

**СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ**

УДК 535.34

**РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНАЯ ДИАГНОСТИКА СИНТЕТИЧЕСКИХ
ЛАНТАНОИДСОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАТОВ**

© 2015 г. А. Н. Кравцова*, А. А. Гуда*, А. В. Солдатов*, J. Goettlicher**,
В. К. Тароев***, А. А. Кашаев****, Л. Ф. Суворова***, В. Л. Таусон****

* Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

** Институт Технологии, Карлсруэ, Германия

*** Институт геохимии Сибирского отделения РАН, 664033 Иркутск, Россия

**** Институт земной коры Сибирского отделения РАН, 664033 Иркутск, Россия

E-mail: akravtsova@sfn.edu.ru

Поступила в редакцию 21.01.2015 г.

Методом гидротермального синтеза в изотермических условиях при 500°C и давлении 100 МПа получены кристаллы силикатов и алюмосиликатов калия и редкоземельных элементов (Eu, Sm, Yb, Ce). Установлены химические и структурные формулы синтезированных соединений: $\text{HK}_6\text{Eu}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}]$, $\text{K}_7\text{Sm}_3[\text{Si}_{12}\text{O}_{32}]$, $\text{K}_2\text{Sm}[\text{AlSi}_4\text{O}_{12}] \cdot 0.375\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4\text{Yb}_2[\text{Si}_8\text{O}_{21}]$, $\text{K}_4\text{Ce}_2[\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}]$. Кроме того, исследован продукт синтеза с Eu, в котором превалирующей фазой предполагается соединение состава $\text{K}_3\text{Eu}^{3+}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Определение зарядового состояния лантаноидов в исследуемых силикатах выполнено на основе спектроскопии рентгеновского поглощения в ближней к краю области. Спектры рентгеновского поглощения за Eu L_{3-} , Sm L_{3-} , Yb L_{3-} , Ce L_{3-} краями исследуемых силикатов и образцов сравнения зарегистрированы с использованием лабораторного спектрометра рентгеновского поглощения Rigaku R-XAS. В качестве образцов сравнения использовались Eu^{2+}S , Eu^{3+}F_3 , $\text{Eu}^{3+}_2\text{O}_3$, $\text{Sm}^{3+}_2\text{O}_3$, $\text{Yb}^{3+}_2\text{O}_3$, Yb^{3+}F_3 , $\text{Yb}^{3+}\text{Cl}_3$, $\text{Ce}^{3+}_2\text{O}_3$, Ce^{4+}O_2 . На основе сопоставления энергий краев поглощения лантаноидсодержащих силикатов и образцов сравнения показано, что Eu, Sm, Yb и Ce во всех изучаемых образцах находятся в зарядовом состоянии +3. Синтезированные силикаты позволят дополнить наши знания о возможных минеральных формах нахождения редкоземельных элементов в гидротермальных системах, что важно для анализа спектров распределения редких элементов, широко используемых для диагностики геохимических процессов и определения источника рудного вещества.

DOI: 10.7868/S003040341511015X

ВВЕДЕНИЕ

Синтез и исследование новых соединений силикатов, содержащих редкоземельные элементы (РЗЭ), в частности Eu, Sm, Yb, Ce, представляют неоспоримый интерес для выяснения природных условий минералообразования. В геохимическом плане такие соединения могут иметь генетическое значение как индикаторы гидротермальных условий образования редкоземельной минерализации и как (в отдельных случаях) продукты приносимых глубинными флюидами растворов, изменяющие вид так называемых спайдер-диаграмм редких элементов. Такие диаграммы считаются в настоящее время едва ли не самым надежным инструментом диагностики геохимических процессов. Химический состав природных минералов РЗЭ (фосфаты, карбонаты, силикаты и др.) приведен в работе [1], однако многие фазы недостаточно охарактеризованы в структур-

ном отношении, что побуждает относиться к ним с известной долей осторожности.

