

УДК 544.228:543.429.23

**МИКРОВОЛНОВОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И СТРУКТУРА ЦЕОЛИТНОЙ ВОДЫ  
В ГЕЙЛАНДИТЕ И КЛИНОПТИЛОЛИТЕ ПО ДАННЫМ ЯМР  $^1\text{H}$** **С.П. Габуда<sup>1</sup>, С.Г. Козлова<sup>1</sup>, А.С. Колесников<sup>1</sup>, А.К. Петров<sup>2</sup>***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

e-mail: gabuda@niic.nsc.ru

*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 28 февраля 2013 г.*

Методом ЯМР  $^1\text{H}$  на монокристаллах изучены особенности структуры цеолитной воды в природных цеолитах — клиноптилолите  $\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca}[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]\cdot 22\text{H}_2\text{O}$  и гейландите  $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . Показано, что при температурах ниже 170 К наблюдается фиксированное, но различное для двух минералов распределение  $\text{H}_2\text{O}$  по структурным позициям. При температурах выше 290 К наблюдается трансляционная и ориентационная диффузия молекул цеолитной воды, структура которой оказывается практически идентичной для гейландита и клиноптилолита. Механизм диффузии может быть связан с взаимодействием либрационных колебательных мод  $\text{H}_2\text{O}$  с высокочастотными колебаниями однотипных алюмокремнекислородных каркасов. Показано, что при определенных условиях данный тип взаимодействия может обуславливать микроволновое поглощение.

**Ключевые слова:** ЯМР  $^1\text{H}$ , цеолитная вода, гейландит, клиноптилолит, микроволновое поглощение.

**ВВЕДЕНИЕ**

Одной из особенностей гидратированных цеолитов является их способность к поглощению электромагнитного излучения в гига- и терагерцовом диапазонах [1], до некоторой степени аналогичного поглощению подобного излучения в воде. Предполагается, что в обоих случаях основную роль играет большой дипольный момент молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , а также особенности структуры как воды, так и цеолитной воды [1]. Однако остаются невыясненными структурные особенности, с которыми может быть связан детальный механизм поглощения волн субмиллиметрового диапазона гидратированными цеолитами. В частности, неясно, каким образом в структуре с "замороженным" расположением электрических диполей адсорбированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  может реализоваться механизм поглощения, основанный на представлении о свободном вращении этих диполей. В данной работе проведено ЯМР исследование особенностей структуры цеолитной воды в клиноптилолите и гейландите, нацеленное на детальный анализ молекулярной подвижности и на выявление механизмов "размораживания" электрических диполей адсорбированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ .

В качестве модели мы рассмотрели структуру природных цеолитов групп клиноптилолита  $\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca}[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]\cdot 22\text{H}_2\text{O}$  и гейландита  $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , характеризующихся одним и тем же типом топологии алюмокремнекислородных каркасов, но различным отношением Al/Si и различным составом внекаркасных обменных катионов. По данным методов рентгеноструктурного анализа [2—7] и дифракции нейтронов [8—10], их структура относится к пространственной группе  $C2/m$ , параметры решетки:  $a = 17,7$ ,  $b = 17,9$ ,  $c = 7,4 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 116^\circ$ ,  $Z = 1$  [2].

