= МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ ====

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ БУРБАНКИТА

© 2024 г. Д. чл. М. Ю. Сидоров^{1, *}, д. чл. А.А. Компанченко¹, д. ч. П. Ю. Плечов², Е. Н. Фомина¹, Е. Н. Козлов¹

¹Геологический институт Кольского научного центра РАН, ул. Ферсмана, 14, Апатиты, Мурманская обл., 184209, Россия ²Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский просп., 18, корпус 2, Москва, 119071, Россия *e-mail: m.sidorov@ksc.ru

> Поступила в редакцию: 25.04.2024 г. После доработки: 07.05.2024 г. Принята к публикации: 17.06.2024 г.

Сопоставление рамановских характеристик шести минеральных видов (бурбанкита, кальциобурбанкита, ханнешита, ремондита-(Се), петерсенита-(Се) и санроманита), входящих в группу бурбанкита, позволило выявить отличительные особенности в положении на волновой шкале полос полносимметричных валентных колебаний v_1 , связанных с нормальными колебаниями анионной группы $[CO_3]^{2-}$. Для колебаний v_1 также определены значительные вариации в ширине колебательных полос. Наблюдаемые отличия в рамановских спектрах минералов группы бурбанкита зависят от химического состава исследованных образцов. Дополнительные полосы фотолюминесценции в некоторых спектрах являются прямым признаком присутствия в образцах значительных содержаний редкоземельных элементов. Рамановское исследование санроманита проведено впервые.

Ключевые слова: рамановская спектроскопия, минералы группы бурбанкита, Кольская щелочная провинция **DOI**: 10.31857/S0869605524040077, **EDN:** PDCZRT

введение

В группу бурбанкита входят восемь минеральных видов — бурбанкит (Na, Ca)₃(Sr, Ba, Ce)₃(CO₃)₅, кальциобурбанкит Na₃(Ca, REE, Sr)₃(CO₃)₅, ханнешит (Na, Ca)₃(Ba, Sr, Ce, Ca)₃(CO₃)₅, петерсенит-(Ce) Na₄(Ce, La, Nd)₂(CO₃)₅, ремондит-(Ce) Na₃(Ce, Ca, Na)₃(CO₃)₅, ремондит-(La) Na₃(La, Ca, Na)₃(CO₃)₅, санроманит Na₂CaPb₃(CO₃)₅ и лишиит (Ca₂ \Box)Sr₃(CO₃)₅. Типичным местом находок редкоземельных минералов из этой группы являются щелочные (главным образом карбонатитовые) массивы (Беловицкая, Пеков, 2004). Значимость бурбанкита для петрологических исследований установлена давно и показана во многих работах (Wall, Mariano, 1996; Zaitsev et al., 2002; Wall, Zaitsev, 2004). Достаточно отметить, что присутствие бурбанкита в виде микровключений в кальците и/или доломите карбонатитов говорит о (1) магматической природе минерала-хозяина, (2) отсутствии перекристаллизации и (3) специфических условиях минералообразования, предполагающих обогащение расплава щелочами и редкоземельными элементами (РЗЭ) (Chakhmouradian, Dahlgren, 2021) В то же время бурбанкит и родственные ему минералы могут кристаллизоваться и на более поздних стадиях, что находит отражение в специфике их химического состава (Беловицкая, Пеков, 2004). Отметим также, что бурбанкит и родственные ему минералы для многих карбонатитовых месторождений представляются в качестве первичных концентраторов РЗЭ, при разложении которых формируются собственно редкоземельные руды (Moore et al., 2015; Фомина, Козлов, 2022). Сочетание этих факторов обуславливает интерес, вызываемый минералами группы бурбанкита.

Хотя в наиболее полном на настоящий момент сборнике по инфракрасным и рамановским спектрам минералов (Chukanov, Vigasina, 2020) представлены рамановские характеристики только для бурбанкита, в крупнейшей базе данных рамановских спектров минералов RRUFF (https://rruff.info, дата обращения — март 2024 г.) приведены также рамановские спектры кальциобурбанкита, ханнешита, петерсенита-(Ce) и ремондита-(Ce). Несмотря на это, обобщающего рамановского исследования минералов группы бурбанкита до сих пор не опубликовано.

В настоящей работе представлены итоги результаты рамановской спектроскопии образцов бурбанкита, кальциобурбанкита и ханнешита из коллекции Музея геологии и минералогии им. И.В. Белькова (Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты), отобранных из различных массивов палеозойской Кольской шелочной провинции, а также образцов санроманита из коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (Москва), и сопоставление полученных данных с рамановскими спектрами петерсенита-(Се) и ремондита-(Се), обнародованными в базе данных RRUFF. Особого внимания заслуживают фотолюминесцентные полосы, зафиксированные в рамановских спектрах образцов, обогащенных РЗЭ. Фотолюминесценция, возбуждаемая лазерами при регистрации рамановских спектров, представляет собой явление свечения вещества, вызываемое дефектами кристаллической решетки или примесями ионов переходных металлов (MacRae, Wilson, 2008). Возникающие из-за дефектов или примесей оптически активные центры характеризуются спектрами фотолюминесценции, нередко схожими по конфигурации и интенсивности с рамановскими и образующими с ними общие раман-фотолюминесцентные спектры исследуемых образцов (Рассулов, 2005; Lenz et al., 2015). Фотолюминесцентные полосы в рамановской спектроскопии рассматриваются как негативный фактор, ухудшающий качество спектров и затрудняющим их интерпретацию, однако в спектрах минералов группы бурбанкита они почти не накладываются на колебательные полосы, а их наличие является дополнительным признаком значительных содержаний РЗЭ. Полученные результаты могут представлять интерес для рамановской диагностики минералов группы бурбанкита, что особенно ценно при изучении микровключений.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы кальциобурбанкита ГИМ 7545/1 (Вуориярвинский массив, участок Неске-Вара, рис. 1, *a*), бурбанкита ГИМ 6543/2 (Хибинский массив, г. Соулайв, рис. 1, *б*) и ГИМ 6356/1 (Хибинский массив, г. Коашва, рис. 1, *в*), ханнешита ГИМ 7772 (Хибинский массив, г. Коашва, рис. 1, *г*) предоставлены для исследования Музеем геологии и минералогии им. И.В. Белькова (Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты). Фрагменты кристаллов этих минералов были залиты эпоксидной смолой и отполированы. Полученные препараты были использованы для уточнения химического состава методом рентгеноспектрального анализа и регистрации рамановских спектров. Также исследовались включения ханнешита в пирите из эксплозивных карбонатитовых брекчий массива Салланлатва (образец Sal50—180.5—2, рис. 1, *д*). Образец санроманита FN1090 (рудник Санта Роза, провинция Икике, Чили, рис. 1, *е*) предоставлен для исследования Минералогическим музеем им. А.Е. Ферсмана РАН (Москва).