Из отечественной литературы известно, что часть природных редкоземельных минералов характеризуется высокой степенью пространственной неоднородности и секториальности, фракционированием РЗЭ по граням роста [2]. Это вносит определенные затруднения при интерпретации данных о геохимии лантаноидов и участии их минеральных видов в гидротермальном рудообразовании.

Ключевым положением нашего исследования является синтез достаточно крупных и совершенных кристаллов РЗЭ-содержащих силикатов при контролируемых условиях минералообразующей среды с последующим выявлением их химического состава и особенностей кристаллической структуры. Условия синтеза лантаноидсодержащих силикатов описаны в разделе “Эксперимен-

тальная часть”. Анализ химического состава и расшифровка кристаллической структуры синтезированных фаз уже позволили установить новые типы трубчатых структур Eu-, Yb-содержащих силикатов [3, 4] и Ce-, Gd-содержащих соединений, которые кристаллизуются в слоистом структурном типе $K_4M_2[Al_2Si_8O_{24}]$ ($M = Ce, Gd$) [5]. Исследовали также предположительно синтаксические срастания трех фаз [6], в которых доминирует фаза $K_3Eu^{3+}[Si_6O_{15}] \cdot 2H_2O$, содержащая армстронгитоподобный силикатный радикал [7, 8].

Следует отметить, что РЗЭ-содержащие силикаты относятся также к многофункциональной группе новых соединений с постоянно возрастающими сферами применения (фотолюминесценция, ионообменные свойства, электроника и др.), которые вполне обоснованно можно отнести к материалам XXI века.

Определение зарядового состояния элементов в синтезированных фазах является важным вопросом и в геохимическом плане. Эта проблема пока не имеет полного решения, так как данные, которые относятся к индивидуальным природным минералам или синтезированным фазам, до сих пор крайне ограничены. Такие данные совместно с характеристиками кристаллических структур могут быть использованы для диагностики постмагматических процессов минералообразования.

В настоящей работе исследование зарядового состояния лантаноидов в ряде синтезированных лантаноидсодержащих силикатов выполнено на основе спектроскопии рентгеновского поглощения в ближней к краю области (XANES – X-ray Absorption Near-Edge Structure). Спектроскопия XANES является современным эффективным методом, позволяющим с высокой точностью получать информацию об электронной подсистеме и локальной атомной структуре (длины связей и углы связей) вокруг исследуемого типа атомов в материалах в конденсированном состоянии, в том числе и без дальнего порядка в расположении атомов [9–11]. Одним из главных преимуществ методов рентгеновской спектроскопии является возможность изучения окружения различных типов атомов вещества. Метод спектроскопии XANES можно применить к любому виду материала – кристаллическому, аморфному твердому телу, жидкости. Недавно спектроскопия рентгеновского поглощения была успешно применена для исследования атомной структуры и электронного строения геологических материалов [12–15]. В настоящей работе зарядовое состояние Eu, Sm, Yb и Ce в изучаемых силикатах установлено путем сопоставления положений L_3 -краев спектров рентгеновского поглощения изучаемых соединений (с неизвестным зарядовым состоянием лантаноидов) и образцов сравнения (с хорошо из-

вестным валентным состоянием лантаноидов). При этом спектры рентгеновского поглощения за L_3 -краем лантаноидов в изучаемых силикатах были зарегистрированы впервые.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Работы по синтезу лантаноидсодержащих силикатов были выполнены в Институте геохимии СО РАН (Иркутск) под руководством В.Л. Таусона. Синтез Eu-, Sm-, Yb-, Ce-содержащих силикатов был осуществлен в никелевых контейнерах, где летучесть кислорода (f_{O_2}) поддерживалась буферной ассоциацией Ni–NiO (никель-бунзенит, NB) в условиях опытов, что особенно важно для Eu, Sm, Yb, Ce как элементов переменной валентности. Следует отметить, что летучесть кислорода, поддерживаемая в условиях проведения опытов с буферной парой NB, соответствует природным условиям минералообразования в верхних оболочках земной коры, где буферирование f_{O_2} осуществляется вмещающими породами на уровне NB или близком к нему буферу QMF (кварц-магнетит-фаялит). В качестве минерализатора использовался водно-щелочной раствор с концентрацией KOH 15.25 мас. %. Мольные отношения оксидов в условиях опытов составляли $Eu_2O_3/Al_2O_3 = 0.27$, $Yb_2O_3/Al_2O_3 = 2.14$, $Ce_2O_3/Al_2O_3 = 0.94$, $SiO_2/Al_2O_3 = 11.21$. Температура опытов в режиме $500 \pm 5^\circ C$, давление в автоклавах составляло около 100 МПа, продолжительность 45 суток.