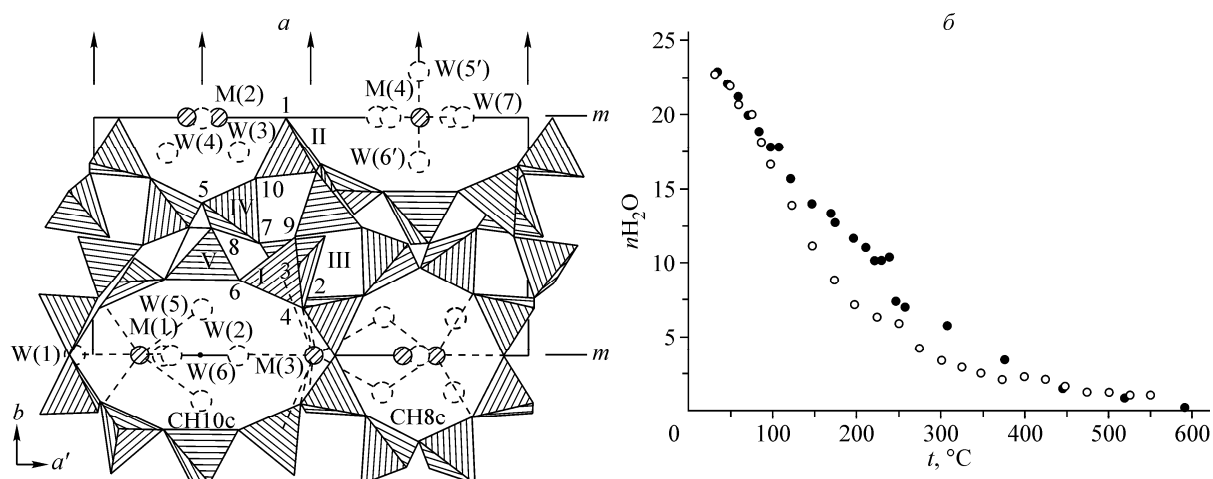


Рис. 1. Структура каркаса цеолитов групп клиноптилолита и гейландита (тетраэдры), расположение обменных катионов  $\text{Na}^+$ (M1) и  $\text{Ca}^{2+}$ (M2), а также  $\text{K}^+$ (M3) и  $\text{Mg}^{2+}$ (M4) и молекул воды (W) [ 7 ] (а); температурная зависимость мольного содержания цеолитной воды в элементарной ячейке гейландита (●) и клиноптилолита (○) [ 11 ] (б)

Структура пронизана вдоль оси  $c$  сплюснутыми каналами, образованными десятичленными кольцами размером  $7,5 \times 3,1 \text{ \AA}$ , сформированными тетраэдрами  $(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4$ , и восьмичленными кольцами размером  $4,6 \times 3,6 \text{ \AA}$  (рис. 1).

Дополнительно к этому, параллельно  $[100]$  имеются каналы, образованные восьмичленными кольцами размером  $4,7 \times 2,8 \text{ \AA}$  и соединяющиеся с  $c$ -каналами в плоскостях  $(010)$ . Данное обстоятельство приводит к наличию плоскостей совершенной спайности  $\{010\}$  (на рис. 1 —  $m$ ).

Молекулы воды локализованы в плоскостях симметрии  $(010)$  в четырехкратных позициях W1, W2, W2', W6 и в двукратной позиции W4. Кроме того, по обе стороны плоскостей  $(010)$  располагаются общие — восьмикратные позиции W3 и W5 (в клиноптилолите — четырехкратные), играющие роль мостиков между находящимися в плоскостях  $(010)$  обменными катионами и атомами кислорода  $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ -каркаса. При заселении всех позиций содержание воды в данных цеолитах теоретически могло бы составлять  $30 \text{ H}_2\text{O}$  для клиноптилолита и  $34 \text{ H}_2\text{O}$  — для гейландита, но фактически максимальное содержание цеолитной воды при нормальных условиях достигает лишь  $\sim 22$ — $24 \text{ H}_2\text{O}$ . Это значит, что в реальной структуре как гейландита, так и клиноптилолита позиции молекул цеолитной воды заселены лишь частично, причем характер распределения заселенностей остается невыясненным.

При нагревании образцы теряют воду, причем их дегидратация носит достаточно резкий, неаррениусовский характер (см. рис. 1, б) [ 11, 12 ]. Для гейландита кривая дегидратации характеризуется некоторой особенностью, связанной с известным необратимым структурным превращением при  $\sim 230 \text{ }^\circ\text{C}$ . Однако начальный этап дегидратации (до  $\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) для клиноптилолита и гейландита показывает удивительную "нечувствительность" по отношению к составу обменных катионов. Это может указывать на существенную роль взаимодействия цеолитной воды со стенками каналов и на связь энергии дегидратации в двух системах с влиянием однотипной топологии алюмокремнекислородного каркаса, тогда как ион-дипольные взаимодействия ( $\text{Na}^+ - \text{OH}_2$ ,  $\text{K}^+ - \text{OH}_2$ ,  $\text{Ca}^{2+} - \text{OH}_2$  и  $\text{Mg}^{2+} - \text{OH}_2$ ) оказываются, по-видимому, второстепенными. В данной работе мы использовали метод ЯМР  $^1\text{H}$  для выяснения механизма влияния динамики алюмокремнекислородного каркаса на диффузионную подвижность и на "размораживание" электрических диполей адсорбированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в гейландите и клиноптилолите.

#### ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

*Химический состав.* Для исследования были использованы монокристаллические образцы гейландита размерами около  $4 \times 3 \times 2 \text{ см}$  из месторождения р. Нидым, Сибирская платформа. Ус-

реденный химический состав образцов отвечает формуле  $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  (в расчете на одну элементарную ячейку). Монокристаллические образцы клиноптилолита размером около  $3 \times 2 \times 2$  см были получены из месторождения Дзегви, Грузия. Усредненный химический состав образцов отвечает формуле  $\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca}[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$  (в расчете на одну элементарную ячейку).

*Подготовка образцов и регистрация спектров ЯМР.* Полученные образцы помещали в датчик специализированного твердотельного ЯМР спектрометра [13] с цифровой системой регистрации спектров ЯМР  $^1\text{H}$  на частоте резонанса 13 МГц. Для улучшения отношения сигнал/шум обычно накапливали 10—20 записей спектров ЯМР.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

*Область низких температур.* Анализ тонкой структуры спектров ЯМР  $^1\text{H}$  проводили с помощью методик и подходов, описанных в [14—19]. Как известно [14], спектры ЯМР  $^1\text{H}$  молекул воды, связанных в структуре твердого тела, описываются моделью "изолированных двухспиновых систем". В отсутствие выраженной внутрикристаллической подвижности молекул подобные спектры представляют собой суперпозицию дублетов, расстояние между компонентами которых  $\Delta B_i$  зависит от углов  $\varphi$  между направлениями внешнего магнитного поля  $B$  и вектором  $H-H$  молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , расположенных в  $i$ -й структурной позиции:

$$\Delta B_i = 3\mu r_0^{-3} [3\cos^2(\varphi_i - \varphi_0)\cos^2\delta_0 - 1] = \sim 10,5 [3\cos^2(\varphi_i - \varphi_0)\cos^2\delta_0 - 1], \quad (1)$$

где  $\mu$  — магнитный момент протона и  $r_0 \approx 1,55 \text{ \AA}$  — расстояние Н—Н в молекулах  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\varphi_i$  — угол между направлением внешнего магнитного поля  $B$  и заданной осью кристалла;  $\varphi_0$  и  $\delta_0$  — сферические координаты вектора  $H-H$ . На рис. 2 представлены типичные спектры ЯМР  $^1\text{H}$  гейландита и клиноптилолита, полученные при ориентации магнитного поля вдоль осей [010] монокристаллических образцов (при 150 К).

Полученные спектры позволяют непосредственно рассчитать заселенности  $p_k$  для всех позиций  $\text{H}_2\text{O}$  в структурах гейландита и клиноптилолита, поскольку площади под выделенными компонентами спектра пропорциональны заселенностям  $p_k$ . В таблице приведены рассчитанные нами экспериментальные значения относительных заселенностей.

На рис. 3 представлены угловые зависимости дублетных расщеплений спектров ЯМР, которые являются идентичными для гейландита и клиноптилолита при 150 К. Ранее [15, 16] для гейландита на основании этих зависимостей были найдены ориентации протон-протонных Н—Н векторов всех семи структурно неэквивалентных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и осуществлена их "привязка" к структуре в предположении образования водородных связей  $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$  с атомами кислорода каркаса и мостиков между этими атомами и обменными катионами (Na, K, Ca, Mg). Отнесение