СИДОРОВ и др.



Рис. 1. Бурбанкит, ханнешит, кальциобурбанкит и санроманит.

(*a*) — образец бурбанкита ГИМ 6356/1; (*б*) — образец бурбанкита ГИМ 6543/2; (*в*) — образец ханнешита ГИМ 7772; (*г*) — образец ханнешита Sal50—180.5—2; (*д*) — образец кальциобурбанкита ГИМ 7545/1; (*е*) — образец санроманита FN1090. (*a*), (*б*), (*в*) и (*д*) — оптические фотографии, (*г*) и (*е*) — изображение в обратно-рассеянных электронах (BSE). Brt — барит, Bd — бредлеит, Bbn — бурбанкит, Dol — доломит, Pct — пектолит, Py — пирит, Cbbn — кальциобурбанкит, Srm — санроманит, Kha — ханнешит.

Fig. 1. Burbankite, khanneshite, calcioburbankite, and sanrománite.

(a) – burbankite sample GIM 6356/1; (δ) – burbankite sample GIM 6543/2; (e) – khanneshite sample GIM 7772; (e) – khanneshite sample Sal50–180.5–2; (∂) – calcioburbankite sample GIM 7545/1; (e) – sanrománite sample FN1090. (a), (δ), (e) and (∂) – optical photography, (e) and (e) – back-scattered images. Brt – барит, Bd – bradleyite, Bbn – burbankite, Dol – dolomite, Pct – pectolite, Py – pyrite, Cbbn – calcioburbankite, Srm – sanrománite.

102

Рамановские спектры бурбанкита, кальциобурбанкита и ханнешита регистрировались в аншлифах, спектры санроманита — в отдельных кристаллах на рамановских спектрометрах EnSpectr R532 (производство ООО «Спектр-М», ИФТТ РАН, г. Черноголовка, Россия), совмешенных с оптическими микроскопами Olympus BX-43 в Горном институте ФИЦ КНЦ РАН (Апатиты) и в Минералогическом музее им. А. Е. Ферсмана РАН (Москва). Мошность лазера (длина волны 532 нм) составляла 18 мВт, спектральное разрешение -5-8 см⁻¹, объектив микроскопа $-20 \times$ (NA 0,4), время экспозиции -500миллисекунд, число повторений — 20, ошибка определения величины рамановского сдвига не превышала ± 1 см⁻¹, диаметр лазерного луча около 2 мкм. Спектры регистрировались без учета кристаллографической ориентировки образцов. Химические составы бурбанкита, кальшиобурбанкита и ханнешита определялись на электронном микроскопе ZEISS EVO 25 с ЭДС приставкой Ultim MAX 100 Silicon Drift Detectors (SDD) в Центре коллективного пользования Кольского научного центра РАН. Качественный химический состав санроманита был получен при анализе обломков кристаллов этого минерала, наклеенных на углеродную ленту с помощью электронного микроскопа JEOL JXА-733 в Минералогическом Музее РАН. Для сравнительного анализа из базы данных RRUFF (https://rruff.info/) взяты представительные рамановские спектры петерсенита-(Се) (R120035) и ремондита-(Се) (R120060).

При обработке рамановских спектров (приведении к базовой линии, нормализации, сглаживании и поиске максимальных значений частот рамановских полос) использовалась программа Fityk 1.3. 1 (Wojdyr, 2010).

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ БУРБАНКИТА

Минералы группы бурбанкита относятся к классу карбонатов и входят в подкласс безводных карбонатов с добавочными РЗЭ (Strunz, Nickel, 2002). Бурбанкит, кальциобурбанкит, ханнешит, санроманит и лишиит имеют гексагональную симметрию $(P6_{3}mc)$, а ремондит-(Ce), ремондит-(La) и петерсенит-(Ce) псевдогексагональную моноклинную ($P2_1$). Гексагональные члены группы бурбанкита характеризуются наличием двух независимых катионных позиций — позицией A, занимаемой Na и Ca, и позицией B, которую занимают P39, Sr, Ba, Ca и Pb, а также тремя типами карбонатных групп $[CO_3]^{2-}$ разной ориентации. Десятивершинники *B*, соединенные с $[CO_3]^{2-}$ группами по вершинам, образуют слои из шестичленных колец, параллельных (001). Восьмивершинники А формируют бесконечные зигзагообразные колонки, в которых соседние полиэдры соединяются по граням. Структура ремондитов близка к бурбанкитовой, а в петерсените два из шести В-полиэдров упорядоченно заселяются Na, что приводит к удвоению параметра *а* (см. (Беловицкая, Пеков, 2004) и ссылки в этой статье). За исключением санроманита, все минералы группы бурбанкита формируются в щелочных и карбонатитовых массивах в широком температурном диапазоне (Беловицкая, Пеков, 2004).

