

**НАТИСИТ  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  – ТИПОМОРФНЫЙ МИНЕРАЛ УЛЬТРААГПАИТОВЫХ  
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ЛОВОЗЕРСКОГО И ХИБИНСКОГО  
ЩЕЛОЧНЫХ МАССИВОВ (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ):  
РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ, КРИСТАЛЛОХИМИЯ  
И ГЕНЕТИЧЕСКАЯ СПЕЦИФИКА**

© 2021 г. д. чл. И. В. Пеков<sup>1,2,\*</sup>, Н. В. Зубкова<sup>1</sup>, д. чл. Н. В. Чуканов<sup>3</sup>, В. О. Япаскурт<sup>1</sup>,  
д. чл. А. Г. Турчкова<sup>1</sup>, Д. А. Ксенофонтов<sup>1</sup>, д. чл. Д. Ю. Пушаровский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет, Геологический факультет,  
Воробьевы горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Институт геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ) РАН,  
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

<sup>3</sup>Институт проблем химической физики РАН,  
просп. Академика Семенова, 1, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

\*e-mail: igorpekov@mail.ru

Поступила в редакцию 16.03.2021 г.

После доработки 16.03.2021 г.

Принята к публикации 14.04.2021 г.

Натисит – природная тетрагональная ( $P4/nmm$ ) модификация  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5 = \text{Na}_2\text{TiO}(\text{SiO}_4)$  является распространенным, типоморфным минералом относительно низкотемпературных (не выше 300–350 °С) высокощелочных (ультраагпаитовых) гидротермальных образований в Ловозерском и Хибинском щелочных массивах (Кольский п-ов). Содержание натисита в ультранатриевых ( $\text{Na} \gg \text{K}$ ) жильных гидротермалитах Ловозера достигает 30 об. %, а в гидротермально измененных участках обогащенных калием пегматитов Хибин – 10 об. %, т.е. натисит может становиться породообразующим минералом, главным концентратором Тi в породе. В Ловозере натисит – первичный минерал, кристаллизовавшийся непосредственно из гидротермального раствора, а в Хибинах, наоборот, натиситовая минерализация имеет вторичный характер: главная масса натисита сосредоточена в составе псевдоморфоз по более ранним титановым минералам: ильмениту, титаниту, энigmatиту, лампрофиллиту, ринкиту. Натисит обладает устойчивым химическим составом, обычно весьма близким к  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ . Важнейшим диагностическим свойством натисита является очень яркая голубая до голубовато-белой люминесценция в коротковолновых ультрафиолетовых лучах ( $\lambda = 245$  нм). Впервые на природном образце (г. Расвумчорр, Хибинь) определена кристаллическая структура натисита,  $R1 = 1.97\%$ . Сравнительное изучение натисита и других титаносиликатов, содержащих в структуре тетрагональные пирамиды  $\text{TiO}_5$ , показало четкую обратную корреляцию между длиной существенно ковалентной связи  $\text{Ti}-\text{O}$  в титанильной группе и частотой ее валентных колебаний в ИК-спектре.

*Ключевые слова:* натисит, титаносиликат натрия, кристаллическая структура, ИК-спектр, титанильная связь, ультраагпаитовые пегматиты и гидротермалиты, Ловозерский щелочной массив, Хибинский щелочной массив, Кольский полуостров

DOI: 10.31857/S0869605521030084

## ВВЕДЕНИЕ

Титаносиликат натрия состава  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  в последние годы привлекает существенное внимание благодаря полезным свойствам – в частности, как люминофор (Ding et al., 2016) и перспективный анодный материал для литий-ионных аккумуляторов (He et al., 2019). Синтетический  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5 = \text{Na}_2\text{TiO}(\text{SiO}_4)$  известен в виде трех полиморфных модификаций – двух тетрагональных и одной ромбической. Высокотемпературная тетрагональная форма, устойчивая выше  $772^\circ\text{C}$ , описывалась в литературе как HT- $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ ; структура ее не изучена, а по порошковым рентгенографическим данным предполагается, что эта модификация кристаллизуется в пространственной группе  $P4_2/m$  ( $a = 9.90$ ,  $c = 9.02 \text{ \AA}$ ). При  $772^\circ\text{C}$  она претерпевает переход в ромбическую модификацию LT- $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  ( $Pmc2_1$ ,  $a = 9.18$ ,  $b = 4.81$ ,  $c = 9.86 \text{ \AA}$ ); закаленная форма HT- $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  неизвестна (Glasser, Marr, 1979; Ziadi et al., 1996). Ромбической модификации LT- $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  в природе соответствует минерал паранатисит (Хомяков и др., 1992; Sokolova, Hawthorne, 2002). Третья модификация  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  – тетрагональная, характеризующаяся пространственной группой  $P4/nmm$  и параметрами элементарной ячейки  $a = 6.48$  и  $c = 5.11 \text{ \AA}$  (Никитин и др., 1964; Егоров-Тисменко и др., 1978; Numan et al., 1978). Она тоже имеет природный аналог – натисит (Меньшиков и др., 1975) – и в химической литературе начиная с конца 1970-х гг. нередко фигурирует именно под этим минералогическим названием.

В природе натисит известен только в ультраапатитовых постмагматических телах двух гигантских щелочных массивов на Кольском полуострове – Ловозерского и Хибинского. Как новый минеральный вид он был описан в Ловозере, на горе Карнасурт, на материале всего четырех не крупных обособлений – отдельных зерен и розеток диаметром до 1.5 мм, состоящих из пластинок, которые находились в натролит-уссингитовом прожилке с чкаловитом, вуоннемитом и эгирином (Меньшиков и др., 1975). Немного позже натисит был идентифицирован в двух пегматитовых телах в Хибинском массиве – в керне скважины в долине р. Вуоннемиок и на г. Юкспор (штольня Материальная). В первом из этих проявлений он найден в виде мелкозернистых скоплений размером до 5 мм в нефелин-ортоклазовом прожилке с эгирином, лампрофиллитом, ломоносомитом, щербаковитом, виллиомитом, дельхайелитом, цирсиалитом и пектолитом, а во втором единственное обособление натисита, тоже мелкозернистое, имеющее в поперечнике 1 см, обнаружено в титанит-амфибол-нефелиновом пегматите с апатитом и более поздней ассоциацией эгирина, пектолита, канасита, лампрофиллита, эвдиалита, накафита, натрофосфата (Хомяков, Кобяшев, 1979). Отметим, что позже в этом же юкспорском образце в тесном срастании с натиситом был установлен его ромбический диморф, получивший название паранатисит (Хомяков и др., 1992). Еще одна хибинская находка натисита была сделана Ю.П. Меньшиковым в керне скважины на г. Коашва, где этот минерал встречен в виде мелких пластинчатых кристаллов, ассоциирующих с ершовитом, натролитом и пектолитом в эгирин-содалит-нефелин-ортоклазовом пегматитовом прожилке (Яковенчук и др., 1999). Таким образом, на протяжении четверти века со времени открытия натисита были опубликованы данные только о четырех его находках, и во всех случаях этот титаносиликат был зафиксирован в незначительном количестве. Как результат, натисит в тот период считался крайне редким минералом.

Представления о распространенности натисита принципиально изменились после обнаружения у него в 1995 г. одним из авторов настоящей работы (И.В.П.) замечательного свойства – проявлять очень яркую голубую до голубовато-белой люминесценцию в коротковолновых ультрафиолетовых (КВ УФ:  $\lambda = 245 \text{ нм}$ ) лучах (Пекон, 2000). В середине 1990-х гг. в практику наших полевых минералогических работ на щелочных массивах Кольского полуострова вошли портативные источники КВ УФ излучения –

переносные УФ лампы, и это позволило установить, что натисит вовсе не является редкостью, а широко распространен в некоторых типах ультраагпаитовых образований в Ловозерском и Хибинском массивах, выступая в них важным аксессуарным, а участками – даже порообразующим минералом (Пеков, 2001, 2005; Пеков, Николаев, 2013). То, что этот титаносиликат в течение достаточно долгого времени успешно “прятался” от исследователей, неудивительно: его индивиды и агрегаты бесцветные, белые, светло-серые или желтоватые, прозрачные или же полупрозрачные, со стеклянным до жирного блеском, обычно некрупные, так что визуальнo отличить натисит от окружающих его полевых шпатов, нефелина, содалита, натролита или бледноокрашенного уссингита, как правило, очень трудно.

Процитированные выше работы содержат сведения лишь об отдельных находках натисита, тогда как публикации обобщающего характера, посвященные этому минералу, до нынешнего времени отсутствовали. Настоящая статья призвана восполнить этот пробел. В ней приведены данные о распространенности и условиях нахождения натиситовой минерализации в Ловозерском и Хибинском массивах, о вариациях химического состава этого титаносиликата. Впервые на природном образце изучена кристаллическая структура натисита: ранее в структурном отношении исследовался только его синтетический аналог. Специальный раздел посвящен ИК-спектроскопическим характеристикам натисита и других силикатов с титанильными группами. Показано, что натисит является типоморфным, индикаторным минералом гидротермальных ультраагпаитовых образований, но при этом обстановки его нахождения и генетические особенности в Ловозере и Хибинах заметно различаются.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для первичной идентификации натисита в полевых и камеральных условиях, для установления его количества и характера распределения в той или иной горной породе (*in situ* и в отобранных штуфах) наиболее эффективным методом оказался люминесцентный. Особенно успешно он себя зарекомендовал при работе в подземных горных выработках. Применялись лампы, дающие КВ УФ ( $\lambda = 245$  нм) излучение, поскольку в длинноволновом ультрафиолетовом (ДВ УФ) свете ( $\lambda = 330$  нм) натисит не светится. Пока нами зафиксирована лишь одна находка натисита, не обладающего люминесценцией в КВ УФ лучах (подробнее см. ниже).

Химический состав натисита определен методом электронно-зондового микроанализа в Лаборатории локальных методов исследования вещества Геологического факультета МГУ на электронном микроскопе Jeol JSM-6480LV, оснащенный энергодисперсионным (ЭД) и волновым спектрометрами. Анализы с использованием ЭД-спектрометра выполнялись при следующих условиях: ускоряющее напряжение 20 кВ, сила тока зонда 0.7 нА, диаметр зонда 3 мкм. Анализы с использованием волнового спектрометра выполнялись при 20 кВ и 10 нА; зонд был расфокусирован до площадки  $5 \times 5$  мкм во избежание эффекта миграции Na в процессе анализа. Использовались следующие стандарты: Na – жадеит; Mg – диопсид; K, Si – микроклин; P – GaP; Ca –  $\text{CaSiO}_3$ ; Mn –  $\text{MnTiO}_3$ ; Fe –  $\text{FeS}_2$ ; Ti –  $\text{TiO}_2$ , Nb – Nb, F –  $\text{MgF}_2$ . Эмпирические формулы натисита рассчитывались на 5 атомов кислорода, а в случае присутствия фтора – на  $(\text{O} + \text{F}) = 5$  атомов на формулу (ниже – а.ф.); примесное железо при расчете формул условно принято трехвалентным, а марганец – двухвалентным (табл. 1).

Инфракрасные (ИК) спектры натисита и других обсуждаемых в статье минералов, предварительно растертых в агатовой ступке и запрессованных в таблетки с KBr, сняты на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел  $360\text{--}3800$   $\text{cm}^{-1}$ , при разрешающей способности  $4$   $\text{cm}^{-1}$  и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка из чистого KBr.