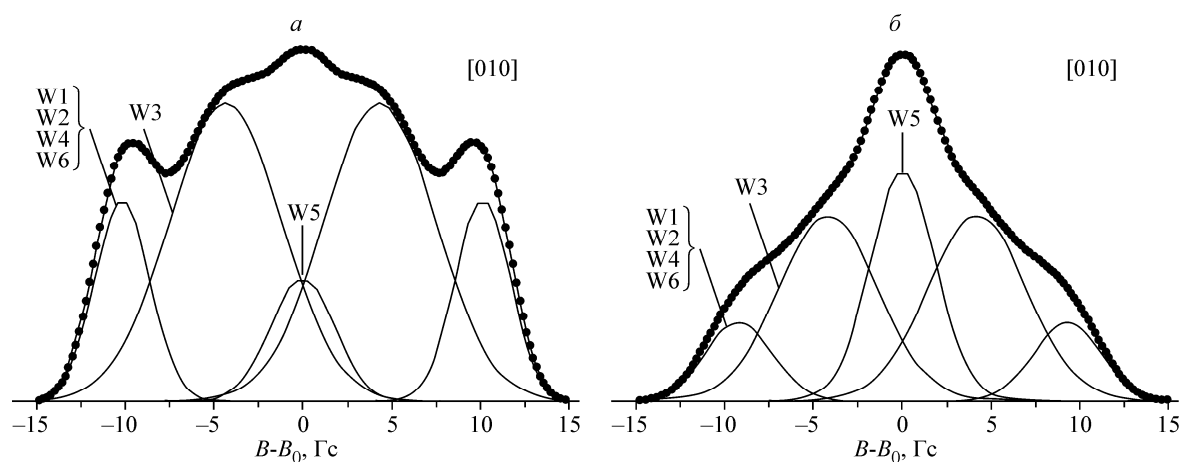


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  монокристаллов гейландита (а) и клиноптилолита (при  $T = 150 \text{ K}$ ) (б). Точки — эксперимент, сплошные линии — результаты математического разложения спектров на компоненты (расчет), относящиеся к атомам водорода молекул воды W(1)...W(6)

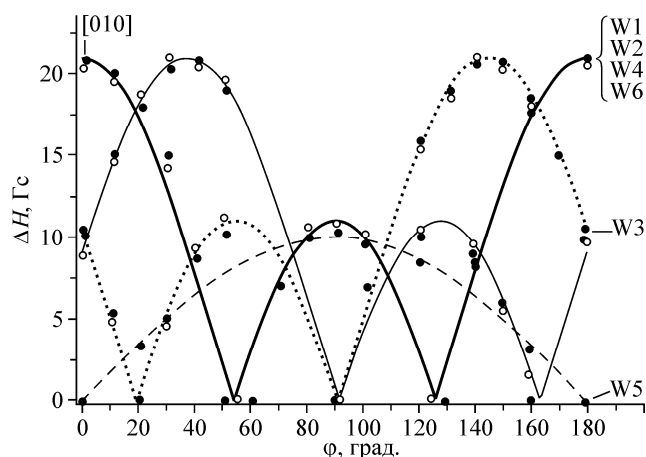


Рис. 3. Угловая зависимость дублетных расщеплений спектров ЯМР  $^1\text{H}$  в гейландите (●) и клиноптилолите (○) (150 К), полученная при вращении образца вокруг оси [100], с шагом  $10^\circ$ . Сплошные, штриховые и пунктирные кривые — теоретические, рассчитанные по формуле (1) при подборе оптимальных значений  $\varphi_0$  и  $\delta_0$

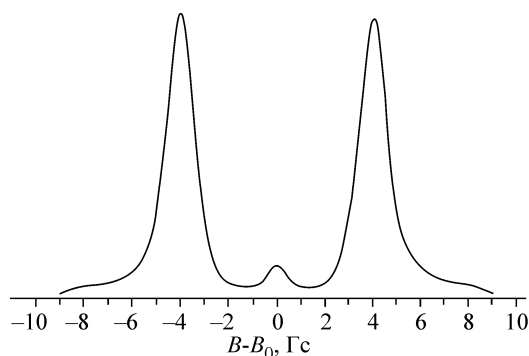


Рис. 4. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  гейландита при комнатной температуре и относительной влажности 80 %

Заселенности структурных позиций в гейландите и клиноптилолите по данным ЯМР  $^1\text{H}$

Позиция $\text{H}_2\text{O}$	Кратность (в скобках)	Гейландит 150 К	Клиноптилолит 150 К	Гейландит и клиноптилолит, 290 К
В плоскостях (010)	W1(4); W2(4); W2'(4); W6(4); W4(2)	0,30	0,20	~0,50
В 8-членных кольцах	W3 (8)	0,50	0,50	~0,50
В 10-членных кольцах	W5 (8) (гейландит) W5 (4) (клиноптилолит)	0,20	0,30	Молекулы W3 и W5 делокализованы в объеме цеолитовых нанопор

компонент дублетов к конкретным позициям молекул воды в структуре представлено как на рис. 2, так и на угловой зависимости спектров ЯМР  $^1\text{H}$  (рис. 3).