Так, бурбанкит, самый распространенный минерал исследуемой группы, встречается в карбонатитовых массивах, где является одной из наиболее ранних редкоземельных фаз, которая в ходе последующих гидротермальных изменений замещается другими редкоземельными карбонатами — минералами группы анкилита, бастнезита и др. (Zaitsev et al., 2002). Кроме карбонатитов бурбанкит встречается в средне- и низкотемпературных щелочных гидротермалитах и пектолитовых метасоматитах (Беловицкая, Пеков, 2004), а также в виде твердофазных включений в минералах кимберлитов (Kamenetsky et al., 2014) и гранатовых перидотитов (Naemura et al., 2015). Кальциобурбанкит обнаружен в тех же обстановках, что и бурбанкит, но по распространенности значительно ему уступает. Ханнешит — редкий минерал карбонатитов, однако в массиве Ханнешин (Афганистан) он образует крупные скопления (Tucker et al., 2011). Лишиит — был недавно открыт в сиенит-карбонатитовом массиве Ша Сюн Дун (Shaxiongdong), провинция Хубей, Китай (Bosi et al., 2024). Петерсенит-(Ce), ремондит-(Ce), ремондит-(La) — редкие представители группы бурбанкита, обнаруженные в карбонатитах и щелочных гидротермалитах (Беловицкая, Пеков, 2004). Санроманит $Na_2CaPb_3[CO_3]_5$ найден в породах серебряного рудника Санта Роза (провинция Икике, Чили) в ассоциации с другими карбонатами (малахит, кальцит, трона, нахколит, хальконахколит, хуангодойит), а также ангидритом (Schlüter et al., 2007). Химические составы исследованных образцов бурбанкита, кальциобурбанкита, ханнешита и санроманита, а также образца петерсенита-(Ce), охарактеризованного в базе RRUFF рамановским спектром, приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Во время рамановского исследования все минералы группы бурбанкита не были повреждены лазерным лучом; при регистрации нескольких спектров в одной точке интенсивность и положение полос не изменялись. Наибольшее количество полос проявлено в спектрах кальциобурбанкита (11; рис. 2, в) и бурбанкита с низким содержанием РЗЭ (10; рис. 2, *a*), в спектрах редкоземельного бурбанкита (рис. 2, *b*) и ханнешита (рис. 3, a, δ) зарегистрировано по 9 полос, в спектрах санроманита, а также ремондита-(Се) и петерсенита-(Се) из базы данных RRUFF — по 8 полос (рис. 4, *a*—*в* соответственно). На приведенных спектрах минералов группы бурбанкита колебательные полосы значительно варьируют по интенсивности в кажлом спектре, олнако общий рисунок распределения полос по интенсивности — самые интенсивные в области более 1000 см⁻¹, слабые полосы в области 670—750 см⁻¹ и многочисленные полосы средней и слабой интенсивности в области менее 330 см⁻¹ — остается неизменным для всех спектров. Широкие полосы с положениями пиков от 962 до 972 см⁻¹ не являются колебательными и об их природе будет рассказано ниже. Колебания с частотами более 1200 см⁻¹ в нашем исследовании не изучались. Зарегистрированные нами спектры бурбанкита в целом совпадают со спектрами, приведенными в литературных источниках (Buehn et al., 1999; Sitnikova et al., 2021) и в базе данных RRUFF. Рамановские спектры кальциобурбанкита и ханнешита также не обнаруживают значительных расхождений со спектрами этих минералов из базы данных RRUFF. Рамановское исследование санроманита проведено для этого минерала впервые. Значения пиков рамановских полос и их относительные интенсивности для зарегистрированных в нашем исследовании спектров и спектров из базы данных RRUFF приведены в табл. 2.

Разложение и классификация колебательных полос в рамановских спектрах соединений, в которых анионный комплекс [CO₃]²⁻ является структурообразующим (прежде всего в карбонатах), не вызывает затруднений, так как они часто исследуются методом рамановской спектроскопии и для них накоплен значительный объем экспериментальных и теоретических данных (Gillet et al., 1993; Buzgar, Apopei, 2009; De La Pierre et al., 2014). В карбонатах в подавляющем большинстве случаев наиболее интенсивные колебательные полосы отвечают полносимметричным валентным колебаниям v_1 анионной группы $[CO_3]^{2-}$, значительно менее интенсивные полосы связаны с асимметричными деформационными колебаниями v₄ и несимметричными валентными колебаниями v_3 , которые также отражают внутренние колебания [CO₃]²⁻. Симметричные деформационные колебания v₂ считаются запрещенными в рамановских спектрах, но иногда могут в них проявляться из-за слабого взаимодействия $[CO_3]^{2-}$ с катионами кристаллической решетки (Buzgar, Apopei, 2009). Низкочастотные колебательные полосы в спектрах карбонатов вызваны трансляционными и либрационными (вращательными) колебаниями катионов в кристаллической решетке и [CO₃]²⁻. Как указывалось выше, большинство минералов группы бурбанкита имеют гексагональную симметрию и пространственную группу симметрии $P6_3mc$ (C_{6v}), а их примитивная ячейка содержит две формульные единицы А₃B₃[CO₃]₅ (52 атома). Общее

е составы кальциобурбанкита, бурбанкита, ханнешита, санроманита и петерсенита-(Ce)	ositions of calcioburbankite, burbankite, khanneshite, sanrománite, and petersenite-(Ce)
имические	nical comp
1.X	Chei
аблица	able 1.

Таблица 1. Л Table 1. Che	Химически mical com	te coctabbi positions of	калыцио f calciobui	бурбанки rbankite, ł	rra, бурбғ burbankitı	инкита, у е, khann	каннешит eshite, san	а, санрол ırománite	анита и , and pete	петерсені rsenite-(С	tra-(Ce) e)		
	Кальцио(бурбанкит		Byp6a	НКИТ			Ханн	ешит		Санрома	ІНИТ ^{****}	Петерсенит-(Се)
Компо-	ГИМ	7445/1	ГИМ	6543/2	ГИМ	6356	ГИМ	7772	Sal50-1	180.5–2	FN1	060	RUFF
нент	Av.	μ0**	Av.	±α	Av.	±α	Av.	Ŧα	Av.	±α	Av.	±σ	120035 ****
Na,O	$(n = 4)^{*}$ 13.81	0.60	$(n = \delta)$ 11.41	0.19	(n = y) 14.82	0.23	(c1 = n) 11.72	0.25	(n = r) 8.49	0.50	(n = 2) 8.64	1.36	11.21
CaO	10.49	0.16	8.95	0.11	5.02	0.24	7.45	0.72	6.82	0.61	6.16	0.37	4.05
K ₂ O	0.07	0.02	0.06	0.00	0.05	0.01	0.12	0.05	I	I	1	I	0.19
La ₂ O ₃	7.43	0.09	1.38	0.14	7.88	0.28		I	5.28	0.76	1	I	10.26
Ce_2O_3	9.04	0.12	0.58	0.10	7.25	0.30			5.28	0.60			21.76
Pr ₂ O ₃	0.57	0.05	0.00	0.00	0.29	0.05				I			2.50
Nd ₂ O ₃	1.44	0.05	0.00	0.00	0.75	0.12		I	1.26	0.30	1	I	6.41
SrO	9.98	0.23	30.93	0.53	24.69	0.73	19.14	3.06	8.76	1.15		I	2.82
BaO	13.78	0.45	10.90	0.20	5.21	0.41	29.59	3.84	35.44	1.27			4.61
PbO	1	1	I	1	I		I		I	I	65.47	2.33	I
Сумма	66.61	1.21	64.15	1.08	68.85	0.64	68.03	0.75	70.41	1.03	80.26	3.32	63.82
CO ₂ ***	34.22	0.94	33.35	0.51	34.42	0.39	32.69	0.49	28.52	0.78	25.00	1.75	36.18
Сумма	100.83	2.13	97.51	1.60	100.27	1.02	100.72	0.97	98.93	1.68	105.26	5.07	100.00
					Расчет н	іа 6 кати	IOHOB						
						К. ф.							
Na^+	2.865	0.047	2.429	0.013	3.057	0.030	2.546	0.073	2.112	0.097	2.445	0.216	2.920
Ca ²⁺	1.203	0.016	1.052	0.010	0.572	0.026	0.894	0.076	0.937	0.064	0.971	0.127	0.580