**Таблица 1.** Химический состав натисита (1–20) и паранатисита (21–22)**Table 1.** Chemical composition of natisite (1–20) and paranatisite (21–22)

№ ан.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
№ обр.		9151	Клк-1866	Клк-1867	8451	11722	2901		7139	Ю-7052	Ю-6777

мас. %

Na <sub>2</sub> O	30.32	29.77	30.93	29.79	29.92	30.74	30.39	29.47	30.69	30.38	30.45
K <sub>2</sub> O									0.31	0.36	
CaO		0.05	0.04								
MnO	0.31	0.46			0.35	0.41		0.38	0.12		1.55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.59*		0.25		0.38	0.19		1.50	0.36	0.48	1.44
SiO <sub>2</sub>	29.77	29.31	29.53	29.34	30.26	30.27	29.13	29.14	30.22	30.19	29.69
TiO <sub>2</sub>	38.93	38.04	38.29	38.68	37.96	38.63	37.97	39.62	39.45	39.26	37.15
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.72	0.84	0.94	1.22	0.52	0.75	0.69	0.18		0.40	
Сумма	100.76**	98.47	99.98	98.97	99.39	100.99	98.18	100.29	101.15	101.33**	100.51**

Коэффициенты формул, рассчитанные на 5 атомов O\*\*\*

Na	1.97	1.98	2.03	1.96	1.96	1.99	2.02	1.92	1.98	1.96	1.99
K									0.01	0.02	
Ca		–	–								
Mn	0.01	0.01			0.01	0.01		0.01	–		0.04
Fe <sup>3+</sup>	0.01		0.01		0.01	–		0.04	0.01	0.01	0.04
Si	1.00	1.00	1.00	1.00	1.02	1.01	1.00	0.98	1.01	1.00	1.00
Ti	0.98	0.98	0.97	0.99	0.97	0.97	0.98	1.00	0.99	0.98	0.94
Nb	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	–		0.01	
№	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
№ обр.	7648	13538	13536	P-1868	7687	8598		Ко-3103	ОЛР-5111а		

мас. %

Na <sub>2</sub> O	30.62	31.34	30.67	30.62	28.88	30.14	31.43	30.44	31.34	28.04	28.69
K <sub>2</sub> O			0.14				0.11	0.29			
CaO							0.02	0.18		0.05	0.23
MnO			0.29				0.25	0.27		0.39	0.58
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0.30		0.55	0.16	0.33	0.65		2.90*	4.69
SiO <sub>2</sub>	29.14	29.97	29.99	29.65	28.50	29.70	29.98	30.25	29.78	29.69	29.24
TiO <sub>2</sub>	39.27	39.40	39.02	39.17	41.16	39.21	38.54	37.31	38.90	35.70	36.16
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								1.32		0.14	0.14
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0.15	0.40								
Сумма	99.03	100.84	100.81	99.44	99.09	99.21	100.66	100.71	100.02	99.09**	99.73

Таблица 1. Окончание

Коэффициенты формул, рассчитанные на 5 атомов O***											
Na	2.02	2.03	1.98	2.01	1.90	1.98	2.04	1.98	2.05	1.80	1.89
K			0.01				–	0.01			
Ca							–	0.01		–	0.01
Mn			0.01				0.01	0.01		0.01	0.02
Fe <sup>3+</sup>			0.01		0.01	–	0.01	0.02		0.07	0.12
Si	0.99	1.00	1.00	1.00	0.97	1.00	1.01	1.02	1.00	0.98	1.00
Ti	1.00	0.99	0.98	1.00	1.05	1.00	0.97	0.94	0.99	0.89	0.93
Nb								0.02		–	–
P		–	0.01								

1–7 – Ловозерский массив: 1 и 2 – г. Карнасурт, натролит-уссингитовые прожилки (1 – зерна и розетки в уссингите, 2 – радиальный сросток кристаллов в полости уссингита); 3–7 – г. Кедыкверпахк: 3 – натролитовая жила Кедыкверпахк-5 (компактное обособление в натролите); 4 – натролитовая жила Кедыкверпахк-12 (сферолит в измененном околожилном фойяите); 5 – уссингитовая жила Кедыкверпахк-8 (сферолит в зальбанде жилы, на контакте уссингита с околожилным фойяитом); 6 – безымянная натролит-уссингитовая жила (крупный сферолит в уссингите); 7 – пегматит Палитра (зерно в составе псевдоморфозы по казаковиту).

8–22 – Хибинский массив: 8–11 – г. Юкспор, гигантский пегматит штольни Материальной (в т.ч. 8 и 10 – самостоятельные обособления в массивном пегматите, 9 – сахаровидная кайма замещения титанита, 11 – мелкие кристаллы в полости: нелюминесцирующая разновидность); 12 – г. Кукисвумчорр, Кировский рудник, ультраапаитовый пегматит (мелкие пластинки, замещающие лампрофиллит); 13 и 14 – г. Расвумчорр, подземный рудник, ультраапаитовый пегматит Расвумчорр-2017 (13 – сахаровидная псевдоморфоза по ильмениту, 14 – хорошо ограниченный кристалл в гнезде виллиомита: оригинал структурного исследования); 15 – г. Расвумчорр, подземный рудник, ультраапаитовый пегматит Расвумчорр-90 (сахаровидная псевдоморфоза по ильмениту); 16 – г. Расвумчорр, карьер Апатитовый цирк, ультраапаитовый пегматит (тонкозернистая кайма замещения энigmatита); 17 – г. Расвумчорр, карьер Центрального рудника, ультраапаитовый пегматит (мелкозернистая частичная псевдоморфоза по титаниту); 18 и 19 – г. Коашва, карьер Коашва (18 – сросток пластинок в ультраапаитовом пегматоидном прожилке, 19 – псевдоморфоза по ринкиту в ядре глубоко дифференцированного ультраапаитового пегматита Коашва-2008); 20 – г. Суолауйв, подземный рудник Олений ручей, ультраапаитовый пегматит (сферолиты в составе поликомпонентной псевдоморфозы по энigmatиту). 21–22 – паранатисит: г. Юкспор, гигантский пегматит шт. Материальной (голотип: зернистый агрегат в сростании с натиситом).

Источники: 1 – Меньшиков и др., 1975; 3, 4, 15 – Пеков, 2005; 8 – Хомяков, Кобяшев, 1979; 18 – Яковенчук и др., 1999; 19 – Пеков, Николаев, 2013; 21 – Хомяков и др., 1992; 22 – Sokolova, Hawthorne, 2002; остальные анализы – данные настоящей работы.

\* Пересчитано на  $\text{Fe}^{3+}$  из  $\text{Fe}^{2+}$  для унификации, а в оригинале дано как FeO: 1 – 0.53 и 21 – 2.61 мас. %.

\*\* В сумму анализа входит также (мас. %): 1 –  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  0.12; 10 – MgO 0.26 (в формуле: 0.01 Mg); 11 – F 0.39 (в формуле: 0.04 F); 21 – F 1.0,  $\text{H}_2\text{O}$  1.6 (в формуле: 0.10 F и 0.35 OH).

\*\*\* Для ан. 11 формула рассчитана на  $\text{O} + \text{F} = 5$ , а для ан. 21 – на  $\text{O} + \text{F} + \text{OH} = 5$ . Пустая ячейка означает, что содержание компонента ниже предела обнаружения, или (для литературных данных) об этом компоненте нет информации; значок “–” означает, что формульный коэффициент при округлении до второго десятичного знака составляет 0.00 (для малых примесей).

Рентгеновское исследование монокристалла натисита выполнено при комнатной температуре на дифрактометре XCaliburS CCD на  $\text{MoK}\alpha$ -излучении ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) для полной сферы обратного пространства. Обработка экспериментальных данных проводилась с использованием программы CrysAlisPro, v. 1.171.39.46 (Rigaku OD, 2018). Кристаллическая структура минерала определена прямыми методами и уточнена с использованием комплекса программ SHELX (Sheldrick, 2015) в рамках пространственной группы  $P4/nmm$  до заключительного значения  $R = 0.0197$  для 201 независимого отражения с  $I > 2\sigma(I)$ . Кристаллографические характеристики, данные монокристалльного эксперимента и параметры уточнения структуры натисита приведены в табл. 2, координаты атомов и параметры атомных смещений в табл. 3, межатомные расстояния в табл. 4.

**Таблица 2.** Основные кристаллографические характеристики и данные монокристалльного эксперимента для натисита**Table 2.** Crystal data, data collection information and structure refinement details for natisite

Формула	$\text{Na}_2\text{TiO}(\text{SiO}_4)$
Формульная масса	201.97
Температура (К)	293(2)
Излучение и длина волны (Å)	MoK $\alpha$ ; 0.71073
Сингония, пространственная группа, $Z$	Тетрагональная, $P4/nmm$ , 2
Параметры элементарной ячейки, Å	$a = 6.48461(18)$ $c = 5.0958(2)$
$V$ , Å <sup>3</sup>	214.280(15)
Коэффициент поглощения $\mu$ , мм <sup>-1</sup>	2.394
$F_{000}$	196
Размеры кристалла (мм)	0.14 × 0.28 × 0.47
Дифрактометр	Xcalibur S CCD
$\theta_{\text{мин}} - \theta_{\text{макс}}$ , °	3.999–30.666
Интервалы сканирования	$-9 \leq h \leq 9$ , $-9 \leq k \leq 8$ , $-7 \leq l \leq 7$
Общее число отражений	3098
Число независимых отражений	212 ( $R_{\text{int}} = 0.0482$ )
Число независимых отражений $I > 2\sigma(I)$	201
Определение структуры	Прямые методы
Уточнение структуры	МНК по $F^2$
Число уточняемых параметров	19
$R1$ , $wR2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0197$ , $wR2 = 0.0574$
$R1$ , $wR2$ [все рефлексы]	$R1 = 0.0217$ , $wR2 = 0.0589$
GoF	1.302
$\Delta\rho_{\text{мин}}/\Delta\rho_{\text{макс}}$ ( $e/\text{Å}^3$ )	-0.31/0.64

**Таблица 3.** Координаты атомов и параметры их смещений ( $U_{\text{eq}}$ , в Å<sup>2</sup>) в структуре натисита**Table 3.** Coordinates and equivalent displacement parameters ( $U_{\text{eq}}$ , in Å<sup>2</sup>) of atoms in natisite

Позиция	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
Ti	0.250000	0.250000	0.56517(13)	0.0079(2)
Si	0.750000	0.250000	0.500000	0.0077(3)
Na	0.500000	0.000000	1.000000	0.0157(3)
O1	0.5432(2)	0.250000	0.6829(3)	0.0104(3)
O2	0.250000	0.250000	0.2324(6)	0.0138(6)

**Таблица 4.** Некоторые межатомные расстояния (Å) в структуре натисита**Table 4.** Selected interatomic distances (Å) in the structure of natisite

Ti	– O2 1.696(3)
	– O1 1.9940(13) × 4
Si	– O1 1.6330(14) × 4
Na	– O1 2.3059(10) × 4
	– O2 2.5805(13) × 2

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Условия нахождения натисита и краткая характеристика изученного материала*

В настоящую работу вошли результаты изучения обширного каменного материала, собранного авторами (И.В.П. и А.Г.Т.) в Ловозере и Хибинах в период с 1991 по 2018 г. В образцах, отобранных в начале 1990-х гг., натисит был идентифицирован позднее при их изучении люминесцентным методом.

В **Ловозерском массиве** все находки натисита сделаны в подземных выработках лопаритового рудника Карнасурт, пройденных на горах Кедыкверпахк (главная масса материала) и Карнасурт. Здесь в ультраагпаитовых жилах и прожилках, сложенных преимущественно уссингитом и/или натролитом, а также в ореолах околожилных изменений вокруг них натисит нередко является главным, а участками и единственным титановым минералом (Реков, 2000; Пеков, 2001, 2005).

Эти жильные тела отмечались в литературе с начала 1970-х гг. И.В. Буссен, Е.М. Еськова, А.П. Хомяковым, Ю.П. Меньшиковым и рядом других исследователей (Буссен и др., 1978). Позже они были очень кратко охарактеризованы как “тип № 3 проявлений ультраагпаитовых пород в Ловозерском массиве” (Хомяков, 1990; Khomyakov, 1995), а в 1990–2000-х гг. подробно изучались одним из авторов настоящей работы (И.В.П.). Поначалу эти тела были описаны как “пегматитовые жилы и прожилки ультращелочного состава” (Реков, 2000; Пеков, 2001), но позже результаты детального минералого-геохимического анализа заставили пересмотреть взгляды на генезис таких жил: стало понятно, что они принципиально отличаются по механизму формирования от “нормальных” ультраагпаитовых пегматитов Ловозера – продуктов фракционной кристаллизации остаточных флюидонасыщенных порций расплава в замкнутой системе (Пеков, 2006; Реков, 2018).

Поле этих жил и прожилков приурочено к лопаритоносному расслоенному комплексу дуявритов–фойяитов–уртитов в северо-западной части Ловозерского плутона. Они выполняют несколько систем субвертикальных контракционных трещин и обычно тянутся на многие сотни метров. Их мощность достигает 15 см, а в раздувах иногда доходит до 25 см. Жилы секут маломощный рудный горизонт лопаритового малиньита и вышележащие фойяит или уртит. Не более чем в полуметре ниже малиньитового горизонта, а иногда и еще внутри него, они выклиниваются книзу. Главные жилообразующие минералы – уссингит и/или натролит, в подчиненном количестве может присутствовать содалит. В одной и той же жиле иногда многократно чередуются натролитовые и уссингитовые участки. Контакты жил резкие, а во вмещающих породах, особенно в фойяитах, вокруг них практически всегда наблюдаются ореолы гидротермальных изменений (шириной до 10–20 см с каждой стороны), выражающихся в развитии натролита, содалита, виллиомита, натисита и ряда других минералов. Для самих жил характерны четкие признаки кристаллизации в свободном пространстве трещин: рост минеральных индивидов от обоих зальбандов к центру (жилы симметрично-зональны), явления геометрического отбора в краевых частях тел, цепочки остаточных полостей в осевой зоне. В отличие от “нормальных” пегматитов, описываемые жилы представляются производными геохимически открытой системы, возникшими в результате реакционного взаимодействия ультранатриевого флюида (раствора) с окружающими породами. Появление этого флюида, вероятно, обусловлено миграцией подвижных компонентов (в первую очередь  $\text{H}_2\text{O}$ , F и Na) из окружающих виллиомитсодержащих пород в зону пониженного давления – полость трещины. Источник большинства химических компонентов, слагающих минералы этих жил – это участки пород, непосредственно прилегающие к трещинам. Процесс мобилизации, перегруппировки и концентрации вещества, приведший к возникновению здесь богатой редкометальной и титановой минерализации, характеризуется локальностью: расстояния, на которые переносились эти компоненты, видимо, не превышают 15–20 см. Обилие на-

тролита, для которого установлены верхний предел устойчивости около 300 °С и резкая предпочтительность кристаллизации из водных растворов (Вреск, 1974; Пеков и др., 2004), четко говорит о гидротермальной природе описываемых жил. Мы относим их к “классическим” гидротермалитам, закономерно эволюционирующим на фоне снижения температуры. Они являются ультраагпаитовыми на всем протяжении процесса своего развития. Более подробная минералогическая и геохимико-генетическая характеристика этого жильного комплекса дана в работах (Пеков, 2006; Реков, 2018).