С целью определения зарядового состояния лантаноидов в синтезированных силикатах были зарегистрированы спектры рентгеновского поглощения в ближней к краю области за L_3 -краем силикатов европия, самария, иттербия и церия и образцов сравнения. Измерения спектров XANES проводились с использованием лабораторного спектрометра рентгеновского поглощения Rigaku R-XAS [16, 17]. Недавно спектрометр Rigaku R-XAS уже успешно применялся для регистрации спектров рентгеновского поглощения в ближней к краю области различных классов веществ в конденсированном состоянии [15, 18, 19]. В спектрометре используется оптическая система фокусировки монохроматизированного излучения по методу Иогансона. Спектры XANES были зарегистрированы в режиме “на прохождение” [20]. В ходе эксперимента использовался молибденовый катод, в качестве кристалла-монохроматора – кристалл Ge (311). При измерении спектров XANES стандартными параметрами работы рентгеновской трубки были напряжение 20 кВ и ток 70 мА. Для регистрации интенсивности падающего на образец излучения применялся газонаполненный пропорциональный счетчик (газ аргон под давлением 300 мбар). Регистрация интенсив-

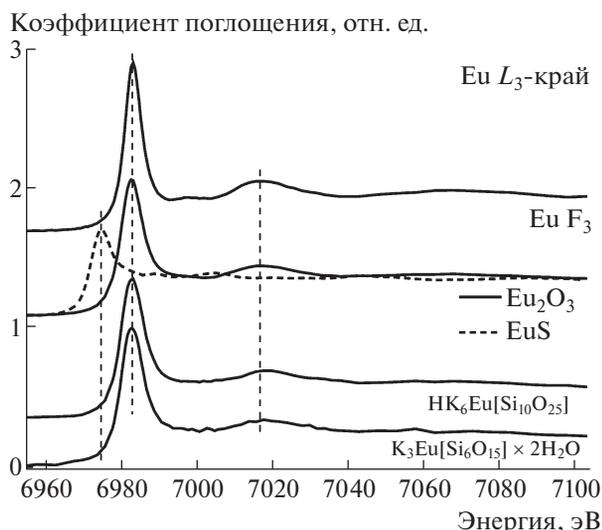


Рис. 1. Сопоставление экспериментальных спектров XANES за $\text{Eu } L_3$ -краем в силикатах $\text{K}_3\text{Eu}^{3+}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HK}_6\text{Eu}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}]$ и образцах сравнения Eu^{3+}F_3 , $\text{Eu}_2^{3+}\text{O}_3$, Eu^{2+}S . $\text{Eu } L_3$ -XANES спектр EuS (зарядовое состояние европия +2) показан штриховой линией.

ности излучения, прошедшего сквозь образец, осуществлялась с использованием сцинтилляционного детектора. Для получения окончательного спектра проводилось усреднение данных по 5–10 измерениям в зависимости от уровня сигнала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии рентгеновского излучения с веществом происходит ионизация глубокого внутреннего уровня. Энергии краев спектров рентгеновского поглощения имеют строго определенные значения и являются уникальной характеристикой материалов. При изменении зарядового состояния атома в материале энергия края рентгеновского поглощения изменяется. Это происходит вследствие того, что изменяется эффективный заряд на атоме и происходит сдвиг энергии внутренних уровней. Например, с увеличением положительного заряда на атоме влияние соседних электронов на остоновый электрон уменьшается, и его энергия связи увеличивается, энергия края поглощения соответствующего типа атома сдвигается в сторону больших значений. Данный эффект может быть использован для оценки неизвестного зарядового состояния атомов. Сравнивая положение края поглощения в исследуемом образце и в реперном образце, можно определить искомое зарядовое состояние элемента [21].