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ...

105

Петерсенит-(Се)	RUFF	120035 ****	0.030	0.510	010.0	1.070	0.120	0.310	0.220	0.240	I	6.000	5.000	
инит***	060	±α	1		I	I	I	I	I	I	060.0	0.000	0.000	
Санрома	FNI	Av.	(7 = u)		I	I	I	I	I	I	2.585	6.000	5.000	
	180.5-2	÷α		0.025	<i>cc</i> 0.0	0.033		0.016	0.075	0.098	I	0.001	0.000	
ешит	Sal50-1	Av. A_{2}	(1 = n)	0360	0.62.0	0.249		0.058	0.651	1.785	I	6.000	5.000	
Ханн	7772	±α	0.005	20010		Ι	Ι	Ι	0.183	0.183	Ι	0.000	0.000	
	ГИМ	Av.	(n = 10)			Ι	Ι	Ι	1.242	1.301	Ι	6.000	5.000	
	6356	÷α	0.00		600.0	0.012	0.002	0.005	0.038	0.018	I	0.000	0.000	
нкит	ГИМ	Av.	(k = n)	0000	60C.0	0.283	0.013	0.028	1.523	0.218	I	6.000	5.000	
Byp6a	6543/2	Ęα	0000	0.005	c00.0	0.004	I	Ι	0.010	0.004	I	0.000	0.000	
	ГИМ	Av.	$(\alpha = \alpha)$	0.056	0.00.0	0.023	I	Ι	1.969	0.469	I	6.000	5.000	
урбанкит	7445/1	$\pm \sigma^{**}$	0.002	7000	0.000	0.006	0.002	0.002	0.007	0.026	I	0.000	0.000	
Кальциоб	ГИМ	Av.	$(n = 4)^{-1}$	0.00	C67.0	0.354	0.022	0.055	0.619	0.578	I	6.000	5.000	
	Компо-	нент	+ X	1 23+	Гq	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	\mathbf{Sr}^{2+}	Ba^{2+}	Pb^{2+}	Сумма	$(CO_3)^{2-***}$	

циенты в формулах рассчитаны по стехиометрии. **** Полуколичественные химические анализы санроманита. **** Химический анализ и коэффициенты в формуле петерсенита-(Ce) взяты из базы данных RRUFF (https://ruff.info/tags=71/R120035, дата обращения 21.03.2024). – Ниже предела определения. Примечание. * Усредненные значения, в скобках приведено количество анализов. ** Среднеквадратичное отклонение. *** Весовые проценты СО2 и коэффи-

106

Таблица 1 (окончание)

СИДОРОВ и др.

(Ce)	
 а, санроманита, петерсенита-(Се) и ремондита-(petersenite-(Ce), and rémondite-(Ce)
ханнешита	unrománite,
ı, бурбанкита,	khanneshite, sa
тобурбанкита	e, burbankite,
юлосы калыци	alcioburbankite
Рамановские г	nan bands for c
Таблица 2.	Table 2. Rar

		, our our min, mi	aIIIIV3IIIIV, 341		יישרארשיין אישראט		(a)	
Вил колебаний	Кальциобур- банкит	Бурбан	нкит	Хан	нешит	Санроманит	Петерсенит- (Се)	Ремондит- (Се)
	ГИМ 7445/1	ГИМ 6543/2	ГИМ 6356	ГИМ 7772	Sal50-180.5-2	FN1090	R120035	R120060
	130w	150 m	161m	141sh	142sh			
	168m	177w	188sh	166m	165m	175m		
Трансляционные		208w	214w	211w		211m	217w	
и либрационные колебания катионов	230m	228w			220w	225sh		
и (CO ₃) ^{2–}	275w	269w	280m	257m	260w		259m	257m
								274sh
	306w		310w				306w	
$v_4 \left(v_{4a} \text{ H } v_{4b} ight)$	697w	691w	709w	686w	692w	685w	696m	701w
деформационные колебания (СО ₃) ^{2–}	708w	706w	723w	704m	704w	724w	715m	730w
<i>v</i> ₂ симметричные						846w		
деформационные колебания						857w		
Фотолюминес- центные полосы	965s		963s	962w	964s		968m	935sh/972m
4	1059sh	1057sh	1061sh	1051sh	1053sh			
симметричные валентные колебания	1076s/ <u>17.3</u> *	1073s/ <u>6.9</u>	$1076s/\underline{13.8}$	$1067 \mathrm{s} / \underline{10.4}$	1070s/ <u>20.8</u>	1061s/ <u>9.2</u>	1076s/ <u>11.3</u>	1080s/ <u>15.4</u>
$(CO3)^{2-}$							1092sh	
Количество полос	11	6	10	6	6	8	8	8

Примечание. Интенсивности пиков: s – сильный; m – средний; w – слабый; sh – «плечевой» пик. * – ширина пика на половине высоты, см ⁻¹.



Рис. 2. Рамановские спектры бурбанкита и кальциобурбанкита.

а — бурбанкит (ГИМ 6543/2); *б* — бурбанкит (ГИМ 6356); *в* — кальциобурбанкит (ГИМ 7545/1). Здесь и далее на рис. 3 и 4 черные кривые под спектрами являются гауссовскими функциями для нахождения пиков колебательных полос. PL — фотолюминесцентные полосы.