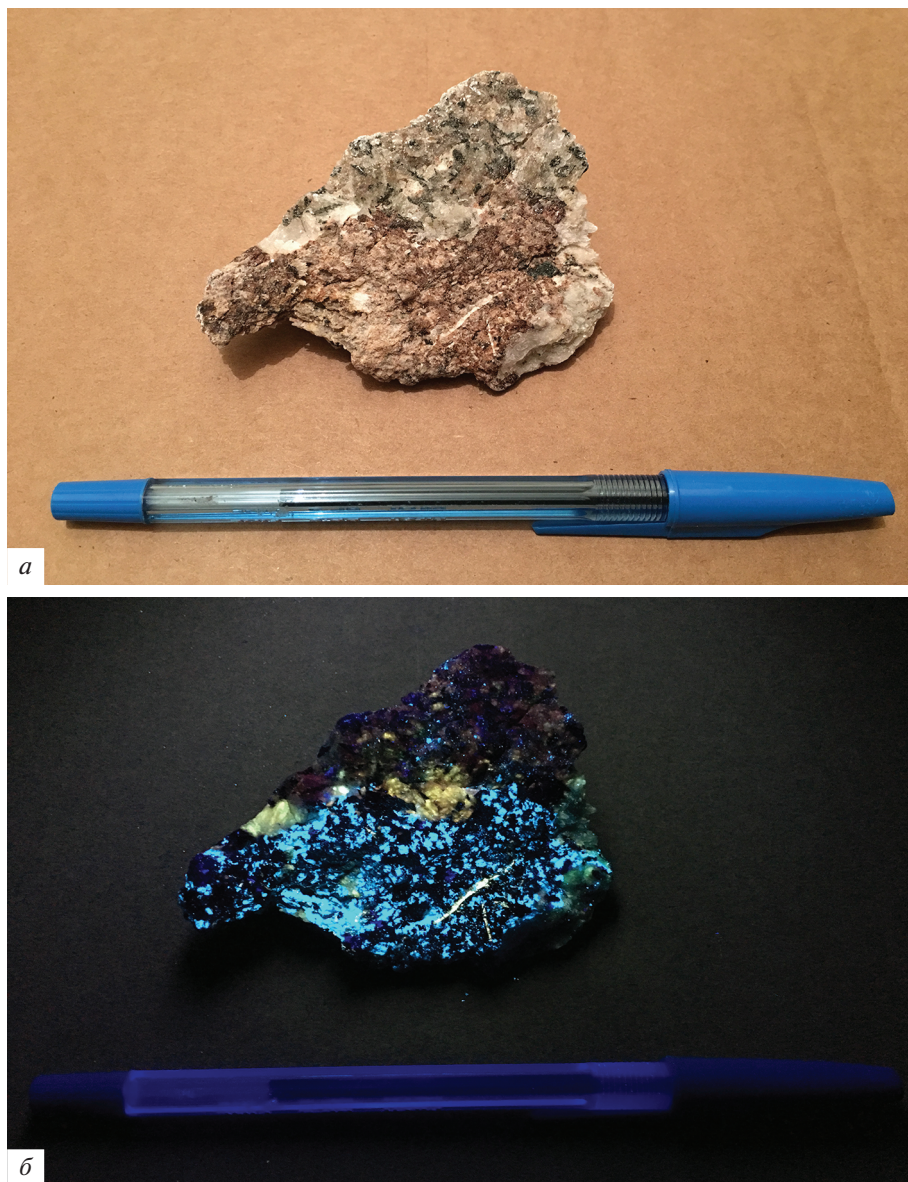
Натисит образует здесь отдельные зерна размером до 2 мм, а также розетки и сферолиты диаметром до 3 мм, изредка до 1 см, врастающие в натролит, уссингит, а в наибольшем количестве – в околожильный гидротермально переработанный фоййит, уртит или малиньит. Форма индивидов минерала как правило таблитчатая или пластинчатая. В некоторых участках жил и в околожильной породе содержание натисита достигает 20–30 об. % (рис. 1). Нередко в разрезе околожильного ореола наблюдаются густые цепочки зерен натисита, вытянутые параллельно границе самой жилы (рис. 2). Спутниками натисита в разных случаях являются вуоннемит, ломоносвит, пироксенноиды ряда серандит–шизолит, содалит, виллиомит, натросилит, натрофосфат, олимпит, чесноковит, беловит-(Ce), витусит-(Ce), фосинаит-(Ce), умбозерит, сфалерит, минералы группы нордита и рядов стенструпин-(Ce)–торостенструпин и лампрофиллит–баритолампрофиллит. Натисит здесь бесцветный или серый, реже белый. Изредка в полостях уссингита наблюдаются сферические обособления коричневатосерого натисита до 5 мм в диаметре (рис. 3), чья поверхность сложена хорошо оформленными кристаллами, которые образованы гранями {101} и {001} (рис. 4, а).

Обильная натиситовая минерализация зафиксирована нами более чем в тридцати таких жилах и прожилках и в окружающих их ореолах гидротермально измененных пород. Наиболее крупные, “ураганно” богатые скопления этого титаносиликата связаны с уссингитовой жилой Кедыкверпахк-8 и натролитовыми жилами Кедыкверпахк-5 и Кедыкверпахк-12 (характеристику двух первых жил см. в: Реков, 2000; Пеков, 2001). К этому же генетическому типу, несомненно, относится и натролит-уссингитовый прожилок, где натисит был впервые описан Ю.П. Меньшиковым с соавторами (1975).

При таком широком развитии в гидротермальных жилах и прожилках натисит практически отсутствует в собственно пегматитовых телах Ловозера (для которых большинством исследователей принята точка зрения, согласно которой они формируются из остаточного расплава в замкнутой системе: см. Khomyakov, 1995), в т.ч. гидротермально измененных и содержащих зачастую практически те же минеральные ассоциации, что и обсуждавшиеся выше жильные гидротермалиты. Единственное известное нам исключение – гидротермально переработанная зона крупного шпировидного ультращелочного пегматита Палитра, вскрытого подземной выработкой на той же горе Кедыкверпахк. Этот уникальный в минералогическом отношении пегматит охарактеризован в статье (Реков, 2005). Редкие мелкие (до 0.5 мм) бесцветные зерна натисита встречены в Палитре в составе поликомпонентных псевдоморфоз по казаковиту, преимущественно сложных марганонептунитом, линтиситом, серандитом и виллиомитом.

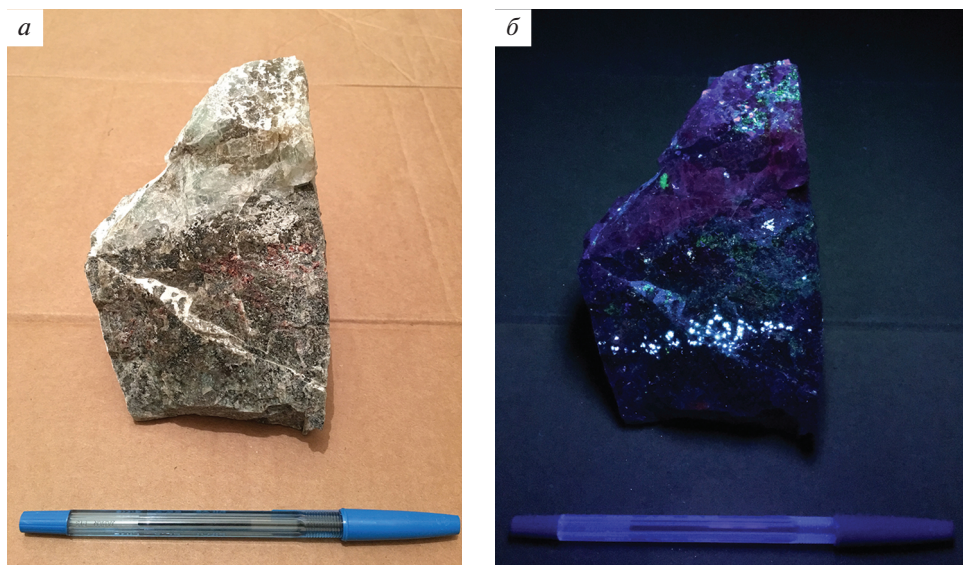
**В Хибинском массиве** натиситовая минерализация связана с ультраагпаитовыми образованиями иного типа. Здесь этот титаносиликат встречен только в пегматитовых телах, сопряженных с апатитоносным мельтейгит-уртитовым комплексом. Практически всегда натисит фиксируется в обогащенных высококалийевыми минералами дифференцированных пегматитах, локализованных в уртигах рядом с телами апатит-нефелиновых пород и рисчорритов или же прямо на контакте с ними. Наибольшее число находок этого минерала сделано нами в пегматитах, вскрытых на горе Расвумчорр (карьер рудника Центральный, подземные выработки Расвумчоррского рудника, карьер Апатитовый цирк). В пегматитах аналогичного или сходного состава натисит





**Рис. 1.** Обогащенный натиситом приконтактный фрагмент уссингитовой жилы Кедыкверпахк-8 (г. Кедыкверпахк, Ловозерский массив): *a* – при обычном освещении [коричневый минерал – стенstrupин-(Ce); верхняя часть штуфа – околожильный гидротермально измененный фойяит], *б* – в коротковолновом ультрафиолетовом ( $\lambda = 245$  нм) свете (ярко-голубым люминесцирует натисит, желтым – вуоннемит).

**Fig. 1.** Natisite-rich near-selvage fragment of the ussingite vein Kedykverpakhk-8 (Mt. Kedykverpakhk, Lovozero pluton): *a* – in conventional light [brown mineral is steenstrupine-(Ce); upper part of the specimen is composed by a near-vein hydrothermally altered fojaite], *b* – in shortwave ultraviolet ( $\lambda = 245$  nm) light (natisite fluoresces blue and vuonnemite fluoresces yellow).



**Рис. 2.** Контакт натролитовой жилы Кедыкверпахк-12 (г. Кедыкверпахк, Ловозерский массив) с натисито-содержащим гидротермально измененным уртитом (нижняя часть штуфа): *а* – при обычном освещении (красный минерал – виллиумит), *б* – в коротковолновом ультрафиолетовом ( $\lambda = 245$  нм) свете (ярким голубовато-белым люминесцирует цепочка зерен натисита, розовым – зерна витусита-(Ce) в натролите).

**Fig. 2.** Contact of the natrolite vein Kedykverpakhk-12 (Mt. Kedykverpakhk, Lovozero pluton) with a natisite-bearing hydrothermally altered urtite (lower part of the specimen): *a* – in conventional light (red mineral is villiaumite), *b* – in shortwave ultraviolet ( $\lambda = 245$  nm) light (chain of natisite grains fluoresces bluish-white and vitusite-(Ce) grains in natrolite fluoresce pink).

установлен на горах Кукисвумчорр (Кировский подземный рудник), Юкспор (шт. Материальная), Коашва (кern скважин) и Суолуайв (рудник Олений ручей). А.П. Хомяковым подобные пегматиты кратко охарактеризованы в рамках “типов №№ 5–7 проявлений ультраагпаитовых пород в Хибинском массиве” (Хомяков, 1990; Khomyakov, 1995), а нами они названы пегматитами расвумчоррского типа (Пеков, Подлесный, 2004) – по району Хибин, где эти образования наиболее широко распространены. Главными ранними породообразующими минералами таких пегматитов выступают нефелин, калиевый полевой шпат, содалит, эгирин-салит, щелочные амфиболы, в значительных количествах обычно присутствуют титанит, ильменит, лампрофиллит, эвдиалит, энigmatит, фторапатит, магнетит (титаномагнетит). В состав более поздней, ультраагпаитовой ассоциации входят эгирин, пектолит, натролит, ломоносовит, баритолампрофиллит, цирсианит, ловозерит, чкаловит, фосинаит-(Ce), накафит, натисит, сидоренкит, содовые карбонаты, а также многочисленны обогащенные калием минералы – шербаковит, дельхайелит, фенаксит, фторканасит, ершовит, тинаксит, вадеит, умбит, джерфишерит, расвумит и др.