*Область высоких температур.* При повышении температуры в области 220—270 К наблюдается сужение спектров ЯМР, обусловленное специфическим эффектом "размораживания" [17—19] подрешетки молекул воды и возникновением ориентационной и трансляционной диффузии молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Типичный спектр ЯМР  $^1\text{H}$  высокотемпературной фазы (на примере гейландита) представлен на рис. 4.

Угловые зависимости дублетных расщеплений  $\Delta B$  спектров ЯМР  $^1\text{H}$  монокристаллов гейландита и клиноптилолита (290 К) представлены на рис. 5. Зависимости были получены при вращении образцов вокруг двух осей — [100] и [001], с шагом  $5^\circ$ . Можно заметить, что полученные экспериментальные зависимости почти не различаются для двух кристаллов, причем степень отклонения угловых зависимостей от одноосной или аксиальной симметрии относительно невелика. Ее значение для гейландита составляет  $(\Delta B[001] - \Delta B[100]) / \Delta B[010] \approx 5\%$ , что согласуется с полученными ранее данными [16]. Для клиноптилолита степень неаксиальности  $(\Delta B[001] - \Delta B[100]) / \Delta B[010]$  составила  $\sim 15\%$ .

#### АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Структура цеолитной воды в области высоких температур.* Из-за различия заселенностей  $p_i$  для позиций W1, ..., W6 (см. таблицу) можно ожидать существенного различия в значе-

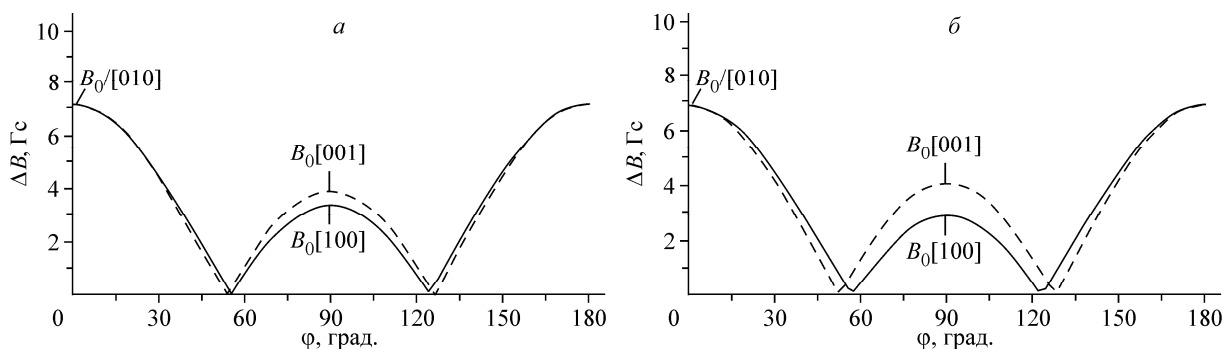


Рис. 5. Угловые зависимости дублетных расщеплений спектров ЯМР  $^1\text{H}$  гейландита (290 К) (а) и клиноптилолита (290 К) (б), полученные при вращении образцов вокруг осей [100] (штриховые) и [001] (сплошные кривые).

ниях  $\langle \Delta B \rangle$  для высокотемпературного, "размороженного" состояния подвижности в подрешетке молекул воды и обменных катионов в системах  $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{—OH}_2$  в каналах гейландита и  $(\text{Na}, \text{K})\text{—OH}_2$  в клиноптилолите. Кроме того, из-за неаксиальной симметрии структуры следует ожидать также существенного различия значений  $\langle \Delta B \rangle$  для ориентаций магнитного поля  $B$  вдоль осей [100] и [001] кристаллов. Иными словами, симметрия угловой зависимости  $\langle \Delta B \rangle$  спектров ЯМР  $^1\text{H}$  должна оставаться трехосной и при низких, и при высоких температурах. Однако, экспериментальные данные для угловых зависимостей  $\langle \Delta B \rangle$  для двух систем (см. рис. 5) не согласуются с подобными ожиданиями и оказываются почти идентичными и почти аксиально симметричными.

