
**МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ**

**НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО МИНЕРАЛОГИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ ГРУППЫ
ЛОВОЗЕРИТА: НЕОБЫЧНЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ
КАЗАКОВИТА И ЛИТВИНСКИТА**

© 2021 г. Н. В. Зубкова^{1, *}, д. чл. И. В. Пеков^{1, 2}, д. чл. Н. В. Чуканов³, В. Г. Гришин⁴,
Н. Н. Кошлякова¹, В. О. Япаскурт¹, Д. А. Ксенофонов¹,
А. Г. Турчкова¹, д. чл. Д. Ю. Пушаровский¹

¹Московский государственный университет, Геологический факультет,
Воробьевы горы, Москва, 119991 Россия

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

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

⁴Мурманская обл., п. Ревда, Россия

*e-mail: n.v.zubkova@gmail.com

Поступила в редакцию 06.04.2021 г.

После доработки 26.04.2021 г.

Принята к публикации 22.06.2021 г.

Методами электронно-зондового микроанализа, рентгеноструктурного анализа монокристаллов и ИК-спектроскопии изучены необычные химико-структурные разновидности двух минералов группы ловозерита из Ловозерского щелочного массива (Кольский п-ов). Обогащенная одновременно Zr и Fe разновидность казаковита состава $\text{Na}_{6.20}\text{U}_{0.01}(\text{H}_2\text{O})_{0.25}(\text{Mn}_{0.72}\text{Ca}_{0.10})_{\Sigma 0.82}(\text{Ti}_{0.61}\text{Zr}_{0.18}\text{Fe}_{0.18}^{3+})_{\Sigma 0.97}\text{Si}_6\text{O}_{17.83}(\text{OH})_{0.17}$ происходит из пегматита Палитра на г. Кедыкверпах. Минерал тригональный, $R\text{-}3m$, $a = 10.2622(5)$, $c = 13.0884(7)$ Å, $V = 1193.71(13)$ Å³; $R_{hkl} = 0.0383$. Разновидность тригонального литвинскита с г. Аллуйв характеризуется минимальным среди известных образцов минералов группы ловозерита суммарным содержанием крупных катионов (Na, Ca, Mn) и ранее не отмечавшейся для этого минерального вида пространственной группой $R\bar{3}m$. Ее состав $\text{Na}_{2.05}(\text{H}_2\text{O})_{0.64}(\text{Mn}_{0.13}\text{Ca}_{0.02})_{\Sigma 0.15}(\text{Zr}_{0.93}\text{Ti}_{0.06}\text{Fe}_{0.02}^{3+})_{\Sigma 1.01}\text{Si}_6\text{O}_{12.36}(\text{OH})_{5.64}$, а параметры элементарной ячейки таковы: $a = 10.1880(10)$, $c = 13.1209(16)$ Å, $V = 1179.4(3)$ Å³; $R_{hkl} = 0.0665$. Впервые для минералов группы ловозерита зафиксировано присутствие оксония H_3O^+ . Обсуждается возможность возникновения капустинита и литвинскита в результате изменения таунэндита – путем поэтапного декатионирования, сопровождающегося заменой соответствующей части O^{2-} на OH^- .

Ключевые слова: группа ловозерита, казаковит, литвинскит, кристаллическая структура, цеолитоподобный силикат с гетерополиэдрическим каркасом, микропористый материал, ультраагпаитовый пегматит, Ловозерский щелочной массив, Кольский полуостров

DOI: 10.31857/S0869605521040109

ВВЕДЕНИЕ

История исследования минералов группы ловозерита насчитывает более семьдесят лет. Она берет начало с открытия в 1930-х гг. в Ловозерском щелочном массиве на Кольском полуострове нового цирконосиликата, названного ловозеритом (Герасимовский, 1940). Полученный за этот период большой объем минералогической и кристаллохимической информации по ловозериту и родственному ему природным и синтетическим соединениям показал не только их уникальность в структурном отношении, но и специфичность целого ряда кристаллохимических характеристик и связанных с ними свойств. И сегодня интерес к ловозеритоподобным соединениям не ослабевает, они остаются перспективным объектом разносторонних исследований, в том числе материаловедческих, в ключе возможного практического использования этих силикатов в качестве микропористых кристаллических материалов, обладающих ионообменными и ионопроводящими свойствами.