В пегматитах расвумчоррского типа натисит в основном имеет вторичный характер: главное его количество сосредоточено в составе псевдоморфоз по более ранним минералам титана. Наиболее интенсивно замещаются натиситом – с образованием сначала кайм, а затем полных псевдоморфоз – не содержащие натрия титановые минералы, и в первую очередь ильменит. Частичные и полные псевдоморфозы бесцветного или белого сахаровидного натисита по уплощенным индивидам ильменита, достигающие  $5 \times 3$  см, зафиксированы нами в целом ряде пегматитов на горах Расвумчорр (наиболее круп-

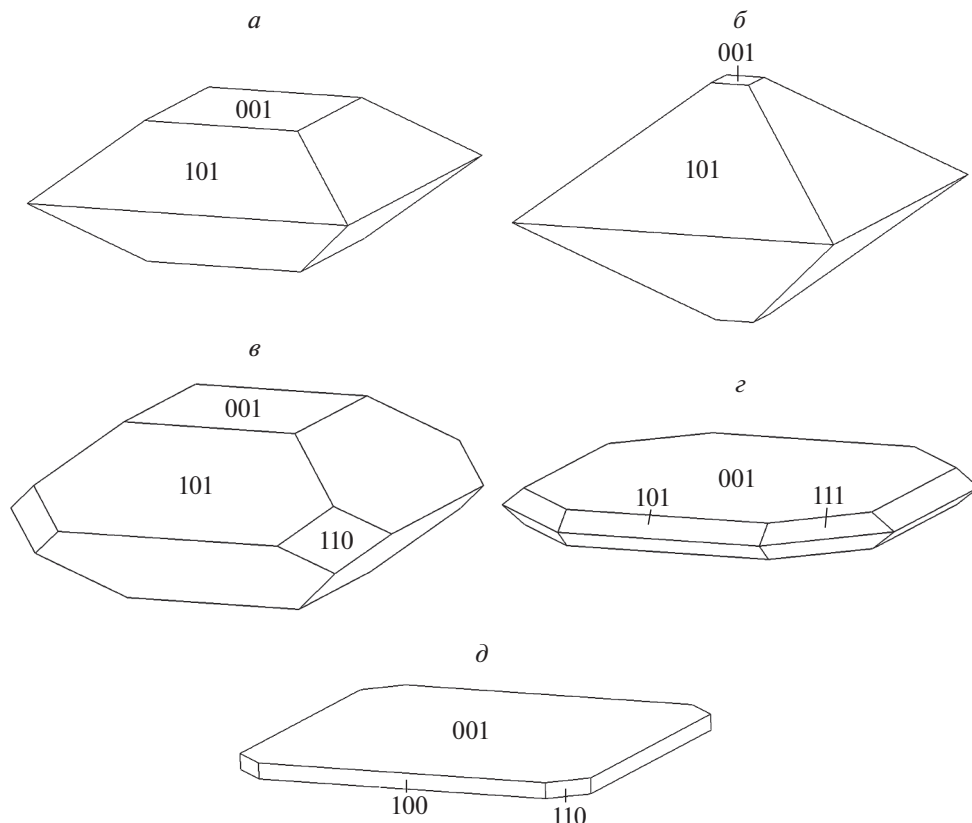


**Рис. 3.** Коричнево-серые округлые обособления натисита в полости уссингитовой жилы. Гора Карнасурт, Ловозерский массив. Ширина поля снимка 1 см. Фото: Н.А. Пекова.

**Fig. 3.** Brownish-grey roundish aggregates of natisite in cavity of ussingite vein. Mt. Karnasurt, Lovozero pluton. FOV width: 1 cm. Photographer: N.A. Pekova.

ные и обильные — в пегматитовых телах Расвумчорр-90 и Расвумчорр-2017, вскрытых подземными выработками Расвумчоррского рудника), Юкспор и Кукисвумчорр. Типичны также псевдоморфозы (чаще всего каймы замещения) натисита по титаниту (шт. Материальная; Центральный рудник; Олений ручей) или энигматиту (Апатитовый цирк; Олений ручей), зафиксировано замещение натиситом лампрофиллита (Кировский рудник). Содержание натисита в гидротермально измененных зонах пегматитов расвумчоррского типа, таким образом, в основном лимитируется исходным количеством в них ранних титановых минералов. Участками такие пегматиты содержат до 10 об. % натисита, псевдоморфно развившегося по ильмениту или титаниту.

Первичный натисит, т.е. такой, чье образование не связано с непосредственным замещением ранних титановых минералов, присутствует практически во всех тех же хибинских пегматитах, где встречены натиситовые псевдоморфозы по ильмениту, титаниту или энигматиту, но его несопоставимо меньше, чем вторичного, входящего в состав этих псевдоморфоз. Первичный натисит образует здесь отдельные бесцветные, сероватые или желтоватые зерна до 0.5 мм, изредка до 2 мм, как правило, вросшие в агрегаты зеленого тонкоигльчатого эгирина. В гнездах виллиомита или натрофосфата встречаются его хорошо образованные прозрачные бесцветные и коричнево-желтоватые кристаллы. В пегматите Расвумчорр-2017 нами найдены тетрагональные дипирамидальные или таблитчатые (дипирамидально-пинакоидальные) кристаллы размером до 2 мм, образованные гранями {101} и {001}, иногда с гранями {110} (рис. 4, б, в). В мелких полостях гидротермально переработанной зоны гигантского пегматита шт. Материальной обнаружены мелкие таблитчатые (рис. 5а) или пластинчатые кристаллы, у которых главными габитусными являются грани пинакоида {001}, а боковые поверхности обычно образованы гранями дипирамид {101} и {111} (рис. 4, г). Отметим,

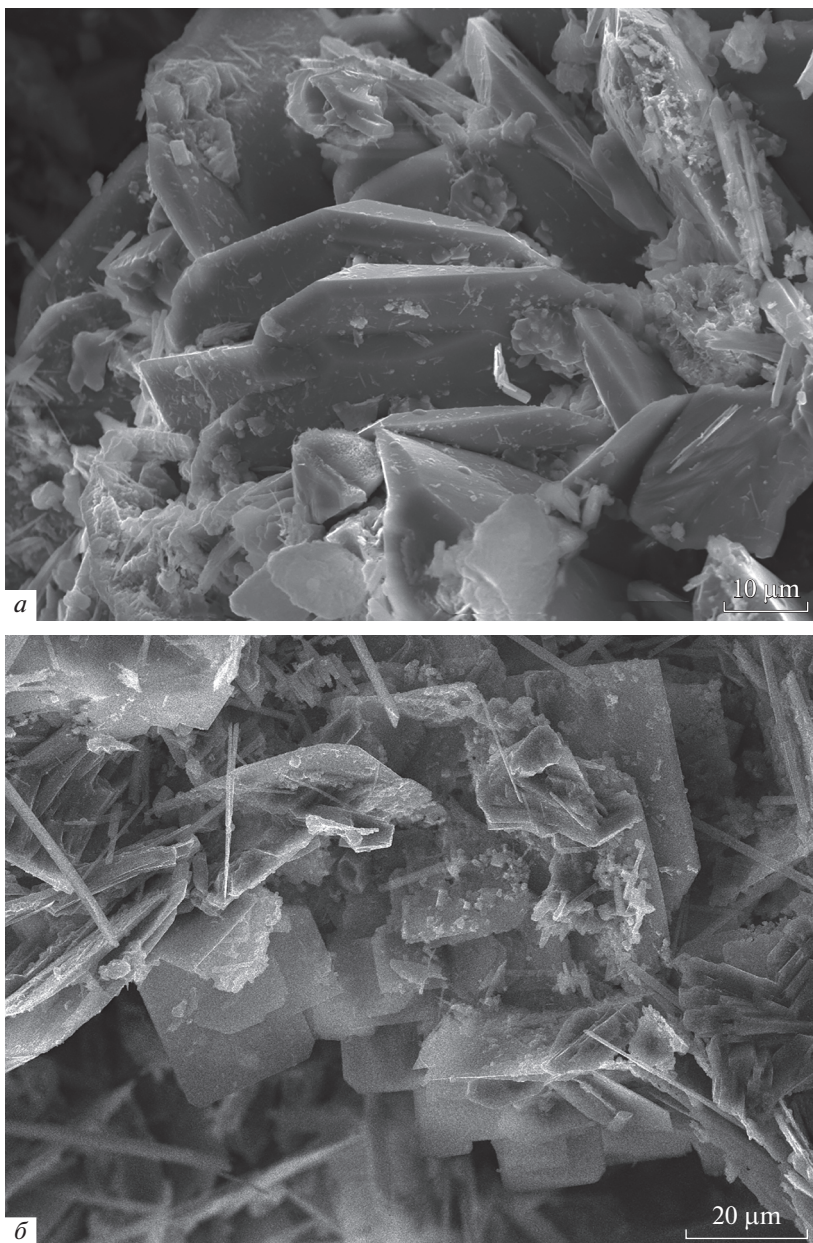


**Рис. 4.** Кристаллы натисита: *a* – Ловозерский массив, г. Карнасурт; *б–д* – Хибинский массив: *б–в* – г. Расвумчорр, *г* – г. Юкспор, *д* – г. Коашва.

**Fig. 4.** Natisite crystals: *a* – Lovozero pluton, Mt. Karnasurt; *б–д* – Khibiny pluton: *б–в* – Mt. Rasvumchorr, *г* – Mt. Yukspor, *д* – Mt. Koashva.

что эти кристаллы из шт. Материальной (их принадлежность к натиситу подтверждена порошковой рентгенограммой) не обладают люминесценцией в КВ УФ лучах.

Несколько особняком стоит находка натисита на карьере Коашва, разрабатывающем одноименное апатитовое месторождение на г. Коашва в юго-восточной части Хибинского массива. Здесь этот минерал в существенном количестве встречен в ядре крупного глубоко дифференцированного ультраагпаитового пегматита Коашва-2008, не относящегося к расвумчоррскому типу. Богатые агрегаты мелких (<0.2 мм) белых кристаллов натисита вместе с игольчатым пектолитом слагают удлиненные обособления размерами до 10 × 3 см, погруженные в гнезда виллиомита и термонатрита. Эти пектолит-натиситовые агрегаты ранее были описаны нами как псевдоморфозы по неустановленному минералу (Пеков, Николаев, 2013), сейчас же, с учетом новых данных, можно с большой вероятностью сказать, что это псевдоморфозы по ринкиту. Кристаллы натисита здесь имеют форму четырех- и восьмиугольных пластинок, будучи образованы гранями {001} (главная габитусная форма), {100} и иногда {110} (рис. 4, *д* и рис. 5, *б*).



**Рис. 5.** Агрегаты уплощенных по [001] кристаллов натисита из Хибинского массива: *a* – шт. Материальная, г. Юкспор (обр. Ю-6777); *b* – пегматит Коашва-2008, г. Коашва (обр. Ко-3103; игольчатые кристаллы – пектолит). РЭМ-фотографии, изображение во вторичных электронах.

**Fig. 5.** Clusters of flattened on [001] natisite crystals from the Khibiny pluton: *a* – Mt. Yukspor, Material'naya Adit (sample Ю-6777); *b* – Mt. Koashva, Pegmatite Koashva-2008 (sample Ко-3103; acicular crystals are pectolite). SEM (SE) images.

*Химический состав*

В табл. 1 приведен химический состав 20 образцов натисита из 16 проявлений в Ловозерском и Хибинском массивах. Семь из этих анализов ранее публиковались (в т.ч. четыре – нами), остальные – данные настоящей работы. По нашему мнению, эта серия анализов, охватывающая подавляющее большинство известных находок натисита, представительно характеризует состав минерала. Для сравнения в табл. 1 дан и состав паранатисита.

Главной общей особенностью химического состава натисита можно считать его относительную чистоту: у подавляющего большинства образцов он достаточно близок к идеальному  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ . Содержание каждого из большинства примесных элементов, фиксируемых рутинным электронно-зондовым анализом (К, Са, Mg, Mn, Fe, P, F), в 18 из 20 изученных образцов натисита не превышает, даже в пересчете на оксиды, 0.7 мас. %, обычно же оно менее 0.5 мас. %. Концентрация наиболее “тяжелого” примесного компонента –  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  – достигает 1.3 мас. %. Если говорить о формульных коэффициентах, то содержания этих примесей находятся в пределах от 0.00 до 0.02 а.ф. Исключение составляют два образца из пегматита шт. Материальной (г. Юкспор, Хибинь: ан. 8 и 11 в табл. 1), в которых содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  близко к 1.5 мас. %, а в обр. Ю-6777 (ан. 11) зафиксировано еще и практически такое же количество MnO. Эти цифры отвечают 0.04 а.ф. Fe и Mn. Отметим, что ощутимо больше железа присутствует в составе паранатисита (2.9 и 4.7 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.07$  и 0.12 а.ф. Fe: ан. 21 и 22 в табл. 1), который тесно ассоциирует с натиситом, чей анализ приведен в табл. 1 под № 8.