В соответствии с представлениями теории диффузии в твердых телах [17—19], возникновение подвижности в подрешетке молекул воды в цеолитах связывается с прыжковым механизмом диффузии молекул по структурным вакансиям, т.е. по регулярным, но лишь частично заселенным позициям  $W_1, \dots, W_6$ . В соответствии с данной моделью, молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  последовательно занимают каждую из этих структурных позиций  $W_1, \dots, W_6$ , а усредненное за счет прыжков локальное магнитное поле (ЛМП) является арифметическим средним по всем частным значениям  $b_i$ :

$$b_i = \pm 3 / 2\mu r_0^{-3} \sum_i p_i (3\cos^2\theta_{ik} - 1) = \alpha^{\text{лмп}}, \quad \sum_i p_i = 1, \quad (2)$$

где  $p_i$  — заселенность  $i$ -й позиции;  $\theta_{ik}$  — угол между вектором  $H\text{—}H$  молекулы воды в позиции  $i$  и направлением магнитного поля; знак ( $\pm$ ) обусловлен наличием двух ориентаций протонного спина по отношению к направлению внешнего магнитного поля. В итоге, из-за влияния диффузии многокомпонентные спектры ЯМР, характерные для низкотемпературной "замороженной" фазы, вырождаются в одиночные дублеты, расщепление которых составляет  $\langle \Delta B \rangle = 2b_i$ . Усредненное ЛМП является тензором второго ранга, симметрия которого определяется симметрией кристалла, а численные значения компонент определяются значениями углов  $\theta_{ik}$  и заселенностей  $p_i$ , т.е. конкретными координатами протонов в структуре [18, 19]. Для кристаллов низших сингоний, как в самом общем случае, этот тензор является трехосным, и в системе его главных осей ориентационная зависимость дублетных расщеплений имеет вид:

$$\langle \Delta B \rangle = A_1(3\cos^2\varphi - 1) + A_2\sin^2\varphi\cos 2\beta. \quad (3)$$

Здесь константы  $A_1$  и  $A_2$  представляют собой решеточные суммы:

$$A_1 = 3/2\mu r_0^{-3} \sum_i p_i (3\cos^2\varphi_i - 1), \quad (4)$$

$$A_2 = 9/2\mu r_0^{-3} \sum_i p_i \sin^2\varphi_i \cos 2\beta_i, \quad (5)$$

углы  $\varphi$  и  $\beta$  задают ориентацию внешнего магнитного поля относительно осей кристалла  $X, Y, Z$ , а углы  $\varphi_i$  и  $\beta_i$  задают найденные для "замороженной" фазы ориентации протон-протонных векторов молекул воды в системе сферических координат кристалла [17—19]. Ранее было показано [15, 16], что при расчете усредненных спектров ЯМР по формулам (3)—(5) с использованием низкотемпературных данных параметр  $A_2 \neq 0$ , что не согласуется с экспериментальными

данными (см. рис. 5). Это значит, что структура цеолитной воды в высокотемпературных фазах гейландита и клиноптилолита существенно отличается от таковой при 150 К.

Вместе с тем нетрудно заметить, что представленные на рис. 5 угловые зависимости  $\langle \Delta B \rangle$  с точностью до постоянного множителя согласуются с угловой зависимостью  $\Delta B$ , найденной для молекул, располагающихся в базальной плоскости структуры (010) (в позициях W1, W2, W2', W4 и W6 (жирная кривая на рис. 3)). Это значит, что для молекул вне базальной плоскости (в позициях W3 и W5) в высокотемпературном состоянии необходимо допустить их почти изотропную реориентацию при комнатной и более высоких температурах. В этом случае участие позиций W3 и W5 в процессе диффузии не будет вносить вклад в  $A_2$  и в анизотропию ЛМП, а угловая зависимость дублетных расщеплений  $\langle \Delta B \rangle$  будет определяться только средним временем пребывания молекул в позициях W1, W2, W2', W4 и W6. При равновероятном заселении всех позиций это время пропорционально отношению числа "базальных" к числу небазальных позиций:

$$\text{для гейландита } \langle \Delta B \rangle = 18/34(3\mu r_0^{-3})(3\cos^2\varphi - 1) \approx 5,55(3\cos^2\varphi - 1),$$

$$\text{для клиноптилолита } \langle \Delta B \rangle = 18/30(3\mu r_0^{-3})(3\cos^2\varphi - 1) \approx 6,30(3\cos^2\varphi - 1),$$