В настоящем исследовании на основе спектроскопии рентгеновского поглощения выполнена оценка зарядового состояния лантаноидов с возможным переменным зарядовым состоянием – европия, самария, иттербия и церия – в синтезированных лантаноидсодержащих силикатах $\text{K}_3\text{Eu}^{3+}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [6], $\text{HK}_6\text{Eu}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}]$ [3], $\text{K}_7\text{Sm}_3[\text{Si}_{12}\text{O}_{32}]$, $\text{K}_2\text{Sm}[\text{AlSi}_4\text{O}_{12}] \cdot 0.375\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4\text{Yb}_2[\text{Si}_8\text{O}_{21}]$ [4], $\text{K}_4\text{Ce}_2[\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}]$ [5].

С целью определения зарядового состояния европия были зарегистрированы спектры рентгеновского поглощения XANES за $\text{Eu } L_3$ -краем в исследуемых силикатах $\text{K}_3\text{Eu}^{3+}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [6], $\text{HK}_6\text{Eu}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}]$ [3] и образцах сравнения. В качестве образцов сравнения использовался Eu^{2+}S , в котором европий обладает зарядовым состоянием +2, и Eu^{3+}F_3 , $\text{Eu}_2^{3+}\text{O}_3$ с зарядовым состоянием европия +3. На первом этапе исследования были зарегистрированы спектры рентгеновского поглощения образцов сравнения – EuS , EuF_3 , Eu_2O_3 . Измеренные $\text{Eu } L_3$ -XANES-спектры образцов сравнения показали хорошее согласие с соответствующими спектрами, зарегистрированными ранее для EuS [22, 23], EuF_3 [23, 24] и Eu_2O_3 [22–26]. На следующем этапе были зарегистрированы $\text{Eu } L_3$ -XANES-спектры рентгеновского поглощения силикатов $\text{K}_3\text{Eu}^{3+}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{HK}_6\text{Eu}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}]$, которые ранее не измерялись. Сопоставление полученных в работе экспериментальных XANES-спектров за L_3 -краем европия $\text{K}_3\text{Eu}^{3+}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{HK}_6\text{Eu}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}]$ и образцов сравнения – EuS , EuF_3 , Eu_2O_3 приведено на рис. 1. Из рис. 1 можно увидеть, что энергия главного максимума $\text{Eu } L_3$ -XANES-спектров равна ~6983.2 эВ для образцов сравнения Eu_2O_3 , EuF_3 с зарядовым состоянием европия +3 и 6975.2 эВ для образца сравнения EuS с зарядовым состоянием европия +2. То есть разность между энергиями главных максимумов $\text{Eu } L_3$ -XANES-спектров Eu_2O_3 и EuS составляет порядка 8 эВ. Энергия главного максимума $\text{Eu } L_3$ -XANES-спектров исследуемых силикатов $\text{K}_3\text{Eu}^{3+}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{HK}_6\text{Eu}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}]$ совпадает с энергией главного максимума образца сравнения $\text{Eu}_2^{3+}\text{O}_3$. Следовательно, можно заключить, что европий в синтезированных силикатах $\text{K}_3\text{Eu}^{3+}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{HK}_6\text{Eu}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}]$ находится в зарядовом состоянии +3.