*Некоторые черты люминесцентных свойств*

Как уже отмечалось, натисит обладает очень яркой (по нашим наблюдениям, одной из самых ярких у минералов вообще) голубой до голубовато-белой люминесценцией в КВ УФ ( $\lambda = 245$  нм) лучах, а в ДВ УФ ( $\lambda = 330$  нм) свете не люминесцирует. Среди многочисленных изученных нами образцов этого минерала только один не проявил люминесценции в КВ УФ лучах – это обр. У-6777 (рис. 5, а) из пегматита шт. Материальной (г. Юкспор, Хибинь), анализ которого приведен в табл. 1 под № 11. Он характеризуется самым высоким среди наших образцов содержанием железа: 1.4–1.5 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Столько же железа зафиксировано в образце натисита из того же пегматита, охарактеризованном в работе (Хомяков, Кобяшев, 1979: см. ан. 8 в табл. 1), но, к сожалению, у нас нет сведений о его люминесцентных свойствах. Паранатисит не люминесцирует в УФ свете (Хомяков и др., 1992; наши данные). Мы предполагаем, что именно железо является гасителем люминесценции в натисите (и паранатисите?), а пороговая концентрация Fe, при которой происходит ее тушение, вероятно, лежит между 0.7 и 1.4 мас. % в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : так, образец Ко-3103 с г. Коашва, в котором зафиксировано 0.65 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ан. 19 в табл. 1), по цвету и яркости свечения в КВ УФ лучах не отличается от других люминесцирующих образцов натисита.

Для синтетического аналога натисита (“фазы Е”) отмечалось следующее: “активированные марганцем кристаллы фазы Е окрашиваются в бледно-желтый цвет и люминесцируют в желтой части спектра ( $\lambda = 560$  нм) под воздействием у.-ф. возбуждения” (Никитин и др., 1964), однако никаких более детальных данных о его люминесценции, а также о том, что именно означает в данном случае термин “активированные марганцем кристаллы”, найти не удалось.

Исследование природы люминесценции натисита нами начато, но оно выходит за рамки настоящей работы.

*Кристаллическая структура и кристаллохимические особенности*

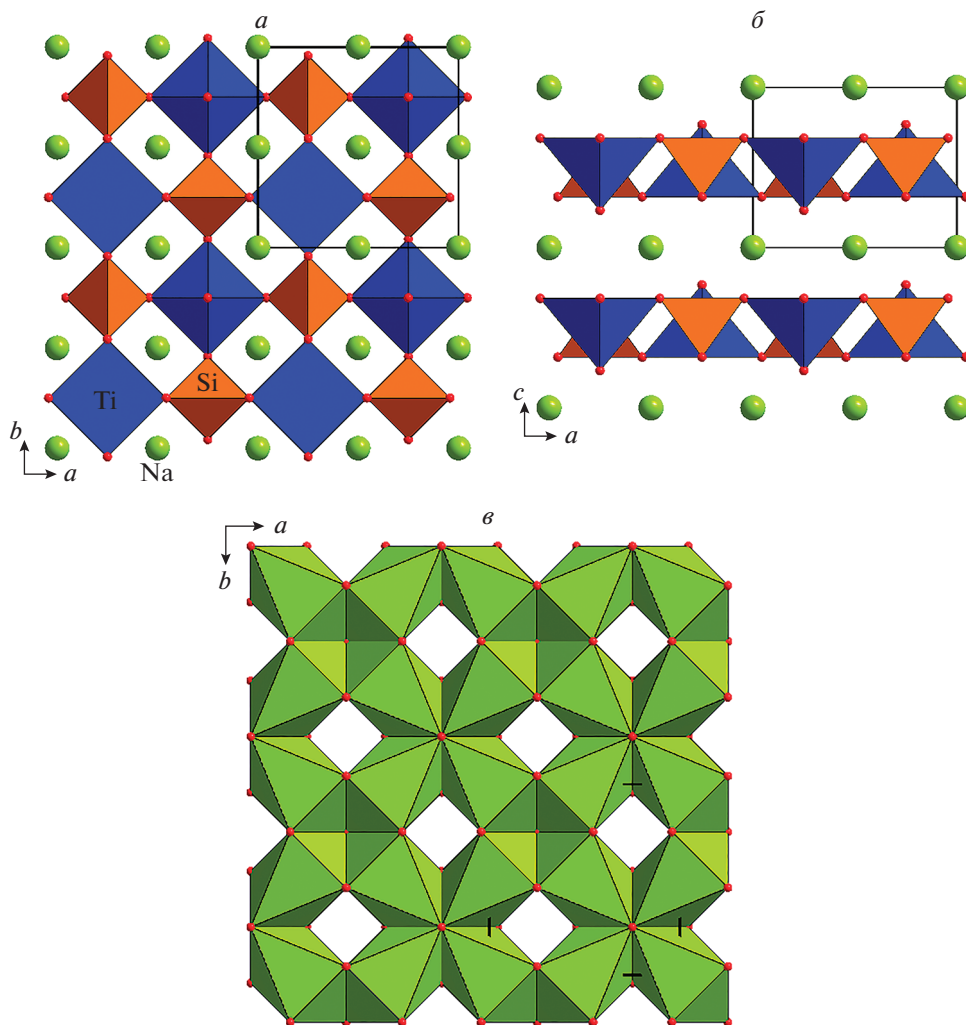
Представления о кристаллической структуре натисита до сих пор базировались только на данных, полученных для синтетического тетрагонального титаносиликата  $\text{Na}_2\text{TiO}(\text{SiO}_4)$ , аналогичного минералу по идеальному химическому составу и рентгенографическим характеристикам. Структура этого соединения впервые была расшифрована в 1964 г. (“фаза E”: Никитин и др., 1964), а затем уточнена (Егоров-Тисменко и др., 1978; Nyman et al., 1978). Нами впервые изучена структура природного образца. Она решена на монокристалле натисита из пегматита Расвумчорр-2017, вскрытого в 2017 г. подземной выработкой Расвумчоррского рудника (г. Расвумчорр, Хибинь). Бледно-коричнево-желтоватый прозрачный кристалл размерами  $0.14 \times 0.28 \times 0.47$  мм извлечен из небольшого гнезда виллиомита. Натисит тесно ассоциирует здесь с эгирином, микроклином, содалитом, лампрофиллитом, баритолампрофиллитом, ломоносовитом, щербаковитом, пектолитом, натролитом, ловозеритом, умбитом, шафрановскитом, захаровитом, ершовитом, параершовитом, тьеттаитом, каменевитом, тинакситом, фосинаитом-(Ce), литоситом, чкаловитом, накафитом, криптофиллитом, шльковитом, маунгинитом, лопаритом, натрофосфатом, джерфишеритом, расвумитом, сфалеритом, галенитом, молибденитом. Химический состав этого кристалла приведен в табл. 1, ан. 14.

В основе кристаллической структуры натисита (рис. 6), как и его синтетического аналога (Никитин и др., 1964; Егоров-Тисменко и др., 1978; Nyman et al., 1978), лежат чередующиеся друг с другом слои двух типов. Гетерополиэдрические слои из связанных по вершинам тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и пятивершинников (тетрагональных пирамид)  $\text{TiO}_5$ , перемежающихся в шахматном порядке, показаны на рис. 6а, б. Слои второго типа состоят из искаженных октаэдров  $\text{NaO}_6$ , соединяющихся между собой через общие ребра (рис. 6, в).

Известен еще ряд титаносиликатов, в т.ч. природных, в структурах которых, как и у натисита, присутствуют тетрагональные пирамиды (полуоктаэдры)  $\text{TiO}_5$ . Самый известный и распространенный из них – лампрофиллит, где такие полуоктаэдры в сочетании с диортогруппами  $\text{Si}_2\text{O}_7$  тоже образуют гетерополиэдрические слои. В обеих структурах четыре расстояния Ti–O близки к стандартным значениям 1.98–1.99 Å, тогда как пятое (апикальная связь) сильно укорочено (1.696 Å в структуре натисита). Эта особенность полиэдров  $\text{TiO}_5$  позволила в свое время Н.В. Белову обосновать выделение титанил-иона  $[\text{Ti}^{4+}\text{O}]^{2-}$ , стехиометрически близкого к ванадилу  $[\text{V}^{4+}\text{O}]^{2-}$ .

Паранатисит в структурном отношении заметно отличается от натисита. У этого ромбического минерала в гетерополиэдрических Ti–Si–O-слоях натиситового типа часть пятивершинников  $\text{TiO}_5$  заменена на октаэдры  $\text{NaO}_6$  (рис. 7, а), в то время как в слоях, у натисита состоящих только из Na-центрированных октаэдров, в паранатисите вместо одного из полиэдров Na присутствует пятивершинник  $\text{TiO}_5$  (рис. 7, б; Sokolova and Hawthorne, 2002). У синтетического аналога паранатисита одна из позиций Ti интерпретируется как центрирующая искаженный кислородный октаэдр (Ding et al., 2016).

Незначительное содержание в большинстве образцов натисита примесных компонентов (табл. 1) не позволяет напрямую определить их структурное положение. С высокой долей вероятности можно предположить, что Ti замещается на Nb, Fe, Mn, Mg, тогда как K и Ca входят в позицию Na, а P – в позицию Si. Примесный F скорее всего находится в позиции O2 – кислорода, не связанного с кремнием. Предположение о частичном замещении Ti на Fe и Mn в натисите и паранатисите косвенно подтверждается пониженным содержанием титана в образцах, где количество этих примесей наиболее существенно (ан. 11, 21 и 22 в табл. 1). Для паранатисита, более богатого примес-



**Рис. 6.** Кристаллическая структура натисита в проекции вдоль оси  $c$  ( $a$ ) и вдоль оси  $b$  ( $b$ ) и слой из октаэдров  $\text{NaO}_6$  ( $e$ ).

**Fig. 6.** The crystal structure of natisite projected along  $c$  ( $a$ ) and along  $b$  ( $b$ ) and the layer of Na-centred octahedra ( $e$ ).

ным железом по сравнению с натиситом, установлено (Sokolova, Hawthorne, 2002), что Fe входит в позиции как Ti, так и Na.

*Инфракрасная спектроскопия натисита и проявление титанильной связи в ИК-спектрах минералов*

ИК-спектр натисита (рис. 8) сильно отличается от спектров всех других известных минералов и может рассматриваться как надежный инструмент диагностики данного титаносиликата. В ИК-спектре натисита поглощение в диапазонах 890–1010 и 360–450  $\text{см}^{-1}$  обусловлено Si–O-валентными колебаниями и колебаниями Si–O–Ti соответственно. Полоса при 627  $\text{см}^{-1}$  – единственная в интервале 500–700  $\text{см}^{-1}$  и, следова-



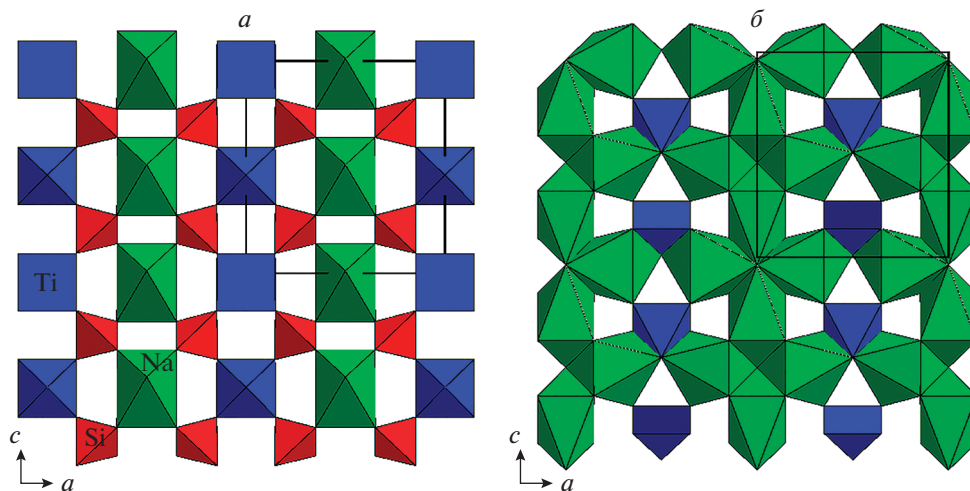


Рис. 7. Полиэдрические слои в структуре паранатисита (вычерчено по данным из работы: Sokolova, Hawthorne, 2002).

Fig. 7. The polyhedral layers in the structure of paranatisite (drawn after Sokolova, Hawthorne, 2002).

тельно, относится к единой резонансной моде с участием симметричных валентных колебаний группы длинных связей  $\text{Ti}-\text{O}1$  и колебаний угла  $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ . Плечи при  $810$  и  $1040 \text{ cm}^{-1}$  относятся к обертому полюсу деформационных колебаний  $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$  и комбинационной моде соответственно. Полоса при  $859 \text{ cm}^{-1}$  относится к валентным колебаниям титанильной группы  $\text{TiO}$  с короткой, существенно ковалентной связью  $\text{Ti}-\text{O}2$ .

Интересно обсудить ИК-спектроскопию минералов, в структурах которых присутствует тетрагональная пирамида  $\text{TiO}_5$  с короткой апикальной (титанильной) связью. Таких минералов немного, и в основном они относятся к группе лампрофиллита. Все их ИК-спектры, которые обсуждаются в настоящей работе, были получены нами и опубликованы в справочниках (Chukanov, 2014; Chukanov, Chervonnyi, 2016; Chukanov, Vigasina, 2020). В ИК-спектрах этих минералов присутствуют полосы в интервале  $833-873 \text{ cm}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям титанильной группы. Положение этой полосы коррелирует с длиной наиболее короткой связи  $\text{Ti}-\text{O}$  (рис. 9). Длины связей, использованных для построения этой корреляции, заимствованы из работ (Moore, Louisnathan, 1969; Расцветаева и др., 1990; Sokolova, Hawthorne, 2002; Sokolova, Cámara, 2008; Chukanov et al., 2012; Sokolova et al., 2013; Чуканов и др., 2014; Filina et al., 2019). Паранатиситу на рис. 9 соответствуют две точки, т.к. этот минерал содержит две неэквивалентные титанильные группы.

