 477 (2000)
140. И.А.Екименкова, Р.К.Расцветова, А.П.Хомяков. *Кристаллография*, **45**, 1010 (2000)
141. И.А.Екименкова, Р.К.Расцветова, Н.В.Чуканов. *Докл. АН*, **371**, 625 (2000)
142. И.А.Екименкова, Р.К.Расцветова, Н.В.Чуканов. *Докл. АН*, **374**, 352 (2000)
143. O.Johnsen, J.D.Grice, R.A.Gault. *Can. Mineral.*, **37**, 1295 (1999)
144. O.Johnsen, J.D.Grice. *Can. Mineral.*, **37**, 865 (1999)
145. Р.К.Расцветова, А.П.Хомяков. *Кристаллография*, **45**, 251 (2000)
146. Р.К.Расцветова, А.П.Хомяков. *Кристаллография*, **45**, 649 (2000)
147. Р.К.Расцветова, А.П.Хомяков. *Кристаллография*, **46**, 827 (2001)

148. O.Johnsen, J.D.Grice, R.A.Gault. *Eur. J. Mineral.*, **10**, 207 (1998)
149. O.Johnsen, R.A.Gault, J.D.Grice, T.S.Ercit. *Can. Mineral.*, **37**, 893 (1999)
150. E.V.Pol'shin, A.N.Platonov, B.E.Borutsky, M.N.Taran, R.K.Rastvetaeva. *Phys. Chem. Miner.*, **18**, 117 (1991)
151. Р.К.Расцветаетаева, З.П.Разманова, Б.Е.Боруцкий, М.Д.Дорфман. *Записки Всерос. минерал. о-ва*, **119** (3), 65 (1990)
152. Р.К.Расцветаетаева, М.Н.Соколова, Б.Е.Боруцкий. *Кристаллография*, **35**, 1381 (1990)
153. Р.К.Расцветаетаева, Б.Е.Боруцкий. *Минерал. журн.*, **12** (4), 81 (1990)
154. Р.К.Расцветаетаева, Б.Е.Боруцкий, А.И.Гусев. *Кристаллография*, **33**, 353 (1988)
155. Р.К.Расцветаетаева, Н.В.Чуканов, Ш.Меккель. *Кристаллография*, **48**, 250 (2003)
156. И.В.Пеков, И.А.Екименкова, Н.В.Чуканов, Р.К.Расцветаетаева, Н.Н.Кононкова, Н.А.Пекова, А.Е.Задов. *Записки Всерос. минерал. о-ва*, **130** (3), 55 (2001)
157. Р.К.Расцветаетаева, А.П.Хомяков, С.В.Чижевская, Т.В.Аноприенко. В кн. *Труды Междунар. симп. «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах»*. Ч. II. Сочи, 2002. С. 59
158. Р.К.Расцветаетаева, А.П.Хомяков. *Кристаллография*, **47**, 267 (2002)
159. Р.К.Расцветаетаева, Б.Е.Боруцкий. *Минерал. журн.*, **10** (1), 48 (1988)
160. Ю.А.Пятенко, А.А.Воронков, З.В.Пудовкина. *Минералогическая кристаллохимия титана*. Наука, Москва, 1976
161. Пат. 9958243 Великобритания; *Chem. Abstr.*, **131**, 355540 (1999)
162. A.Dyer, M.Pillinger, S.Amin. *J. Mater. Chem.*, **9**, 2481 (1999)
163. Y.Koudsi, A.Dyer. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **247**, 209 (2001)
164. V.Valtchev, J.-L.Paillaud, S.Mintova, H.Kessler. *Microporous Mesoporous Mater.*, **32**, 287 (1999)
165. И.В.Пеков, А.Г.Турчкова, Н.Н.Кононкова, Н.В.Чуканов. В кн. *Материалы Всерос. семинара «Щелочной магматизм Земли»*. Москва, 2002. С. 76
166. V.Valtchev, J.-L.Paillaud, S.Mintova, H.Kessler. In *The International Conference on Inorganic Materials*. Versailles, 1998. P. 32
167. K.Toda, T.Teranishi, M.Takahashi, Z.-G.Ye, M.Sato. *Solid State Ionics*, **113–115**, 501 (1998)
168. A.Zecchina, C.O.Areán, G.T.Palomino, F.Geobaldo, C.Lamberti, G.Spotto, S.Bordiga. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 1649 (1999)
169. C.O.Areán, G.T.Palomino, A.Zecchina, S.Bordiga, F.X.L.I.Xamena, C.Pazè. *Catal. Lett.*, **66**, 231 (2000)
170. A.Gervasini, C.Picciau, A.Auroux. *Microporous Mesoporous Mater.*, **35–36**, 457 (2000)
171. S.M.Kuznicki, V.A.Bell, S.Nair, H.W.Hillhouse, R.M.Jacubinas, C.M.Braunbarth, B.Y.Toby, M.Tsapatsis. *Nature (London)*, **412**, 720 (2001)
172. A.Valente, Z.Lin, P.Brandão, I.Portugal, M.W.Anderson, J.Rocha. *J. Catal.*, **200**, 99 (2001)
173. A.Philippou, M.Naderi, J.Rocha, M.W.Anderson. *Catal. Lett.*, **53**, 221 (1998)
174. S.B.Waghmode, V.V.Thakur, A.Sudalai, S.Sivasanker. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 3145 (2001)