На следующем этапе были измерены спектры XANES за L_3 -краем самария в силикатах $\text{K}_7\text{Sm}_3[\text{Si}_{12}\text{O}_{32}]$, $\text{K}_2\text{Sm}[\text{AlSi}_4\text{O}_{12}] \cdot 0.375\text{H}_2\text{O}$. Также был зарегистрирован спектр XANES за $\text{Sm } L_3$ -краем образца сравнения Sm_2O_3 с зарядовым состоянием самария +3. Общая форма $\text{Sm } L_3$ -XANES-спектра Sm_2O_3 согласуется с формой соответствующих спектров, зарегистрированных ранее в [26, 27]. $\text{Sm } L_3$ -

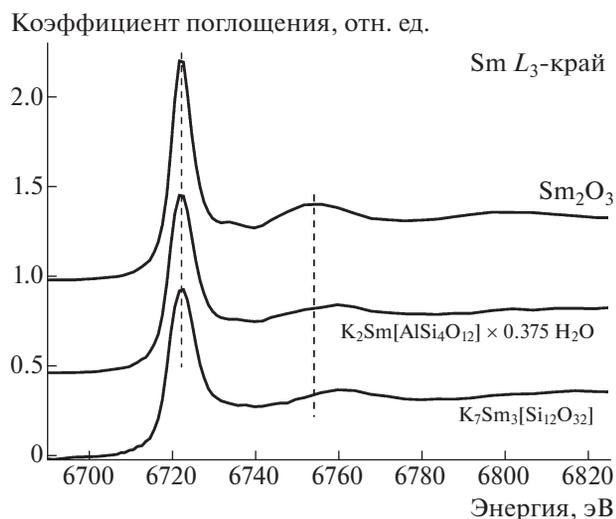


Рис. 2. Сопоставление экспериментальных спектров XANES за Sm L_3 -краем в силикатах $K_7Sm_3[Si_{12}O_{32}]$, $K_2Sm[AlSi_4O_{12}] \cdot 0.375H_2O$ и образце сравнения $Sm_2^{3+}O_3$.

XANES-спектры $K_7Sm_3[Si_{12}O_{32}]$, $K_2Sm[AlSi_4O_{12}] \cdot 0.375H_2O$ были зарегистрированы впервые. Измеренные спектры поглощения $K_7Sm_3[Si_{12}O_{32}]$, $K_2Sm[AlSi_4O_{12}] \cdot 0.375H_2O$ и Sm_2O_3 представлены на рис. 2. Энергия главного максимума Sm L_3 -XANES как образца сравнения Sm_2O_3 с зарядовым состоянием самария +3, так и силикатов $K_7Sm_3[Si_{12}O_{32}]$, $K_2Sm[AlSi_4O_{12}] \cdot 0.375H_2O$ с неизвестным зарядовым состоянием самария равняется ~ 6722.35 эВ. Следовательно, зарядовое состояние самария в $K_7Sm_3[Si_{12}O_{32}]$ и $K_2Sm[AlSi_4O_{12}] \cdot 0.375H_2O$ равно +3.

На рис. 3 представлено сопоставление экспериментальных XANES-спектров за Yb L_3 -краем синтезированного силиката $K_4Yb_2[Si_8O_{21}]$ и образцов сравнения Yb_2O_3 , $YbCl_3$, YbF_3 с зарядовым состоянием иттербия +3. Yb L_3 -XANES-спектр образца сравнения Yb_2O_3 согласуется со спектром, зарегистрированными ранее в [26]. Энергия главного максимума Yb L_3 -XANES-спектра силиката $K_4Yb_2[Si_8O_{21}]$ совпадает с энергией главного максимума образцов сравнения $Yb^{3+}Cl_3$, $Yb^{3+}F_3$, $Yb_2^{3+}O_3$ (~ 8947.3 эВ). Поэтому можно заключить, что в силикате $K_4Yb_2[Si_8O_{21}]$ иттербий проявляет зарядовое состояние +3.

На заключительном этапе были проанализированы спектры рентгеновского поглощения за L_3 -краем церия. Были зарегистрированы Ce L_3 -XANES-спектры образцов сравнения CeF_3 с зарядовым состоянием церия +3 и CeO_2 с зарядовым состоянием церия +4. Форма измеренных