Из корреляции, приведенной на рис. 9, выпадают две точки. Одна из них относится к Mg-доминантному минералу со структурой шюллерита, описанному как “шюллерит” в статье (Sokolova et al., 2013). Это закономерно, учитывая, что Ti-доминантная позиция в данном минерале содержит значительное количество примесного  $\text{Fe}^{3+}$ . Еще более сильное отклонение от этой корреляции дает голотипный образец шюллерита, в котором Ti-доминантные позиции заполнены титаном менее чем на  $2/3$ , а остальное содержимое этих позиций составляют примеси, в первую очередь, железо (Чуканов и др., 2011).

Другая выпавшая точка относится к фресноиту. В этой связи следует отметить, что длина титанильной связи в этом минерале была определена с очень высокой погреш-

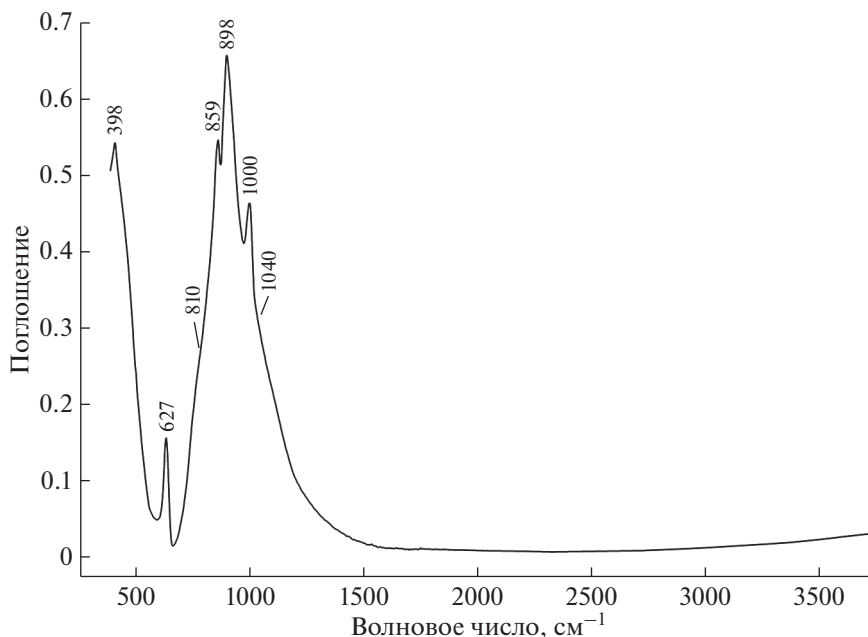


Рис. 8. ИК-спектр натисита с г. Расвумчорр, Хибинский массив.

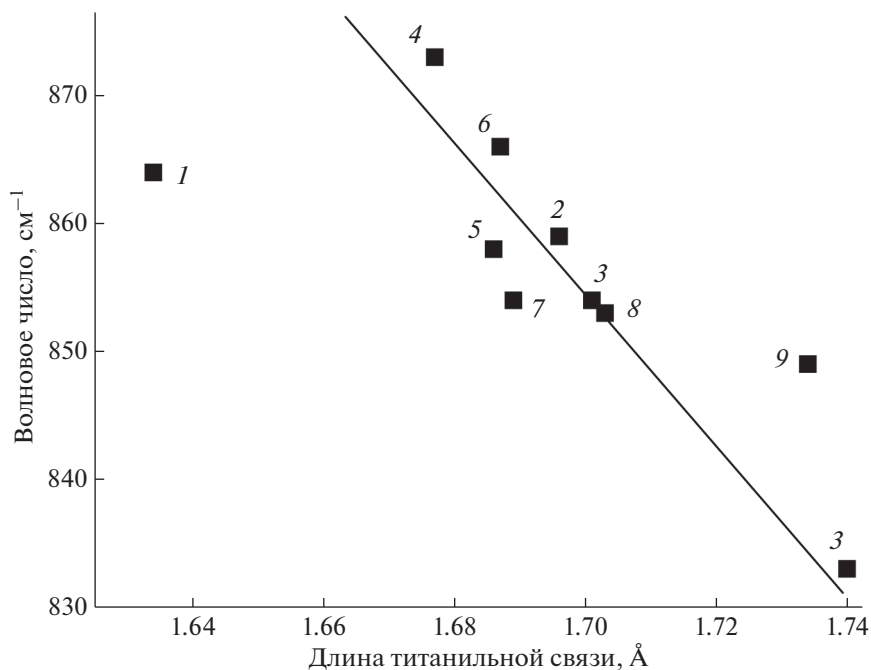
Fig. 8. IR spectrum of natisite from Mt. Rasvumchorr, Khibiny pluton.

ностью ( $d_{\text{Ti-O}} = 1.634 \pm 0.045 \text{ \AA}$ ), и граница соответствующего доверительного интервала ложится на общую корреляцию (Moore and Louisnathan, 1969). Вероятно, кристаллическая структура фресноита нуждается в уточнении.

Другая характеристическая полоса полиэдра  $\text{TiO}_5$ , относящаяся к коллективным колебаниям группы длинных связей  $\text{Ti-O}$ , в ИК-спектрах большинства минералов наблюдается в диапазоне  $526\text{--}595 \text{ см}^{-1}$  (589 для фресноита, 577 и 595 для паранатисита, 556 для лампрофиллита, 553 для баритолампрофиллита, 557 для фторбаритолампрофиллита, 529 для лилейита, 536 для эммерихита, 526 и 570 для шюллерита). Аналогичная полоса в ИК-спектре натисита наблюдается в более высокочастотной области (при  $627 \text{ см}^{-1}$ ) вследствие отмеченного выше резонанса с колебаниями  $\text{O-Si-O}$ .

#### *Генетическая специфика натиситовой минерализации*

**Синтетические системы.** Искусственный аналог натисита получают путем гидротермального синтеза в достаточно широком диапазоне температур. Так, этот титаносиликат был синтезирован посредством реакции между  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{NaOH}$  в водном растворе при температуре  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  и давлении 2 кбар (Nyman et al., 1978). В близких условиях ( $340 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $500\text{--}600 \text{ атм}$ ) отмечалось его спонтанное образование на крышках титановых вкладышей автоклавов в опытах по исследованию мобилизации  $\text{Ni}$  из силикатных горных пород в высокощелочных растворах  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (Меньшиков и др., 1975). В ходе изучения системы  $\text{Na}_2\text{O-ZnO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  при концентрации  $\text{NaOH}$  25% и температуре  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  было зафиксировано заметное растворение титановых вкладышей в автоклаве, а при повышении концентрации  $\text{NaOH}$  до 30% и температуры до  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  в верхней части автоклава кристаллизовался аналог натисита – “фаза Е” (Никитин и др., 1964).



**Рис. 9.** Корреляция между волновым числом полосы валентных колебаний титанильной связи в ИК-спектре и ее длиной. Номера точек соответствуют фресноиту (1), натиситу (2), паранатиситу (3), лампрофиллиту (4), баритолампрофиллиту (5), фторбаритолампрофиллиту (6), лилейиту (7), эммерихиту (8) и Mg-доминантному минералу со структурой шюллерита (9).

**Fig. 9.** Correlation between wavenumber of the IR spectral band of stretching vibrations of titanyl bond and length of this bond. Points in the diagram correspond to fresnoite (1), natisite (2), paranatisite (3), lamprophyllite (4), barytolamprophyllite (5), fluorbarytolamprophyllite (6), lileyite (7), emmerichite (8), and Mg-dominant mineral with schüllerite structure (9).

Отмечалось, что в “гидротермальных” условиях при 500 °С и 650 бар возможно превращение ромбической модификации  $\text{LT-Na}_2\text{TiSiO}_5$ , искусственного аналога паранатисита, в тетрагональную натиситовую фазу, причем этот переход обратим: при подъеме температуры синтетический аналог натисита снова трансформируется в ромбический  $\text{LT-Na}_2\text{TiSiO}_5$  (Glasser, Marr, 1979). Отметим, что в работе (Sokolova, Hawthorne, 2002) ошибочно указано, что паранатисит – это низкотемпературная модификация натисита; на самом деле низкотемпературной формой он является по отношению к другой тетрагональной форме –  $\text{HT-Na}_2\text{TiSiO}_5$ , в природе неизвестной, но не к натиситу (Glasser, Marr, 1979; Ziadi et al., 1996). Недавно опубликованы результаты экспериментов по гидротермальному синтезу аналогов натисита и паранатисита из оксидов Ti и Si в растворах NaOH в температурном интервале от 210 до 250 °С. В этой работе показано также влияние концентрации щелочи на то, какие именно формы  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  будут кристаллизоваться. В системе с одинаковыми мольными соотношениями  $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1\text{M} : 3\text{M} : 1270\text{M}$  последовательное повышение концентрации натрия в растворе приводит к такой смене фаз: [8M  $\text{Na}_2\text{O}$ : паранатисит] → [11–17M  $\text{Na}_2\text{O}$ : паранатисит + натисит] → [23M  $\text{Na}_2\text{O}$ : натисит] (Перовский, 2020).

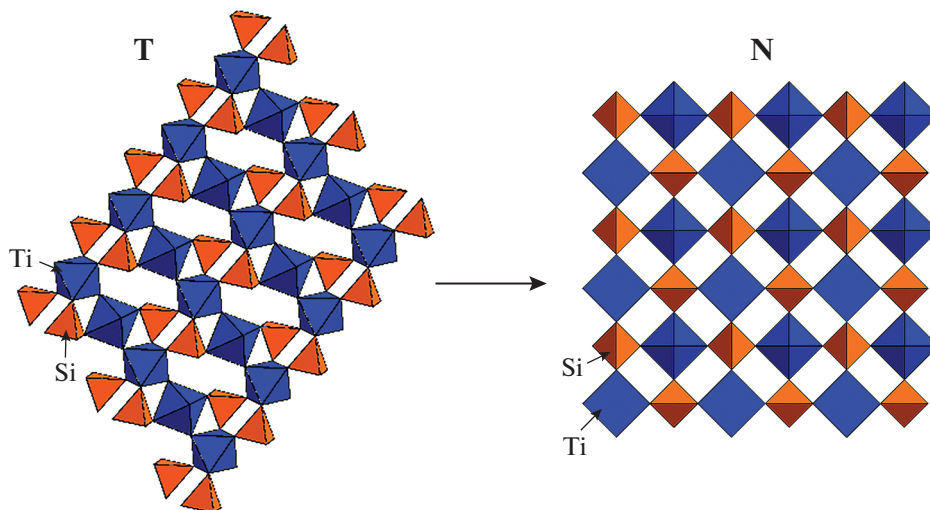
Обобщив все эти данные, можно говорить о следующих закономерностях образования синтетических фаз состава  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ : (1) аналог натисита способен кристаллизоваться из высокощелочных водных растворов (или надкритического натрово-водного флюида) в температурном интервале как минимум от 210 до 550 °С; (2) в относительно низкотемпературной (210–250 °С) гидротермальной системе возможно образование как натиситовой фазы, так и паранатиситовой, а также их вместе, причем с ростом в растворе активности Na в этих условиях натиситовая фаза постепенно сменяет паранатиситовую; (3) в высокотемпературной части системы (от 500 °С) повышение температуры приводит к смене натиситовой фазы на паранатиситовую (причем эта трансформация обратима), которая, в свою очередь, при 772 °С переходит в третью, самую высокотемпературную модификацию – тетрагональный НТ- $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ .

**Природные системы.** В природе все находки натисита связаны с поздними, относительно низкотемпературными ультраагпаитовыми образованиями в Ловозерском и Хибинском щелочных массивах. В то же время, генетические характеристики натиситовой минерализации в Ловозере и Хибинах существенно различаются.

В Ловозерском массиве она связана практически только с гидротермалитами гипернатриевого состава, резко обедненными К относительно Na (отношение Na : К =  $n \times 10^3 - 10^4$ ; Реков, 2018) – уссингитовыми и/или натролитовыми жилами и прожилками выполнения, содержащими очень мало калиевых минералов. Натисит здесь имеет первичный характер: каких-либо признаков замещения натиситом более ранних титановых минералов не отмечается, а наблюдаются четкие признаки его прямой кристаллизации из раствора в открытом пространстве или же развитие метасоматическим путем в измененных этим раствором фойяите, уртите или малиньите в околожильных участках. Единственная ловозерская находка натисита, сделанная вне связи с этими жильными телами, относится к гидротермально переработанной зоне ультраагпаитового пегматита Палитра, где обсуждаемый минерал в незначительном количестве входит в состав поликомпонентных псевдоморфоз по казаковиту  $\text{Na}_6\text{MnTi}(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ . Таким образом, натисит в Ловозере – первичный минерал специфических гипернатриевых резко обедненных калием гидротермалитов, а для пегматитов он нехарактерен.