Fig. 2. Raman spectra of burbankite and calcioburbankite.

a – burbankite (GIM 6543/2); δ – burbankite (GIM 6356); ϵ – calcioburbankite (GIM 7545/1). Here and further in Fig. 3 and 4 black curves under the spectra are Gaussian functions for finding the peaks of the vibrational bands. PL – photoluminescent bands.

количество нормальных колебаний для минералов группы бурбанкита можно вычислить по формуле $N = 3(p + mM) - 3 = 3(12 + 4 \times 10) - 3 = 153$, где p — содержание отдельных атомов в примитивной ячейке (для группы бурбанкита 6 × 2), M — число молекулярных групп [2 × 5 (CO₃)^{2–}], каждая из которых состоит из m атомов (4) (Колесов, 2009). Эти колебания разделяются на внутренние и внешние (трансляционные и либрационные) следующим образом:

- 1. Внутренние колебания: $[CO_3]^{2-3}M(m-2) = 3 \times 10(4-2) = 60;$
- 2. Трансляционные колебания: $3 \times (p + M) 3 = 3 \times (12 + 10) 3 = 63$;
- 3. Либрационные колебания: $3M = 3 \times 10 = 30$.

Для определения выявленных колебательных полос в спектрах минералов группы бурбанкита был выполнен расчет колебаний по симметрии методом фактор-группового анализа, методика проведения которого подробно изложена в (Пуле, Матье, 1973; Архипенко, 1984). Полное колебательное представление внутренних молекулярных и внешних кристаллических нормальных колебаний для группы бурбанкита с пространственной группой симметрии (C_{6v}) имеет следующий вид:

$$\Gamma = 17A_1 + 9A_2 + 17B_1 + 9B_2 + 26E_1 + 26E_2$$

где колебания A и B — невырожденные, E — дважды вырожденные. Одно колебание A_1 и два колебания E_2 являются акустическими (нулевыми трансляционными), вычитаются из рассчитанных колебаний и, таким образом, общее количество нормальных колебаний для группы бурбанкита будет ($17 + 9 + 17 + 9 + 2 \times 26 + 2 \times 26$) — 3 = 153, что совпадает с предварительными расчетами. Из правил отбора следует, что нормальные колебания A_1 , E_1 и E_2 активны в рамановских спектрах, колебания A_1 и E_2 активны в инфракрасных спектрах, а колебания B_1 и B_2 являются неактивными. В минералах группы бурбанкита полносимметричные валентные колебания v_1 анионной группы [CO₃]^{2–} будут проявляться в виде нормальных колебаний A_1 и A_2 , асимметричные



Fig. 3. Raman spectra of khanneshite.

a – khanneshite (GIM 7772); δ – khanneshite (Sal50–180.5–2).

деформационные колебания v_4 и несимметричные валентные колебания v_3 — в виде нормальных колебаний E_1 и E_2 . Наблюдаемое количество колебательных полос в спектрах почти всегда будет меньше рассчитанного, так как большинство колебаний расположены на волновой шкале очень близко друг к другу, характеризуются слабой интенсивностью и не регистрируются спектрометрами.

В минералах группы бурбанкита полносимметричные валентные колебания v_1 анионной группы $[CO_3]^{2-}$ проявлены в виде наиболее интенсивных узких полос, положение пиков которых варьирует от 1061 см⁻¹ для санроманита до 1080 см⁻¹ для ремондита-(Ce). При этом в более чем половине спектров (для кальциобурбанкита, бурбанкита и ханнешита) в этих полосах наблюдаются дополнительные «плечевые» пики (см. табл. 2).



Рис. 4. Рамановские спектры ремондита-(Ce), петерсенита-(Ce) и санроманита. a -ремондит-(Ce) (R120060); $\delta -$ петерсенит-(Ce) (R120035); a -санроманит (FN1090). **Fig. 4.** Raman spectra of rémondite-(Ce), petersenite-(Ce) and sanrománite. a -rémondite-(Ce) (R120060); $\delta -$ petersenite-(Ce) (R120035); a -sanrománite (FN1090).

Различия в ширине полос колебаний v_1 наиболее наглядно проявляются при сравнении минералов группы, принадлежащих одному виду, но отличающихся по содержанию РЗЭ. Так, для бурбанкита ГИМ 6356, в котором сумма оксидов РЗЭ (ΣTR_2O_3) достигает 16.17 мас. % величина ширины пика на половине высоты составляет 13.8 см⁻¹, в то время как для бурбанкита ГИМ 6543/2 ($\Sigma TR_2O_3 = 1.96$ мас. %) этот показатель равен 6.9 см⁻¹. В полосах колебаний v_1 образцов ханнешита Sal50—180.5—2 ($\Sigma TR_2O_3 = 11.82$ мас. %) и ГИМ 7772 (РЗЭ не выявлены) величина ширина пика на половине высоты равна 20.8 и 10.4 см⁻¹ соответственно. За исключением петерсенита-(Ce), такая же тенденция — чем больше РЗЭ в составе минерала, тем шире колебательная полоса v_1 — отмечается в спектрах ремондита-(Ce) (15.4 см⁻¹), кальциобурбанкита (17.3 см⁻¹, $\Sigma TR_2O_3 = 18.48$ мас. %) и санроманита (9.2 см⁻¹, РЗЭ не выявлены).

Асимметричные деформационные колебания v_4 проявлены в спектрах минералов группы бурбанкита в виде двух слабо интенсивных расщепленных или «плечевых» полос (v_{4a} и v_{4b}) в области от 670 до 740 см⁻¹. Наибольшая разница между пиками полос колебаний v_{4a} и v_{4b} наблюдается у санроманита (39 см⁻¹) и ремондита-(Се) (29 см⁻¹), наименьшая — для кальциобурбанкита (11 см⁻¹). Частота пика полосы v_{4b} уменьшается от ремондита-(Се) (730 см⁻¹) к ханнешиту (704 см⁻¹), при этом определенных закономерностей в положении полос колебаний v_{4a} и v_{4b} для обогащенных и обедненных РЗЭ образцов бурбанкита и ханнешита не выявлено. Симметричные деформационные колебания v_2 зафиксированы только в спектре санроманита в виде двух слабых полос 846 и 857 см⁻¹.