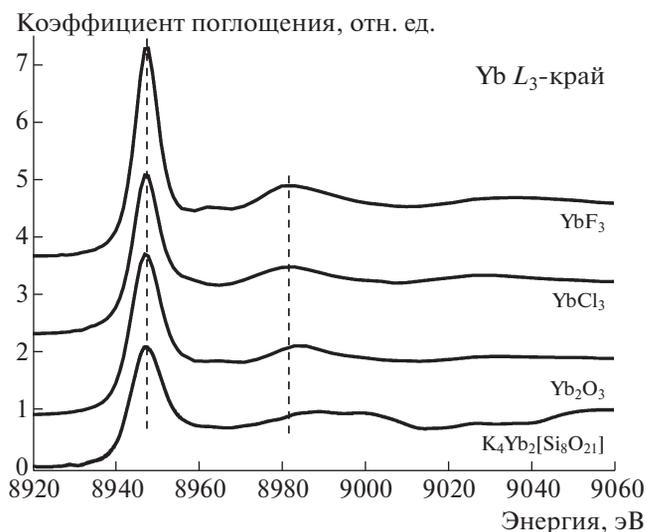


Рис. 3. Сопоставление экспериментальных спектров XANES за Yb L_3 -краем в силикате $K_4Yb_2[Si_8O_{21}]$ и образцах сравнения $Yb_2^{3+}O_3$, $Yb^{3+}Cl_3$, $Yb^{3+}F_3$.

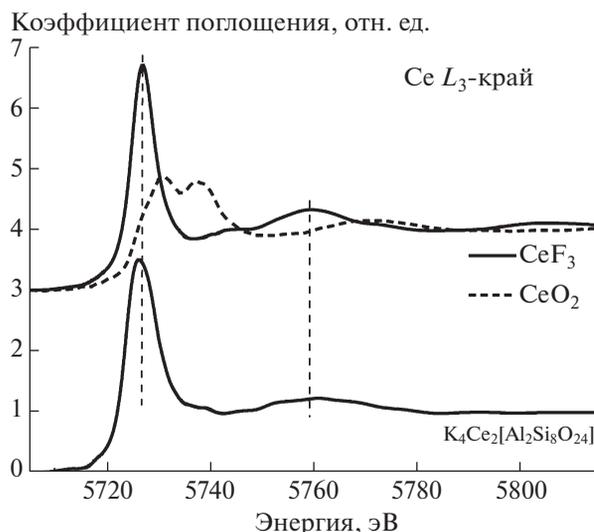


Рис. 4. Сопоставление экспериментальных спектров XANES за Ce L_3 -краем в силикате $K_4Ce_2[Al_2Si_8O_{24}]$ и образцах сравнения $Ce_2^{3+}O_3$, $Ce^{4+}O_2$.

спектров XANES хорошо согласуется с формой спектров рентгеновского поглощения CeF_3 и CeO_2 , полученных в [23]. Ce L_3 -XANES-спектры CeF_3 и CeO_2 представлены на рис. 4. Видно, что спектр XANES $Ce^{4+}O_2$ сдвинут в сторону больших энергий по сравнению со спектром $Ce^{3+}F_3$ примерно на 2 эВ. XANES-спектр за Ce L_3 -краем исследуемого силиката $K_4Ce_2[Al_2Si_8O_{24}]$ также при-

веден на рис. 4. Сопоставляя энергии краев рентгеновского поглощения Ce L_3 -XANES-спектров силиката и образцов сравнения, можно заключить, что в $K_4Ce_2[Al_2Si_8O_{24}]$ церий находится в зарядовом состоянии +3.