В Хибинах наблюдается другая ситуация. Практически все проявления натисита здесь приурочены, наоборот, к пегматитам, причем главным образом к пегматитам расвумчоррского типа – наиболее обогащенным калием среди всех ультраагпаитовых образований Хибинского массива. Еще одно отличие от Ловозера состоит в том, что в Хибинах натиситовая минерализация имеет в основном вторичный характер: натисит развивается на гидротермальной стадии эволюции пегматитов главным образом путем замещения более ранних, собственно пегматитовых титановых минералов. В первую очередь подвергаются натиситизации ильменит  $\text{FeTiO}_3$  и титанит  $\text{CaTiO}(\text{SiO}_4)$ : неудивительно, что именно эти минералы, не содержащие Na, оказываются наименее устойчивыми к воздействию ультращелочных гидротермальных растворов. Впрочем, и натрийсодержащие титановые минералы агпаитовых ассоциаций тоже вступают в реакции с этими пересыщенными Na и К растворами: наблюдается развитие натисита по энigmatиту  $\text{Na}_2\text{Fe}_5\text{TiO}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ , лампрофиллиту  $(\text{Na}, \text{Mn})_3\text{Sr}_2(\text{Ti}, \text{Fe})_3\text{O}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{OH}, \text{O}, \text{F})_2$ , ринкиту  $\text{Na}(\text{NaCa})(\text{Ca}_3\text{REE})\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{OF}_3)$ . Доля первичного натисита, находящегося не в составе псевдоморфоз по ранним минералам Ti, здесь незначительна. Таким образом, в Хибинах натисит – это главным образом вторичный минерал ультраагпаитовых гидротермальных парагенезисов в сильно обогащенных калием пегматитах.

Интересно рассмотреть с точки зрения генетической кристаллохимии достаточно типичное для пегматитов Хибин явление замещения натиситом титанита – минерала, обладающего близким типом формулы. Титанит и натисит имеют одинаковый хими-



**Рис. 10.** Перестройка титаносиликатного мотива  $[\text{TiO}(\text{SiO}_4)]$  при замещении титанита (Т) натиситом (N).  
**Fig. 10.** Transformation of the titanosilicate motif  $[\text{TiO}(\text{SiO}_4)]$  when natisite (N) replaces titanite (T).

ческий состав титаносиликатной части  $[\text{TiO}(\text{SiO}_4)]$  и содержат изолированные тетраэдры  $\text{SiO}_4$  (что в целом является редкостью для природных титаносиликатов), но топология титанового мотива и характер самих Ti-центрированных полиэдров у них сильно различаются. Если в структуре натисита титаносиликатный мотив представлен изолированными друг от друга слоями, в которых чередуются в шахматном порядке тетраэдры  $\text{SiO}_4$  и тетрагональные пирамиды  $\text{TiO}_5$  (рис. 6, а, б), то в основе структуры титанита лежит разорванный гетерополиэдрический каркас из тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и октаэдров  $\text{TiO}_6$  (Taylor, Brown, 1976). Эти октаэдры соединены между собой по O-вершинам в бесконечные цепочки  $\dots\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\dots$ , в отличие от натисита, где не связанные с Si атомы O ( $\text{O}_2$  в табл. 3 и 4) образуют мостики другого типа:  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Na}$ . В структуре титанита тоже возможно выделить Ti–Si–O-слои (которые объединяются в разорванный каркас по кислородным вершинам Si-тетраэдров), но они будут существенно отличаться от титаносиликатных слоев в натисите (и паранатисите), хотя и можно усмотреть отдаленное структурное родство между слоями из чередующихся тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и пятивершинников  $\text{TiO}_5$  в натисите и фрагменте слоя из Si-тетраэдров и Ti-октаэдров в титаните (рис. 10). Таким образом, говорить о наследовании титаносиликатного мотива или его отдельных устойчивых фрагментов при замещении титанита натиситом трудно: этот процесс при не таких уж больших химических изменениях, касающихся только крупных катионов ( $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ ), характеризуется кардинальной структурно-топологической перестройкой (рис. 10).

Натисит и паранатисит – самые богатые натрием природные титаносиликаты (30.7 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$  при идеальном составе  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ ), и вполне закономерно, что они формируются только в ультраагпаитовых обстановках. Натисит является достаточно распространенным минералом в Ловозерском и Хибинском массивах, тогда как паранатисит очень редок. Несмотря на достаточно широкое поле устойчивости по температуре (см. выше), в природе эти титаносиликаты образуются, как показывают наблюдения, лишь в относительно низкотемпературных условиях. Уверенно можно сказать, что в Ловозере натисит кристаллизовался из гидротермальных растворов при темпера-

турах не выше 300–350 °С, вместе с натролитом. Судя по парагенезисам (в первую очередь, с тем же натролитом) и по взаимоотношениям с другими титаносиликатами, в пегматитах Хибин натиситовая минерализация скорее всего образовалась при близких температурах и тоже имеет гидротермальную природу. Таким образом, натисит – типоморфный, индикаторный минерал ультраагпаитовых гидротермалитов.

Исходя из данных по синтезу  $\text{NaTiSiO}_5$  в гидротермальной среде при температурах 210–250 °С и разных концентрациях  $\text{NaOH}$  (Перовский, 2020), можно предположить, что описанная А.П. Хомяковым с соавторами (1992) в Хибинах тесная ассоциация натисита с паранатиситом образовалась при несколько более низкой активности  $\text{Na}$ , нежели чисто натиситовая минерализация.

## ВЫВОДЫ

Натисит – низкотемпературный тетрагональный полиморф  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5 = \text{Na}_2\text{TiO}(\text{SiO}_4)$ , ранее считавшийся минералогической редкостью, на самом деле является достаточно распространенным минералом некоторых типов поздних ультраагпаитовых образований в Ловозерском и Хибинском щелочных массивах, выступая в них важным, иногда главным концентратором титана. Содержание натисита в жильных гидротермалитах Ловозера местами достигает 20–30 об. %, а в гидротермально измененных участках пегматитов Хибин – 10 об. %, т.е. этот минерал может играть роль пороодообразующего.

Натисит имеет гидротермальное происхождение. Его можно рассматривать как типоморфный, индикаторный минерал ультраагпаитовых относительно низкотемпературных (не выше 300–350 °С) систем.

По ряду существенных генетических характеристик натиситовая минерализация в Ловозерском и Хибинском массивах отчетливо различается. В Ловозере натисит имеет первичный характер, будучи связан с жильными уссингитовыми и/или натролитовыми гидротермалитами, где он образовался как путем отложения непосредственно из раствора (в открытом пространстве трещин), так и метасоматическим путем (в околожильных ореолах гидротермально измененных пород). В “классических” ловозерских пегматитах, включая ультраагпаитовые, натисита практически нет. В Хибинах, наоборот, натиситовая минерализация приурочена только к пегматитам, где в основном имеет вторичный характер: главная масса натисита сосредоточена здесь в составе псевдоморфоз по более ранним титановым минералам. Под воздействием ультращелочных гидротермальных растворов натиситом в хибинских пегматитах интенсивно замещается целый ряд минералов титана, в первую очередь безнатриевые (ильменит и титанит: они наименее устойчивы к воздействию таких растворов), но также и  $\text{Na}$ -содержащие (энигматит, лампрофиллит, ринкит). Несмотря на то, что натисит – высоконатриевый практически бескалиевый минерал, почти все его проявления в Хибинах связаны с наиболее обогащенными калием (содержащими позднюю высококалийную минерализацию) пегматитами, по контрасту с Ловозером, где этот минерал находится в ультранатриевых гидротермалитах, резко обедненных  $\text{K}$  относительно  $\text{Na}$ .

Натисит в целом обладает устойчивым химическим составом, близким к составу конечного члена  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ . Концентрации элементов-примесей, наиболее типичными из которых являются  $\text{Nb}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Mn}$ , в нем как правило малы: в большинстве случаев содержание каждого из них не превышает 0.01 атома на вышеприведенную формулу.

Важнейшим диагностическим свойством натисита является очень яркая голубая до голубовато-белой люминесценция в коротковолновых ультрафиолетовых лучах ( $\lambda = 245$  нм). Нелюминесцирующая разновидность этого минерала тоже встречается в природе, но очень редко (впрочем, нельзя исключить, что она и более широко распространена, чем это сейчас представляется, однако пропускается из-за сложности визуальной идентификации минерала при отсутствии люминесценции). Ответственной за гашение люминесценции в натисите является, вероятно, примесь железа, а пороговая

концентрация Fe, при которой эта люминесценция гасится, лежит между 0.7 и 1.4 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Первые на природном образце (г. Расвумчорр, Хибинь) решена кристаллическая структура натисита ( $R1 = 1.97\%$ ). Как и ожидалось, этот минерал оказался аналогом ранее изучавшегося синтетического низкотемпературного тетрагонального ( $P4/nmm$ )  $\text{Na}_2\text{TiO}(\text{SiO}_4)$ . В его структуре выделяются гетерополиэдрические слои из тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и пятивершинников (тетрагональных пирамид)  $\text{TiO}_5$ , чередующиеся со слоями из октаэдров  $\text{NaO}_6$ .

ИК-спектроскопическое изучение натисита и других силикатов, содержащих титан в координации тетрагональной пирамиды, показало четкую обратную корреляцию между частотой валентных колебаний характеристической полосы в интервале 833–873  $\text{cm}^{-1}$  и длиной существенно ковалентной короткой связи Ti–O в титанильной группе TiO. Другая характеристическая спектральная полоса полиэдра  $\text{TiO}_5$ , связанная с колебаниями длинных, существенно ионных связей Ti–O, как правило, наблюдается в диапазоне 526–595  $\text{cm}^{-1}$ , но в случае ортосиликатов, в частности, натисита, может смещаться в более высокочастотную область вследствие резонанса с деформационными колебаниями тетраэдра  $\text{SiO}_4$ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 18-29-12007.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Буссен И.В., Еськова Е.М., Меньшиков Ю.П., Мерьков А.Н., Семенов Е.И., Хомяков А.П. Минералогия ультращелочных пегматитов // Проблемы геологии редких элементов. М., 1978. С. 251–271.

Егоров-Тисменко Ю.К., Симонов М.А., Белов Н.В. Уточненная кристаллическая структура синтетического титаносиликата натрия  $\text{Na}_2(\text{TiO})[\text{SiO}_4]$  // ДАН СССР. 1978. Т. 240. № 1. С. 78–80.

Меньшиков Ю.П., Пахомовский Я.А., Гойко Е.А., Буссен И.В., Мерьков А.Н. Природный тетрагональный титаносиликат натрия – натисит // ЗВМО. 1975. № 3. С. 314–317.

Никитин А.В., Илюхин В.В., Литвин Б.Н., Мельников О.К., Белов Н.В. Кристаллическая структура синтетического титаносиликата натрия  $\text{Na}_2(\text{TiO})[\text{SiO}_4]$  // ДАН СССР. 1964. Т. 157. № 6. 1355–1357.

Пеков И.В. Ловозерский массив: история исследования, пегматиты, минералы. М.: Земля, 2001. 432 с.

Пеков И.В. Генетическая минералогия и кристаллохимия редких элементов в высокощелочных постмагматических системах. Дисс. ... докт. геол.-минер. наук. М.: МГУ, 2005. 652 с.

Пеков И.В. Ультращелочные жильные гидротермалиты в породах рудоносного расслоенного комплекса Ловозерского массива, Кольский полуостров: минералогия и механизм образования // Тр. III Ферсмановской научной сессии Кольского отд.-я РМО. Апатиты, 2006. С. 132–135.

Пеков И.В., Николаев А.П. Минералы щелочных пегматитов и гидротермалитов месторождения Коашва (Хибинь, Кольский полуостров) // Минер. Альманах. 2013. Т. 18. № 2. С. 6–65.

Пеков И.В., Подлесный А.С. Минералогия Кукисвумчоррского месторождения (щелочные пегматиты и гидротермалиты). М.: Земля, 2004. 172 с.

Пеков И.В., Турчкова А.Г., Ловская Е.В., Чуканов Н.В. Цеолиты щелочных массивов. М.: Экогост, 2004. 168 с.

Перовский И.А. Титаносиликаты из лейкоксеновых руд Ярегского месторождения: получение, свойства, применение. Дисс. канд. геол.-минер. наук. Сыктывкар, 2020. 145 с.

Расцветаева Р.К., Соколова М.Н., Гусев А.И. Уточненная кристаллическая структура лампрофиллита // Минерал. журн. 1990. Т. 12. № 5. С. 25–28.

Хомяков А.П. Минералогия ультраапатитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 196 с.

Хомяков А.П., Кобяшев Ю.С. Натисит – первые находки в Хибинском массиве // Новые данные по минералогии месторождений щелочных формаций. М.: ИМГРЭ, 1979. С. 16–19.

Хомяков А.П., Полежаева Л.И., Соколова Е.В. Паранатисит  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  – новый минерал // ЗВМО. 1992. № 6. С. 133–137.