Трансляционные и либрационные колебания катионов в кристаллической решетке и анионного комплекса $[CO_3]^{2-}$ проявлены в области менее 330 см⁻¹. Их количество равно пяти для кальциобурбанкита и бурбанкита и четырем для ханнешита. На спектрах санроманита и петерсенита-(Ce) зафиксированы по три колебательные низкочастотные полосы, на спектре ремондита-(Ce) — две, но в действительности их количество может быть больше, так как регистрация спектров этих минералов начиналась на 50—130 см⁻¹ дальше по волновой шкале, чем у других минералов исследуемой группы. В минералах, принадлежащих одному виду и отличающихся содержанием P3Э (образцы бурбанкита и ханнешита), в области низкочастотных полос можно провести соотнесение отдельных колебаний друг с другом, однако в целом такое соотнесение затруднено из-за сильной вариации интенсивностей колебательных полос, вызванной эффектом поляризации рамановских спектров.

В зарегистрированных в нашем исследовании и взятых из базы данных RRUFF спектрах минералов группы бурбанкита наблюдается закономерный сдвиг некоторых колебательных полос к меньшим частотам при увеличении ионного радиуса видообразующих катионов в ряду РЗЭ→Са→Sr→Pb→Ba (рис. 5). Эта закономерность отмечается в ИК спектрах минералов из групп кальцита и арагонита (Коровкин и Ананьев, 2016), а также минералов группы нортупита (Сидоров и др., 2022) и группы бредлеита (Kozlov et al., 2021). Для ремондита-(Се) и петерсенита-(Се), в составе которых резко преобладают РЗЭ, для колебательных полос v_1 характерны наибольшие частоты (1080 и 1076 см⁻¹ соответственно, рис. 5, a, δ), в то время как у санроманита, в котором видообразующим катионом является Pb, зафиксирована наименьшая частота колебания полосы v_1 (1061 см⁻¹, рис. 5, *e*) из всех исследованных минералов группы бурбанкита. Для образцов бурбанкита, кальциобурбанкита и ханнешита выявленная закономерность менее очевидна, так как в них содержание катионов с разными ионными радиусами сильно варьирует в пределах одного минерального вида. Тем не менее, в минералах с примерно одинаковым содержанием Na, Ca и РЗЭ, но различным содержанием Sr и Ва разница в частотах колебательных полос v_1 доходит до 6 см⁻¹. Так, в спектре образца бурбанкита ГИМ 6543/2, в котором содержание SrO больше чем BaO (30.93 мас. % и 10.91 мас. % соответственно), частота





а — ремондит-(Се) (R120060); *б* — петерсенит-(Се) (R120035); *в* — кальциобурбанкит (ГИМ 7545/1); *г* — бурбанкит (ГИМ 6543/2); *д* — ханнешит (ГИМ 7772); *е* — санроманит (FN1090).

Fig. 5. Raman spectra of rémondite-(Ce), petersenite-(Ce), calcioburbankite, burbankite, khanneshite, and sanrománite.

a – rémondite-(Ce) (R120060); δ – petersenite-(Ce) (R120035)); *s* – calcioburbankie (ГИМ 7545/1); *e* – burbankite (ГИМ 6543/2); ∂ – khanneshite (ГИМ 7772); *e* – sanrománite (FN1090).

колебания полосы v_1 достигает 1073 см⁻¹ (рис. 5, ϵ), в то время как в спектре образца ханнешита ГИМ 7772, в котором BaO больше SrO (SrO = 19.14%, BaO = 29.59%), частота колебания полосы v_1 равна1067 см⁻¹ (рис. 5, ∂).

Помимо колебательных полос, в большинстве спектров минералов группы бурбанкита наблюдаются дополнительные полосы, появившиеся вследствие

фотолюминесценции. У минералов группы бурбанкита фотолюминесценция вызывается РЗЭ (люминоген-донор Ce³⁺ и люминоген-акцептор Sm³⁺ (Соколов и Рассулов, 2004)) и проявляется только в тех образцах, где были выявлены значительные содержания этих элементов. В образцах с низкими содержаниями РЗЭ или без них (бурбанкит ГИМ 6543/2 (рис. 2, *a*), ханнешит ГИМ 7772 (рис. 3, *a*) и санроманит FN1090 (рис. 4, в)) фотолюминесцентные полосы очень слабые или не проявлены вовсе. В нашем исследовании в спектрах образцов бурбанкита ГИМ 6356 ($\Sigma TR_2O_3 = 16.17$ мас. % (рис. 2, *б*)), кальциобурбанкита ГИМ 7545/1 (ΣТR₂O₃ = 18.48 мас. % (рис. 2, *в*)), ханнешита Sal50—180.5—2 (ΣTR₂O₃ = 11.82 мас. % (рис. 3, б)), ремондита-(Се) R120060 (нет данных (рис. 4, *a*)) и петерсенита-(Ce) R120035 ($\Sigma TR_2O_3 = 40.93$ мас. % (рис. 4, δ)) в области до 1200 см⁻¹ наблюдается по одной широкой сильной или средней по интенсивности фотолюминесцентной полосе (в фотолюминесцентной полосе ремондита-(Се) проявлен также дополнительный «плечевой» пик), а разница между пиками этих полос составляет не более 10 см⁻¹ (от 962 до 972 см⁻¹, табл. 2). Следует отметить, что интенсивные полосы фотолюминесценции в спектрах минералов, обогащенных РЗЭ, проявлены на волновой шкале вплоть до 3000—3500 см⁻¹. Специальное исследование люминесцентных свойств минералов группы бурбанкита, результаты которого приведены в (Соколов, Рассулов, 2004), также показало, что цвет и интенсивность фото- и рентгенолюминесценции обогащенных РЗЭ образцов отличаются от таковых в образцах, обедненных РЗЭ, у которых люминесценция проявлена слабо или отсутствует.