Таким образом, на основе сопоставления краев поглощения лантаноидсодержащих силикатов и образцов сравнения показано, что зарядовое состояние европия, самария, иттербия и церия +3: $K_3Eu^{3+}[Si_6O_{15}] \cdot 2H_2O$, $HK_6Eu^{3+}[Si_{10}O_{25}]$, $K_7Sm_3^{3+}[Si_{12}O_{32}]$, $K_2Sm^{3+}[AlSi_4O_{12}] \cdot 0.375H_2O$, $K_4Yb_2^{3+}[Si_8O_{21}]$, $K_4Ce_2^{3+}[Al_2Si_8O_{24}]$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе методом гидротермального синтеза при заданных параметрах ($T = 500^\circ C$, $P_{общ} = 100$ МПа, $C_{кон} = 15.25$ мас. %, мольное отношение $SiO_2/Al_2O_3 = 11.25$, $f_{O_2} = NB$) получены (Eu, Sm, Yb, Ce)-содержащие силикаты. Наличие равномерно распределенных редкоземельных элементов (данные микроанализа) со строго постоянной концентрацией во всех изученных зернах из каждого опыта позволило выявить их однородное вхождение в кристаллы. Расшифровка кристаллической структуры силикатов осуществлена методом рентгеноструктурного анализа. Формулы синтезированных соединений соответствуют $K_3Eu^{3+}[Si_6O_{15}] \cdot 2H_2O$, $HK_6Eu[Si_{10}O_{25}]$, $K_7Sm_3[Si_{12}O_{32}]$, $K_2Sm[AlSi_4O_{12}] \cdot 0.375H_2O$, $K_4Yb_2[Si_8O_{21}]$, $K_4Ce_2[Al_2Si_8O_{24}]$. Зарядовое состояние 3^+ в исследуемых соединениях, согласно данным рентгеноструктурного уточнения их кристаллических структур [4], присуще как для элементов, образующих одиночные октаэдры (Eu), так и двоянные (Sm, Yb) октаэдры, а также для цепочек, связанных по ребру семивершинников (Sm, Ce) алюмосиликатов. Таким образом, можно считать реперными значениями для валентного состояния 3^+ длины связей для октаэдров $Eu-O - 2.300-2.325 \text{ \AA}$, 2.32 \AA по [28], $Sm-O - 2.275-2.385 \text{ \AA}$, 2.32 \AA по [28], $Yb-O - 2.178-2.314 \text{ \AA}$, 2.22 \AA по [28], для цепочек, связанных по ребру семивершинников $Sm-O$, $2.2807-2.718 \text{ \AA}$. С использованием лабораторного спектрометра Rigaku R-XAS зарегистрированы спектры рентгеновского поглощения XANES за L_3 -краями лантаноидов, и на основе анализа XANES-спектров определено зарядовое состояние +3 лантаноидов во всех силикатах, полученных при летучести кислорода, соответствующей буферной ассоциации никель-бунзениит. Аналогичные результаты были получены при регистрации XANES-спектров исследуемых лантаноидсодержащих силикатов, выполненных J. Goettlicher на Рентгеновской линии Лаборатории синхротронного излучения для исследований окружающей среды (SUL-X)

Синхротронного центра ANKA (Институт технологии г. Карлсруэ, Германия). Эти результаты полностью согласуются со структурными данными. Анализ рис. 1–4 показывает, что форма спектров XANES за L_3 -краем зависит как от типа поглощающего атома, так и от локального окружения Eu, Sm, Yb, Ce. Для выделения структурной информации из XANES-спектров, очевидно, необходимы дополнительные исследования.