Общая кристаллохимическая формула минералов группы ловозерита – $A_3B_3C_2\{MSi_6O_{12}[O_6 - x(OH)_x]\}$, где видообразующие компоненты следующие: $M = Zr, Ti, Fe^{3+}$; $C = Ca, Mn, Na, \square$; $A, B = Na, \square$; $0 \leq x \leq 6$ (Черницова и др., 1975; Pekov et al., 2009).

Группа ловозерита объединяет одиннадцать минералов, в основе кристаллических структур которых лежит гетерополиэдрический каркас, образованный “креслообразными” шестичленными кольцами из кремнекислородных тетраэдров и изолированными друг от друга октаэдрами M . Это разорванный каркас: из четырех кислородных вершин каждого тетраэдра две поделены между соседними тетраэдрами, третья образует мостик $Si-O-M$, а четвертая остается свободной (рис. 1); в русскоязычной литературе, посвященной группе ловозерита, для ее определения принят термин “висячая”. Именно эти позиции O в “висячих” вершинах тетраэдров в первую очередь и подвергаются протонированию с образованием силанольных групп $Si-OH$. С M -октаэдрами по граням сочленяются более крупные C -октаэдры (рис. 2), которые обычно не рассматриваются как часть каркаса. В полостях (каналах) $M-Si-O$ каркаса реализуются позиции крупных катионов: A и B (рис. 1); только этими катионами и координируются “висячие” вершины Si -тетраэдров. Особенности строения и кристаллохимия различных минералов группы ловозерита охарактеризованы в целом ряде публикаций, в т.ч. в обобщающих работах (Черницова и др., 1975; Тамазян, Малиновский, 1990; Malinovskii et al., 1993; Pekov et al., 2009). В частности, показано, что в ловозеритоподобных структурах в четырех типах катионных позиций (не считая тетраэдрических) могут располагаться максимум девять катионов металлов ($A_3B_3C_2M$), и предложены модели, описывающие возможные варианты заполнения этих позиций и обусловленные этим структурные вариации.

Различные вариации в составе компонентов (включая вакансии) в позициях M , C и $(A + B)$, сопровождающиеся компенсационным изоморфизмом $O^{2-} \leftrightarrow OH^-$, и связанные с этим изменения в структуре обуславливают разнообразие минеральных видов и разновидностей в группе ловозерита. В 2009 г. была опубликована принятая Международной минералогической ассоциацией номенклатура этой группы. В соответствии с тремя структурными типами, известными у ловозеритоподобных минералов, внутри группы были выделены подгруппы цирсиналита-ловозерита (в нее вошли казаковит, капустинит, комбеит, литвинскит, ловозерит, тисиналит и цирсиналит), коашвита (единственный представитель – коашвит) и имандрита (единственный представитель – имандрит) (Pekov et al., 2009). Позже подгруппа цирсиналита-ловозерита пополнилась еще двумя минеральными видами – таунэндитом (Grey et al., 2010) и золотаревином (Mikhailova et al., 2021).