где  $\varphi$  — угол между осью [010] и направлением магнитного поля  $B$ . На опыте значение коэффициента  $A_1$  заметно ниже и составляет  $A_1 \approx 3,55$  Гс, что может указывать на неравновероятность распределения заселенностей базальных и небазальных позиций, либо на вклад либрационного движения молекул [20, 21] в базальных позициях.

Таким образом, из факта почти аксиальной симметрии угловой зависимости спектров ЯМР высокотемпературной фазы рассматриваемых систем следует вывод о почти изотропной реориентации молекул воды в позициях W3 и W5. Полученный результат указывает на некоторую "размороженность" дипольного момента молекул цеолитной воды в области высоких (выше 270 К) температур, что является одним из условий для возникновения эффекта микроволнового поглощения как в гейландите, так и в клиноптилолите.

*Влияние колебаний [(Si,Al)O<sub>4</sub>] каркаса на динамику H<sub>2</sub>O.* Вывод об изотропной реориентации H<sub>2</sub>O и отмеченная выше "нечувствительность" кривых дегидратации по отношению к составу обменных катионов в гейландите и клиноптилолите вынуждает рассмотреть более детально влияние колебаний [(Si,Al)O<sub>4</sub>] каркаса на динамику H<sub>2</sub>O. Наиболее важным фактором является соотношение частот колебательных мод — высокочастотных колебаний (порядка 1000 см<sup>-1</sup>) связей тетраэдрических катионов и связей Si—O и Al—O, и низкочастотных (порядка 200 см<sup>-1</sup>) либраций молекул воды. В этом случае в соответствии с теорией движения в быстропеременных полях [22—24] на диполь молекулы H<sub>2</sub>O действует эффективный потенциал [22]:

$$U_{\text{эфф}} = U_0[-\cos\theta + (a^2v^2/8D^2v_{\text{либ}}^2)\sin^2\theta], \quad (6)$$

где  $U_0$  — максимальное значение исходного (невозмущенного) потенциала;  $v$  — частота возмущающей высокочастотной колебательной моды;  $a$  — амплитуда возмущающего колебания;  $v_{\text{либ}}$  — частота либраций H<sub>2</sub>O;  $D$  — расстояние между O<sup>2-</sup> и центром положительного заряда протонов в молекуле.

Первое слагаемое в квадратных скобках соответствует зависимости невозмущенного потенциала от ориентации диполя по отношению к направлению молекулярного поля. Второе слагаемое учитывает возмущающее влияние высокочастотных трансляционных колебаний атомов кислорода в составе [(Si,Al)O<sub>4</sub>] каркаса на эффективный потенциал. При выполнении условия, что частота возмущающего колебания удовлетворяет неравенству  $a^2v^2 > 4D^2v_{\text{либ}}^2$ , потенциалу (6) соответствуют два состояния устойчивости: с  $\theta = 0$  (нормальное, или исходное), и  $\theta = \pi$ , что означает переворот молекулы H<sub>2</sub>O на 180° (в "инвертированное" состояние). Это значит, что для возбуждения переходов в инвертированное состояние необходимо повышение температуры, при котором отношение частот  $v/v_{\text{либ}}$  было бы больше отношения  $2D/a$ . При данном условии поведение кластеров из нескольких молекул воды в цеолитовых порах соответствует, по-видимому, модели горячего пара, температурная зависимость плотности которого  $\rho(T)$  качественно должна следовать скорее ван-дер-ваальсову, но не аррениусовскому поведению.

## ВЫВОДЫ

Показано, что при температурах ниже 170 К в природных цеолитах клиноптилолите  $\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca}[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]\cdot 22\text{H}_2\text{O}$  и гейландите  $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$  наблюдается фиксированное, но различное для двух цеолитов распределение молекул воды по структурным позициям, найденным в рентгеноструктурных исследованиях.