175. A.Zecchina, F.X.L.I.Xamena, C.Pazè, G.T.Palomino, S.Bordiga, C.O.Areán. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1228 (2001)
176. R.Bal, K.Chaudhari, D.Srinivas, S.Sivasanker, P.Ratnasamy. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **162**, 199 (2000)
177. R.M.Krishna, A.M.Prakash, V.Kurshev, L.Kevan. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 4119 (1999)
178. A.Philippou, M.Naderi, N.Pervaiz, J.Rocha, M.W.Anderson. *J. Catal.*, **178**, 174 (1998)
179. A.Philippou, J.Rocha, M.W.Anderson. *Catal. Lett.*, **57**, 151 (1999)
180. P.Moreau, V.Hulea, S.Gomez, D.Brunel, F.Di Renzo. *Appl. Catal. A*, **155**, 253 (1997)
181. R.Kumar, A.Bhaumik. *Microporous Mesoporous Mater.*, **21**, 497 (1998)
182. J.S.Reddy, A.Sayari. *Appl. Catal. A*, **128**, 231 (1995)
183. J.Le Bars, J.Dakka, R.A.Sheldon. *Appl. Catal. A*, **136**, 69 (1996)
184. M.Fujiwara, Y.Souma, Q.Xu, T.Kobayashi. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **142**, 77 (1999)
185. A.Philippou, P.Brandão, A.Ghanbari-Siahkali, J.Dwyer, J.Rocha, M.W.Anderson. *Appl. Catal. A*, **207**, 229 (2001)
186. P.Brandão, A.Philippou, J.Rocha, M.W.Anderson. *Catal. Lett.*, **73**, 59 (2001)
187. W.Y.Ching, Y.-N.Xu, Z.-Q.Gu. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **54**, R15585 (1996)
188. B.Mihailova, V.Valtchev, S.Mintova, L.Konstantinov. *Zeolites*, **16**, 22 (1996)
189. B.Mihailova, V.Valtchev, S.Mintova, L.Konstantinov. *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 1303 (1997)
190. S.Nair, M.Tsapatsis, B.H.Toby, S.M.Kuznicki. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12781 (2001)
191. V.Valtchev, S.Mintova, B.Mihailova, L.Konstantinov. *Mater. Res. Bull.*, **31**, 163 (1996)
192. L.Al-Attar, A.Dyer, R.Blackburn. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **246**, 451 (2000)
193. D.Gleeson, G.Sankar, C.R.A.Catlow, J.M.Thomas, G.Spanó, S.Bordiga, A.Zecchina, C.Lamberti. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 4812 (2000)
194. J.-M.Zen, A.S.Kumar, J.-C.Chen. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **165**, 177 (2001)
195. K.-H.Chung, D.-C.Park. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **129**, 53 (1998)

CRYSTAL CHEMISTRY, PROPERTIES AND SYNTHESIS OF MICROPOROUS SILICATES CONTAINING TRANSITION ELEMENTS

N.V.Chukanov, I.V.Pekov, R.K.Rastvetaeva

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)515–5420
Department of Geology, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)932–8894
A.V.Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences
59, Leninskiy prosp., 117333 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135–5210*

Recent data on methods of synthesis, physical properties and crystal chemical features of silicate microporous materials with transition elements (amphoterosilicates) have been reviewed and analysed. Unlike common aluminosilicate zeolites, the frameworks of these materials are built of both tetrahedral fragments and atoms of transition elements (Ti, Nb, Zr, Ta, Sn, W, Fe, Mn, Zn etc.) with coordination numbers of 6 or 5. Most amphoterosilicates show ion-exchange and sorption properties or can be used as oxidation catalysts, molecular sieves and so on. Structural diversity of synthetic and natural amphoterosilicates is a basis for the production of microporous materials with a wide variety of properties.

Bibliography — 195 references.

Received 21st February 2003