Для “бездефектных” ловозеритоподобных фаз, у которых полностью заняты все позиции M , C и $(A + B)$, и при этом в M -октаэдре располагается четырехвалентный катион, возможно присутствие в позициях A , B и C только одновалентных катионов:

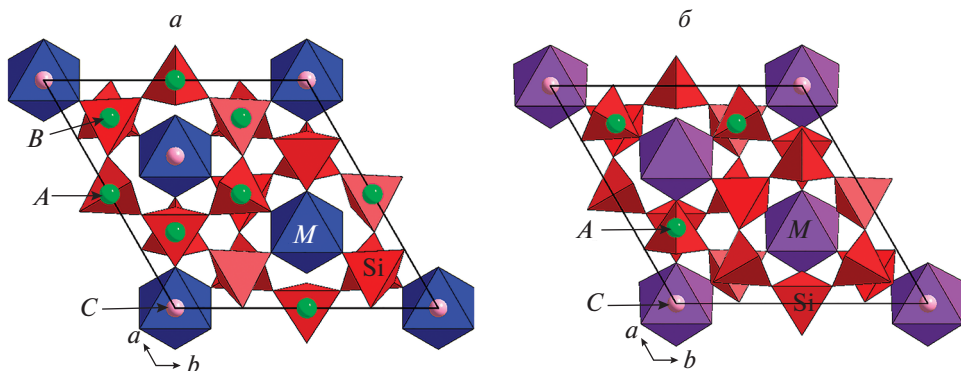


Рис. 1. Кристаллические структуры изученных в настоящей работе разновидностей казаковита (*a*) и литвинскита (*б*) в проекции вдоль оси *c*. Показаны элементарные ячейки.

Fig. 1. Crystal structures of kazakovite (*a*) and litvinskite (*b*) (the varieties studied in the present work) projected along the *c* axis. The unit cells are outlined.

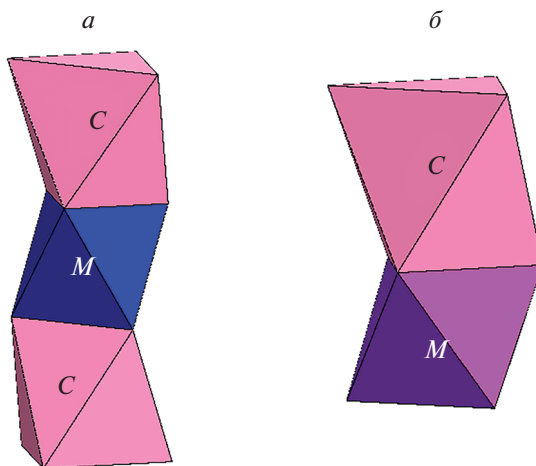


Рис. 2. Кластер из трех октаэдров MC_2 в структуре казаковита (*a*) и кластер из двух октаэдров MC в структуре литвинскита (*б*).

Fig. 2. Cluster MC_2 consisting of three octahedra in the structure of kazakovite (*a*) and the cluster MC consisting of two octahedra in the structure of litvinskite (*b*).

$A_3^+ B_3^+ C_2^- \{M^{4+} [Si_6O_{18}]\}$. Таковы таунэндит $Na_8ZrSi_6O_{18}$ (Grey et al., 2010) и синтетическое соединение $Na_8SnSi_6O_{18}$ (Заякина и др., 1980; Сафронов и др., 1980). Однако в природе наиболее распространены и разнообразны в различной мере “дефектные”, т.е. имеющие вакансии в позициях *A*, *B*, а иногда и *C*, минералы группы ловозерита. Суммарная степень их *ABC*-вакансионности по катионам может быть различной: в имандрите — минерале с идеализированной формулой $Na_6Ca_{1.5}Fe^{3+}Si_6O_{18}$ — она составляет 0.5 атома на формулу (а.ф.) из 8, в цирсиалите $Na_6CaZrSi_6O_{18}$, казаковите $Na_6MnTiSi_6O_{18}$ и