Чуканов Н.В., Расцветаева Р.К., Бритвин С.Н., Вирюс А.А., Белаковский Д.И., Пеков И.В., Аксенов С.М., Тернес Б. Шюллерит  $\text{Ba}_7\text{Na}(\text{Mn},\text{Ca})(\text{Fe}^{3+},\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{O},\text{F})_4$  – новый минерал из вулканического района Айфель, Германия // ЗРМО. 2011. Ч. 140. № 1. С. 67–75.

Чуканов Н.В., Расцветаетева Р.К., Аксёнов С.М., Бласс Г., Пеков И.В., Белаковский Д.И., Чёртнер Й., Шюллер В., Тернес Б. Эммерихит,  $\text{Ba}_2\text{Na}(\text{Na}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg})\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2\text{F}_2$  – новый минерал группы лампрофиллита из палеовулканического района Айфель, Германия // Новые данные о минералах. **2014**. Т. 49. С. 5–13.

Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. Минералы Хибинского массива. М.: Земля, **1999**. 320 с.

## Natisite, $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ , an Indicator Mineral of Hyperagpaitic Hydrothermal Assemblages in Lovozero and Khibiny Alkaline Intrusions (Kola Peninsula): Occurrence, Crystal Chemistry and Genetic Features

I. V. Pekov<sup>a, b, \*</sup>, N. V. Zubkova<sup>a</sup>, N.V. Chukanov<sup>c</sup>, V. O. Yapaskurt<sup>a</sup>,  
A. G. Turchkova<sup>a</sup>, D. A. Ksenofontov<sup>a</sup>, and D. Yu. Pushcharovskiy<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Faculty of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia

<sup>b</sup>Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia

<sup>c</sup>Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Moscow Oblast, Russia

\*e-mail: igorpekov@mail.ru

Natisite, a natural tetragonal ( $P4/nmm$ ) modification of  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5 = \text{Na}_2\text{TiO}(\text{SiO}_4)$  is a widespread, indicator mineral of relatively low-temperature (not higher than 300–350 °C) peralkaline (hyperagpaitic) hydrothermal assemblages in the Lovozero and Khibiny alkaline intrusions (Kola Peninsula, Russia). Natisite amount in the hypersodic (with  $\text{Na} \geq \text{K}$ ) hydrothermal veins in Lovozero is up to 30 vol. % and in the hydrothermally altered zones of potassium-rich in Khibiny it is up to 10 vol. %, i.e. natisite can be a rock-forming mineral, the major concentrator of Ti in the rock. In Lovozero natisite is a primary mineral directly crystallized from the hydrothermal solution, whereas in Khibiny natisite mineralization has secondary character: the major amount of natisite occurs in pseudomorphs after earlier Ti minerals, namely ilmenite, titanite, aenigmatite, lamprophyllite and rinkite. Natisite demonstrates stable chemical composition typically close to  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ . A very bright blue to bluish-white fluorescence in shortwave ultraviolet light ( $\lambda = 245$  nm) is an important diagnostic feature of natisite. The crystal structure of natisite was first solved for the natural sample (Mt. Rasvumchorr, Khibiny),  $R_1 = 1.97\%$ . The comparative study of natisite and other titanosilicates with tetragonal pyramids  $\text{TiO}_5$  showed the clear negative correlation between length of essentially covalent bond Ti–O in titanyl group and frequency of its stretching vibrations in the IR spectrum.

**Keywords:** natisite, sodium titanosilicate, crystal structure, IR spectrum, titanyl bond, hyperagpaitic pegmatites and hydrothermalites, Lovozero alkaline intrusion, Khibiny alkaline intrusion, Kola Peninsula

## REFERENCES

- Breck D.W. Zeolites Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. New York, **1974**. 771 p.
- Bussen I.V., Es'kova E.M., Men'shikov Yu.P., Mer'kov A.N., Semenov E.I., Khomyakov A.P. Mineralogy of hyperalkaline pegmatites. In: *Problems of the Geology of Rare Elements*. Moscow, **1978**. P. 251–271 (in Russian).
- Chukanov N.V. Infrared spectra of mineral species: extended library. Dordrecht: Springer, **2014**. 1716 p.
- Chukanov N.V., Chervonnyi A.D. Infrared spectroscopy of minerals and related compounds. Cham: Springer, **2016**. 1109 p.
- Chukanov N.V., Viggasina M.F. Vibrational (infrared and raman) spectra of minerals and related compounds. Dordrecht: Springer, **2020**. 1376 p.
- Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Britvin S.N., Vjrus A.A., Belakovskiy D.I., Pekov I.V., Aksenov S.M., Ternes B. Schüllerite,  $\text{Ba}_2\text{Na}(\text{Mn}, \text{Ca})(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{O}, \text{F})_4$ , a new mineral species from the Eifel volcanic district, Germany. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2011**. N 1. P. 67–75 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits. **2011**. Vol. 53. N 8. P. 767–774)



Chukanov N.V., Pekov I.V., Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M., Zadov A.E., Van K.V., Blass G., Schüller W., Ternes B. Lileyite,  $\text{Ba}_2(\text{Na}, \text{Fe}, \text{Ca})_3\text{MgTi}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2\text{F}_2$ , a new lamprophyllite-group mineral from the Eifel volcanic area, Germany. *Eur. J. Mineral.* **2012**. Vol. 24. P. 181–188.

Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M., Blass G., Pekov I.V., Belakovskiy D.I., Tschörner J., Schüller W., Ternes B. Emmerichite,  $\text{Ba}_2\text{Na}(\text{Na}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg})\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2\text{F}_2$ , a new lamprophyllite-group mineral from the Eifel paleovolcanic region, Germany. *New Data on Minerals.* **2014**. Vol. 49. P. 5–13.

Ding J., Li Y., Wu Q., Long Q., Wang Yi., Wang Yu. A novel self-activated white-light-emitting phosphor of  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  with two Ti sites of  $\text{TiO}_5$  and  $\text{TiO}_6$ . *RSC Advances.* **2016**. Vol. 6(11). P. 8605–8611.

Egorov-Tismenko Yu.K., Simonov M.A., Belov N.V. The refinement of the crystal structure of the synthetic sodium titanosilicate  $\text{Na}_2(\text{TiO})[\text{SiO}_4]$ . *Doklady USSR Acad. Sci.* **1978**. Vol. 240. N 1. P. 78–80 (in Russian).

Filina M.I., Aksenov S.M., Sorokhtina N.V., Chukanov N.V., Kononkova N.N., Belakovskiy D.I., Britvin S.N., Kogarko L.N., Chervonnyi A.D., Rastsvetaeva R.K. The new mineral fluorobarytolamprophyllite,  $(\text{Ba}, \text{Sr})_2[(\text{Na}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{Ti}, \text{Mg})\text{F}_2][\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2]$  and chemical evolution of lamprophyllite-group minerals in apagaitic syenites of the Kola Peninsula. *Miner. Petrol.* **2019**. Vol. 113. N 4. P. 533–553.

Glasser F.P., Marr J. Phase relations in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ . *J. Amer. Ceramic Soc.* **1979**. Vol. 62. N 1–2. P. 42–47.

He D., Wu T., Wang B., Yang Y., Zhao S., Wang J., Yu H. Novel  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  anode material for lithium ion batteries. *Chem. Communications.* **2019**. Vol. 55. P. 2234–2237.

Khomyakov A.P. Mineralogy of the Hyperagpaitic Alkaline Rocks. Moscow: Nauka, **1990**. 196 p. (in Russian).

Khomyakov A.P. Mineralogy of Hyperagpaitic Alkaline Rocks. Oxford: Clarendon Press, **1995**. 223 p.

Khomyakov A.P., Kobayashv Yu.S. Natisite – the first finding in the Khibiny massif. In: *New data on minerals of the deposits of alkaline formations*. Moscow: IMGRE, **1979**. P. 16–19 (in Russian).

Khomyakov A.P., Polezhaeva L.I., Sokolova E.V. Paratanisite,  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ , a new mineral. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1992**. Vol. 121. N 6. P. 133–137 (in Russian).

Men'shikov Yu.P., Pakhomovskii Ya.A., Goiko E.A., Bussen I.V., Mer'kov A.N. Natisite, a natural tetragonal titanosilicate of sodium. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1975**. Vol. 104. N 3. P. 314–317 (in Russian).

Moore P.B., Louisanathan S.J. The crystal structure of fresnoite,  $\text{Ba}_2(\text{TiO})\text{Si}_2\text{O}_7$ . *Zeit. Krist.* **1969**. Vol. 130. P. 438–448.

Nikitin A.V., Ilyukhin V.V., Litvin B.N., Melnikov O.K., Belov N.B. Crystal structure of the synthetic sodium titanosilicate  $\text{Na}_2(\text{TiO})[\text{SiO}_4]$ . *Doklady USSR Acad. Sci.* **1964**. Vol. 157. P. 1355–1357 (in Russian).

Nyman H., O'Keefe M., Bovin J.-O. Sodium titanium silicate,  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ . *Acta Cryst.* **1978**. Vol. B34. P. 905–906.

Pekov I.V. Lovozero Massif: history, pegmatites, minerals. Moscow: OP, **2000**. 480 p.

Pekov I.V. Lovozero Massif: history, pegmatites, minerals. Moscow: Zemlya, **2001**. 432 p. (in Russian).

Pekov I.V. Genetic mineralogy and crystal chemistry of rare elements in high-alkaline postmagmatic systems. D.Sc. thesis. Moscow: Moscow State University, **2005**. 652 p. (in Russian).

Pekov I.V. The Palitra pegmatite, a newly discovered hyperalkaline pegmatite in the Lovozero Massif, Kola Peninsula, Russia. *Miner. Record.* **2005**. Vol. 36. N 5. P. 397–416.

Pekov I.V. Hyperalkaline veiny hydrothermalites in the rocks of the ore-bearing layered complex of the Lovozero massif, Kola Peninsula: mineralogy and mechanism of formation. In: *Proc. of III Fersman Sci. Session of the Kola Branch of the Russian Mineralogical Society*. Apatity, **2006**. P. 132–135 (in Russian).

Pekov I.V. Specific peralkaline hydrothermal formation related to ore-bearing complex of the Lovozero massif (Kola peninsula, Russia): mineralogy, origin, behavior of rare elements. In: *Proc. of XXXV Int. Conf. "Magmatism of the Earth and related strategic metals deposits"*. Moscow: GEOKHI RAS, **2018**. P. 227–230.

Pekov I.V., Nikolaev A.P. Minerals of the pegmatites and hydrothermal assemblages of the Koashva deposit (Khibiny, Kola peninsula, Russia). *Miner. Almanac.* **2013**. Vol. 18. N 2. P. 6–65.

Pekov I.V., Podlesnyi A.S. Kukisvumchorr deposit: mineralogy of alkaline pegmatites and hydrothermalites. *Miner. Almanac.* **2004**. Vol. 7. Moscow: Mineralogical Almanac Publishing, 164 p.

Pekov I.V., Turchkova A.G., Lovskaya E.V., Chukanov N.V. Zeolites of alkaline massifs. Moscow: Ecost Association, **2004**. 168 p. (in Russian).

Perovskiy I.A. Titanosilicates from leucoxene ores of the Yaregskoe deposit: synthesis, properties and use. PhD thesis. Syktyvkar, **2020**. 145 p. (in Russian).

Rastsvetaeva R.K., Sokolova M.N., Gusev A.I. Refined crystal structure of lamprophyllite. *Miner. J.* **1990**. Vol. 12. N 5. P. 25–28 (in Russian).

Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlisPro Software System, v. 1.171.39.46, Rigaku Corporation, Oxford, UK. **2018**.

Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* **2015**. Vol. C71. P. 3–8.

*Sokolova E., Cámara F.* From structure topology to chemical composition. III. Titanium silicates: The crystal chemistry of barytolamprophyllite. *Canad. Miner.* **2008**. Vol. 46. P. 403–412.

*Sokolova E., Hawthorne F.C.* Reconsideration of the crystal structure of paranatisite and the crystal chemistry of  $[^{61}M_2^{141}T_2O_{12}]$  sheets. *Canad. Miner.* **2002**. Vol. 40. P. 947–960.

*Sokolova E., Hawthorne F.C., Abdu Y.* From structure topology to chemical composition. XV. Titanium silicates: revision of the crystal structure and chemical formula of schüllerite,  $Na_2Ba_2Mg_2Ti_2(Si_2O_7)_2O_2F_2$ , from the Eifel volcanic region, Germany. *Canad. Miner.* **2013**. Vol. 51. P. 715–725.

*Taylor M., Brown G.E.* High-temperature structural study of the  $P2_1/a \leftrightarrow A2/a$  phase transition in synthetic titanite,  $CaTiSiO_5$ . *Amer. Miner.* **1976**. Vol. 61. P. 435–447.

*Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Men'shikov Yu.P.* Minerals of the Khibiny Massif. Moscow: Zemlya, **1999**. 320 p. (in Russian).

*Ziadi A., Hillebrecht H., Thiele G., Elouadi B.* Crystal structure of orthorhombic LT- $Na_2TiSiO_5$  and its relation to the tetragonal HT-form. *J. Solid State Chem.* **1996**. Vol. 109. P. 112–115.