Поскольку условия экспериментов по температуре, давлению и фугитивности кислорода близки к условиям протекания природных гидротермальных и метасоматических процессов, мы вправе ожидать появления подобных фаз с устойчивым валентным состоянием РЗЭ +3 в продуктах редкометальной минерализации при взаимодействии гранитоидов и других типов пород с постмагматическими флюидами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements. Reviews in Mineralogy / Ed. by Lipin B.R., McKay G.A. Chelsea, Michigan: Printed by Book Crafters, Inc., 2006. V. 21. P. 1–348.
2. Пенуна С.А. // Геохимия. 2011. № 9. С. 919.
3. Aksenov S.M., Rastsvetaeva R.K., Rassylov V.A., Bolotina N.B., Taroev V.K., Tauson V.L. // Micropor. Mesopor. Mater. 2013. V. 182. P. 95.
4. Suvorova L., Taroev V., Kashaev A., Vasiljev A., Malcherec T., Goettlicher J. // Preceding 3rd Conf. on X-ray Analysis. Ulaanbaatar, Mongolia: University Press, 2012. P. 143.
5. Аксенов С.М., Рассулова В.А., Расцветова П.К., Тароев В.К. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 6. С. 836.
6. Расцветова П.К., Аксенов С.М., Тароев В.К. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 6. С. 1012.
7. Кашаев А.А., Сапожников А.Н. // Кристаллография. 1978. Т. 23. № 5. С. 956.
8. Кашаев А.А. // ДАН СССР. 1987. Т. 293. № 6. С. 1468.
9. Bunker G. Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. Cambridge University Press, 2011.
10. Солдатов А.В. // Журнал структурной химии. 2008. Т. 49. С. S111.
11. Солдатов А.В., Смоленцев Г.Ю., Кравцова А.Н., Мазалова В.Л., Штехин И.Е., Беликова Т.С. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 10. С. 28.
12. Tailby N.D., Walker A.M., Berry A.J., Hermann J., Evans K.A., Mavrogenes J.A., O'Neill H.St.C., Rodina I.S., Soldatov A.V., Rubatto D., Sutton S.R. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2011. V. 75. P. 905.
13. Rodina I.S., Kravtsova A.N., Soldatov M.A., Soldatov A.V., Berry A.J. // J. Phys.: Conference Series. 2009. V. 190. P. 012181.
14. Родина И.С., Кравцова А.Н., Солдатов А.В., Берпри А.Дж. // Опт. и спектр. 2011. Т. 111. № 6. С. 980.

15. *Родина И.С., Кравцова А.Н., Солдатов А.В., Яловега Г.Э., Попов Ю.В., Бойко Н.И.* // Опт. и спектр. 2013. Т. 115. № 6. С. 962.
16. Электронный ресурс. Режим доступа: <http://nanospectr.sfedu.ru>
17. Электронный ресурс. Режим доступа: http://nano.sfedu.ru/ckp_r.html
18. *Nalbandyan V.B., Zvereva E.A., Yalovega G.E., Shukaev I.L., Ryzhakova A.P., Guda A.A., Stroppa A., Piccozzi S., Vasiliev A.N., Whangbo M.-H.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 20. P. 11850.
19. *Evsyukova M.A., Yalovega G., Balerna A., Menushenkov A.P., Rakshun Ya.V., Teplov A.A.* // Physica. B. 2010. V. 405. P. 2122.
20. *Фетисов Г.В.* Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. М.: Физматлит, 2007. 672 с.
21. Методика выполнения измерений зарядового состояния атомов в наноматериалах на основе спектроскопии рентгеновского поглощения (документ МВИ 13-2009). Разработана ФГОУ ВПО, аттестована Федеральным государственным учреждением "Ростовский центр стандартизации, метрологии и сертификации" Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии (свидетельство № 13/2009 от 09.12.2009 г.).
22. *Takahashi Y., Kolonin G.R., Shironosova G.P., Kupriyanova I.I., Uruga T., Shimizu H.* // Mineralogical Magazine. 2005. V. 69. № 2. P. 179.
23. *Yamamoto T., Yukumoto A.* // Bunseki Kagaku. 2013. V. 62. № 6. P. 555.
24. *Pellicer-Porres J., Segura A., Martinez-Criado G., Rodriguez-Mendoza U.R., Lavin V.* // J. Phys.: Condensed Matter. 2013. V. 25. P. 025303.
25. *Yamaoka H., Taguchi M., Vlaicu A.M., Oohashi H., Yokoi K., Horiguchi D., Tochio T., Ito Y., Kawatsura K., Yamamoto K., Chainani A., Shin S., Shiga M., Wada H.* // J. Phys. Society of Japan. 2006. V. 75. № 3. P. 034702.
26. *Yamamoto T., Matsuyama T., Tanaka T., Funabiki T., Yoshida S.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 2841.
27. *Zao H., Hu J., Zhang Q., Bao J., Liu W., Gao Ch., Luo Y.* // J. Appl. Polimer Science. 2006. V. 100. P. 1294.
28. *Нараи-Сабо И.* Неорганическая кристаллохимия. Будапешт: Издательство Академии наук Венгрии, 1969. С. 504.