При температурах выше 290 К найдено одинаковое для обоих цеолитов распределение молекул цеолитной воды по структурным позициям.

Показано, что при высоких температурах молекулы цеолитной воды в гейландите и клиноптилолите могут участвовать в изотропном вращении. С вращением дипольных моментов молекул  $\text{H}_2\text{O}$  может быть связано поглощение микроволнового излучения цеолитами.

Авторы благодарят проф. Т. Армбрустера за проявленный интерес к исследованию. Работа выполнена при поддержке Программы "Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов" Президиума РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Whittington B.I., Milestone N.B. // *Zeolites*. – 1992. – **12**, N 7. – P. 815 – 818.
2. Alberti A. // *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* – 1975. – **22**. – P. 22 – 25.
3. Koyama K, Takeuchi Y. // *Z. Krist.* – 1977. – **145**. – P.216 – 239.
4. Galli E., Gottardi G., Mayer H., Preisinger A., Passaglia E. // *Acta Cryst.* – 1983. – **39**. – P.189 – 197.
5. Petrov O.E., Filizova L.D., Kirov G.N. // *Compt. Rend. l'Academie bulgare des Sciences*. – 1991. – **44**, N 12. – P. 77 – 80.
6. Smyth J.R., Spaid A.T., Bish D.L. // *Amer. Mineral.* – 1990. – **75**. – P.522 – 528.
7. Armbruster T., Gunter M.E. // *Amer. Mineral.* – 1991. – **76**. – P.1872 – 1883.
8. Alberti A. // *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* – 1973. – **19**. – P.173 – 184.
9. Bartl H. // *Z. Kristallogr.* – 1973. – **137**. – P. 440 – 441.
10. Hambley T.W., Taylor J.C. // *J. Solid State Chem.* – 1984. – **54**. – P.1 – 9.
11. а) Габуда С.П., Гайдаш А.А., Дребуцак В.А., Ковалевская Ю.А., Козлова С.Г., Пауков И.Е. // Сб. науч. докл. на конф. им. А.В.Николаева. – ИНХ СО РАН; б) Дребуцак В.А., Сереткин Ю.В. // Сб. научн. тр. СНИИГГиМС. – Новосибирск, 1990. – С. 142.
12. Киров Д., Филизова Л., Габуда С.П., Козлова С.Г., Мороз Н.К. // *Журн. структур. химии*. – 1993. – **34**, № 3. – С. 61 – 65.
13. Белицкий И.А., Габуда С.П., Горбунов А.В., Козлова С.Г., Мороз Н.К., Сабылинский А.В., Сереткин Ю.В. Количественное определение цеолитов в горных породах методом ЯМР. Препринт N 10, Новосибирск, 1988.
14. Абрагам А. Ядерный магнетизм. – М.: Мир, 1965.
15. Габуда С.П., Ивлева Л.В., Лундин А.Г. // *Журн. структур. химии*. – 1970. – **11**, № 4. – С.646 – 649.
16. Gabuda S.P., Kozlova S.G., Moroz N.K., Filizova L., Kirov D. Localization and disordering of water molecules in heulandite: Comparison of NMR and neutron diffraction data. In: *Natural Zeolites '93. Occurrence, Properties, Use.* / D.W. Ming, F.A. Mumpton. – New York, Brockport, 1995.
17. Габуда С.П., Лундин А.Г. Внутренняя подвижность в твердом теле. – Новосибирск: Наука, 1986.
18. Габуда С.П., Лундин А.Г. // *ЖЭТФ*. – 1968 – **55**. – С.1066 – 1076.
19. Сергеев Н.А., Фалалеев О.В., Габуда С.П. // *Физ. тверд. тела*. – 1969. – **11**, № 8. – С.2248 – 2251.
20. Slotfeldt-Ellingsen D., Pedersen B. // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1977. – **38**, N 1. – P.65 – 72.
21. Pedersen B. // *J. Chem. Phys.* – 1964. – **41**. – P.122 – 131.
22. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика, т.1 (Механика), Гл. 5 (#30). – М.: Физматгиз, 1981.
23. Капица П.Л. // *ЖЭТФ*. – 1951. – **21**, № 5. – С. 588 – 598.
24. Капица П.Л. // *Успехи физ. наук*. – 1951. – **44**. – С. 7 – 20.