Несмотря на то, что в настоящее время накоплен значительный объем экспериментальных данных по фотолюминесцентным спектрам минералов (MacRae, Wilson, 2008), определение фотолюминесцентных полос в рамановских спектрах, как это было продемонстрировано на примере циркона (Nasdala, Hanchar, 2004), может быть непростой задачей. Для минералов группы бурбанкита она была решена путем сравнения спектров образцов с разным содержанием РЗЭ, что позволило найти «лишние» полосы, не являющиеся колебательными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставление рамановских характеристик шести минералов (бурбанкита, кальциобурбанкита, ханнешита, санроманита, ремондита-(Ce) и петресенита-(Ce)) из восьми известных в настоящее время в группе бурбанкита позволило выявить некоторые отличительные особенности в положении на волновой шкале и ширине основных колебательных полос на их рамановских спектрах. Наблюдаемые отличия определяются химическим составом исследованных образцов и проявляются следующим образом:

1) ширина полос полносимметричных валентных колебаний v_1 анионной группы $(CO_3)^{2-}$ приблизительно в 1.5—2 раза больше в образцах ремондита-(Ce), кальциобурбанкита, бурбанкита и ханнешита, обогащенных РЗЭ, чем в образцах бурбанкита, ханнешита и санроманита, в которых РЗЭ мало или они не выявлены;

2) как и в других карбонатах, в исследованных минералах группы бурбанкита наблюдается закономерный сдвиг колебательных полос к меньшим частотам при увеличении ионного радиуса видообразующих катионов в ряду $P3\rightarrow Ca\rightarrow Sr\rightarrow Pb\rightarrow Ba$, что наиболее наглядно проявляется у полносимметричных валентных колебаний v_1 .

Интенсивные полосы фотолюминесценции в рамановских спектрах минералов группы бурбанкита являются прямым признаком наличия в них значительных содержаний РЗЭ, что может быть полезным для качественной оценки их химического состава в тех случаях, когда применение прямых методов определения состава затруднено или невозможно.

БЛАГОДАРНОСТИ

Настоящее исследование (отбор образцов бурбанкита, кальциобурбанкита, санроманита и ханнешита, изготовление препаратов, проведение рентгеноспектральных и рамановских анализов, интерпретация полученных результатов) выполнено при поддержке проекта Российского научного фонда «Рамановское изучение минералов уникальных коллекций Музея минералогии и геологии им. И.В. Белькова (Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН)» № 23-27-00410.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Архипенко Д.К. Интерпретация колебательных спектров минералов: методические рекомендации. Новосибирск: Институт геологии и геофизики СО РАН, **1984**. 68 с.

Беловицкая Ю.В., Пеков И.В. Генетическая минералогия группы бербанкита // Новые данные о минералах. **2004**. Вып. 39. С. 51—65.

Колесов Б.А. Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии. Новосибирск: Из-во СО РАН, **2009**. 189 с.

Коровкин М.В., Ананьев Л.Г. Инфракрасная спектроскопия карбонатных пород и минералов. Томск: Томский политехнический университет, **2016**. 76 с.

Пуле А., Матье Ж.-П. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. Москва: Мир, 1973. 437 с.

Рассулов В.А. Локальная лазерная с учетом кинетики затухания люминесцентная спектроскопия минералов (на примере циркона). Методические рекомендации № 156. Москва: ВИМС, **2005**.16 с.

Сидоров М.Ю., Компанченко А.А., Фомина Е.Н., Козлов, Е.Н. Рамановская спектроскопия минералов группы нортупита (тихит, манганотихит и ферротихит) // Записки РМО. **2022**. Т. 151. № 2. С. 94—101.

Соколов С.В., Рассулов В.А. Люминесцентные свойства минералов группы бурбанкита // Записки РМО. 2004. Т. 133. № 6. С. 73—88.

Фомина Е.Н., Козлов Е.Н. Комплексное исследование редкоземельных карбонатитов массива Вуориярви (Кольский регион) и модель их формирования // Вестник Кольского научного центра РАН. **2022**. № 2. С. 17–23.

Raman Spectroscopy of Burbankite Group Minerals

M. Yu. Sidorov¹, *, A. A. Kompanchenko¹, P. Yu. Plechov², E. N. Fomina¹, and E. N. Kozlov¹

¹Geological Institute of the Kola Science Center RAS, Apatity, Murmansk obl., Russia ²Fersman Mineralogical Museum, Moscow, Russia *e-mail: m.sidorov@ksc.ru

Comparison of the Raman characteristics of six mineral species (burbankite, calcioburbankite, hanneschite, remondite-(Ce), petersenite-(Ce), and sanromanite) of the burbankite group revealed differences in the band positions of fully symmetric valence vibrations v_1 related to normal vibrations of the (CO₃)^{2–} anion group. Significant variations in band widths were also identified for v_1 vibrations. The observed differences in the Raman spectra of burbankite group minerals depend on the chemical composition of the studied samples. Additional photoluminescence bands found in some spectra are shown to be a direct indication of significant content of rare earth elements in the samples. Raman study of sanromanite has been carried out for the first time.

Keywords: Raman spectroscopy, burbankite group minerals, Kola alkaline province

REFERENCES

Arkhipenko D.K. Interpretation of minerals vibrational spectra: methodological recommendations. Novosibirsk: Institute of Geology and Geophysics SB RAS, **1984**. 68 p. (*in Russian*)

Belovitskaya Yu.V., Pekov I.V. Genetic mineralogy of the burbankite group. New Data on Minerals. **2004.** Vol. 39. P. 50–64.

Bosi F, Hatert F, Pasero M., Mill, S.J. IMA Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (CNMNC). Eur. J. Mineral. 2024. Vol. 36. P. 599–604.

Buehn B., Rankin A.H., Radtke M., Haller M., Knoechel A. Burbankite, a (Sr, REE, Na, Ca)-carbonate in fluid inclusions from carbonatite-derived fluids; identification and characterization using laser Raman spectroscopy, SEM-EDX, and synchrotron micro-XRF analysis. *Amer. Miner.* **1999**. Vol. 84. P. 1117–1125.

Buzgar N., Apopei A.I. The Raman study of certain carbonates. Analele Ştiinţifice Ale Univ., **2009**. "AL. I. CUZA" IAŞ 97-112.

Chakhmouradian A., Dahlgren S. Primary inclusions of burbankite in carbonatites from the Fen complex, southern Norway. *Miner. Petrol.* **2021**. Vol. 115. P. 161–171.

Chukanov N.V., Vigasina M.F. Vibrational (Infrared and Raman) Spectra of Minerals and Related Compounds. Springer Mineralogy. Springer International Publishing, Cham., **2020** 1376 p.

De La Pierre M., Carteret C., Maschio L., André E., Orlando R., Dovesi R. The Raman spectrum of CaCO₃ polymorphs calcite and aragonite: A combined experimental and computational study. *J. Chem. Phys.* **2014**. Vol. 140.

Dudkin O.B., Minakov F.V., Kravchenko M.P., Kravchenko E.V., Kulakov A.N., Polezhaeva L.I., Pripachkin V.A., Pushkarev Yu.D., Runtgenen G.I. Khibiny carbonatites. Apatity: Kolskiy brench of the AS USSR, **1984**. 100 c. (*in Russian*).

Fomina E., Kozlov E. A comprehensive study of rare-earth carbonatites of the Vuoriyarvi massif (Kola region) and the model for their formation. *Vestnik KSC RAS.* **2022**. N 2. P. 17–23.

Gillet P., Biellmann C., Reynard B., McMillan P. Raman spectroscopic studies of carbonates part I: High-pressure and high-temperature behaviour of calcite, magnesite, dolomite and aragonite. *Phys. Chem. Miner.* **1993**. Vol. 20. P. 1–18.

Kamenetsky V.S., Golovin A.V., Maas R., Giuliani A., Kamenetsky M.B., Weiss Y. Towards a new model for kimberlite petrogenesis: Evidence from unaltered kimberlites and mantle minerals. *Earth-Science Reviews.* **2014**. Vol. 139. P. 145–167.

Kolesov B.A. Raman spectroscopy in inorganic chemistry and mineralogy. Novosibirsk: Publisher SB RAS, **2009**. 189 p. (*in Russian*).

Korovkin M.V., Anan'ev L.G. Infrared spectroscopy of carbonate rocks and minerals. Tomsk: Tomsk Polytechnic University, **2016**. 76 p. (*in Russian*).

Kozlov E.N., Fomina E.N., Bocharov V.N., Sidorov M.Y., Vlasenko N.S., Shilovskikh V.V. A Raman spectroscopic study of the natural carbonophosphates Na₃*M*CO₃PO₄ (*M* is Mn, Fe, and Mg). *Eur. J. Miner.* **2021**. Vol. 33. N 3. P. 283–297.

Lenz C., Nasdala L., Talla D., Hauzenberger C., Seitz R., Kolitsch U. Laser-induced REE3+ photoluminescence of selected accessory minerals – An "advantageous artefact" in Raman spectroscopy. *Chem. Geol.* **2015**. Vol. 415. P. 1–16.

MacRae C.M., Wilson N.C. Luminescence Database I – Minerals and Materials. *Microscopy and Microanalysis.* **2008**. Vol. 14. P. 184–204.

Moore M., Chakhmouradian A.R., Mariano A.N., Sidhu R. Evolution of rare-earth mineralization in the Bear Lodge carbonatite, Wyoming: Mineralogical and isotopic evidence. *Ore Geology Reviews.* **2015**. Vol. 64. P. 499–521.

Naemura K., Shimizu I., Svojtka M., Hirajima T. Accessory priderite and burbankite in multiphase solid inclusions in the orogenic garnet peridotite from the Bohemian Massif, Czech Republic. *J. Miner. Petrol. Sci.* **2015**. Vol. 110. P. 20–28.

Nasdala L., Hanchar J.M. Comment on: Application of Raman Spectroscopy to Distinguish Metamorphic and Igneous Zircon (Xian et al., Anal. Lett. 2004, v. 37, p. 119). *Analytical Letters*. **2004**. Vol. 38. P. 727–734.

Poulet A., Mathieu J.-P. Vibration Spectra and Symmetry of Crystals. Gordon and Breach, 1976. 571 p.

Rassulov V.A. Local laser luminescence spectroscopy of minerals taking into account decay kinetics (using the example of zircon). Methodological recommendations No. 156. Moskow: All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resourses, **2005**. 16 p. (*in Russian*).

Schlüter J., Malcherek T., Pohl D. Sanromanite, Na₂CaPb₃(CO₃)₅, from the Santa Rosa mine, Atacama desert, Chile, a new mineral of the burbankite group. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*. **2007**. Vol. 183. P. 117–121.

Sidorov M., Kompanchenko A., Fomina E., Kozlov E. Raman Spectroscopic Study of Northupite Group Minerals (Tychite, Manganotychite, and Ferrotychite). Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). **2022.** Vol. 151. N 2. P. 94–101. (*in Russian*).

Sitnikova M.A., Do Cabo V., Wall F., Goldmann S. Burbankite and pseudomorphs from the Main Intrusion calcite carbonatite, Lofdal, Namibia: association, mineral composition, Raman spectroscopy. *Miner. Mag.* 2021. Vol. 85. P. 496–513.

Sokolov S.V., Rassulov V.A. Luminescent properties of burbankite group minerals. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2004. Vol. 133. N 6. P. 73–88. (in Russian).

Strunz H., Nickel E.H. Mineralogical Tables. Chemical Structural Mineral Classification System. 9th ed. Stuttgart: E. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, **2002**. 870 p.

Tucker R.D., Belkin H., Schulz K.J., Peters S.G., Buttlman K.P. Rare earth element mineralogy, geochemistry, and preliminary resource assessment of the Khanneshin carbonatite complex, Helmand Province, Afghanistan. In: *Summaries of Important Areas for Mineral Investment and Production Opportunities of Nonfuel Minerals in Afghanistan.* U.S. Department of Interior, U.S. Geological Survey, **2011**. P. 1455–1475.

Wall F., Mariano A.N. Rare earth minerals in carbonatites: a discussion centered on the Kangankunde carbonatite, Malawi. In: Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin and Ore Deposits (A.P. Jones, F. Wall, & C.T. Williams, editors). London: Chapman & Hall, **1996**. P 193–225.

Wall F., Zaitsev A. Rare earth minerals in Kola carbonatites. In: *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola alkaline province* (F. Wall, A.N. Zaitsev, editors). Mineralogical Society of Great Britain and Ireland. **2004**. P. 341–373.

Wojdyr M. Fityk: a general-purpose peak fitting program. *Journal of Applied Crystallography*. **2010**. Vol. 43. P. 1126–1128.

Zaitsev A., Demény A., Sindern S., Wall F. Burbankite group minerals and their alteration in rare earth carbonatites – source of elements and fluids (evidence from C–O and Sr–Nd isotopic data). **2002**. *Lithos.* Vol. 62. P. 15–33.