каошвите $\text{Na}_6\text{CaTiSi}_6\text{O}_{18} - 1$ а.ф., в капустините $\text{Na}_{5.5}\text{Mn}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ достигает 2.5 а.ф., в золотаревите $\text{Na}_5\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ составляет 3 а.ф., в тисиналите $\text{Na}_3\text{MnTiSi}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3 - 4$ а.ф., в ловозерите $\text{Na}_2\text{CaZrSi}_6\text{O}_{14}(\text{OH})_4 \cdot 0-1\text{H}_2\text{O} - 5$ а.ф., а в литвинските $\text{Na}_2(\square, \text{Na}, \text{Mn})\text{ZrSi}_6\text{O}_{13}(\text{OH})_5$ доходит до 5.8 а.ф. (Воронков и др., 1979; Пудовкина и др., 1980; Черницова и др., 1980а, 1980б; Ямнова и др., 2001а, 2001б, 2003, 2004; Mikhailova et al., 2021; настоящая работа). В составе недоизученного минерала, подобного литвинскому, но характеризующегося преобладанием в позиции *C* натрия, который имеет кристаллохимическую формулу $A^{+B}(\text{Na}_{1.4}\text{K}_{0.3}\square_{4.3})^C[(\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\square_{0.3})\square]^M\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{12.6}(\text{OH})_{5.4}]$ (Ямнова и др., 2015), общий дефицит *ABC*-катионов составляет 5.6 а.ф.

Долгое время считалось, что минералы группы ловозерита характеризуются заполнением позиции *C* на величину, близкую к 1 а.ф., однако открытие литвинскита, а затем капустинита, в которых эта позиция оказалась преимущественно вакантна, заставило пересмотреть ряд особенностей кристаллохимии данной группы, в т.ч. отказаться от представлений о невозможности существования высоконатриевых *OH*-содержащих фаз (Пеков и др., 2000, 2003). Изменение симметрии в связи с вариациями состава минералов группы ловозерита и вопросы выделения характеризующихся различной симметрией (на уровне пространственной группы, а иногда и сингонии) разновидностей у ряда минеральных видов в этой группе рассмотрены в работах (Золотарев, 2007; Zolotarev et al., 2008; Pekov et al., 2009).

Все минералы группы ловозерита — эндемики массивов высокощелочных пород. За исключением комбеита, хорошо изученные находки которого связаны с щелочными вулканидами, представители этой группы приурочены к ультраагпаитовым образованиям (в т.ч. в последствии подвергшимся гидротермальному или гипергенному изменению), входящим в состав существенно агпаитовых интрузивных комплексов. Наибольшее разнообразие и сколь-либо значительные проявления этих минералов известны в Ловозерском и Хибинском массивах на Кольском полуострове (Капустин и др., 1973; Хомяков, 1990; Пеков, 2005). Отметим, что во многом именно по этой причине подавляющее большинство работ по минералам группы ловозерита, включая все основополагающие, выполнено российскими исследователями. Встречены представители этой группы и в некоторых ультраагпаитовых породах щелочных массивов Илимаусак (Ю. Гренландия) (Grey et al., 2010) и Сент-Илер (Квебек, Канада) (Horváth et al., 2019). Члены группы ловозерита являют собой прекрасный пример силикатов, которые могут кристаллизоваться из расплава или раствора только в высокотемпературных ультранатриевых обстановках, т.к. их гетерополиэдрический каркас способен образовываться лишь при условии полной насыщенности цеолитных полостей (в которых находятся позиции *A* и *B*) катионами Na^+ (Пеков, 2005). За это же говорят и данные по синтетическим соединениям со структурами ловозеритового типа (Заякина и др., 1980; Сафронов и др., 1980; Илюшин и др., 1983 и ссылки в этих работах).

В то же время, минералы группы ловозерита легко “приспосабливаются” к понижающимся щелочности и температуре, сравнительно “безболезненно” теряя в гидротермальных или гипергенных условиях часть *Na*, что сопровождается некоторыми изменениями в конфигурации *M-Si-O*-каркаса, протонированием “висячих” вершин *Si*-тетраэдров, а иногда и гидратацией — вхождением молекул H_2O в цеолитные каналы. Хорошо известно, что безводные высоконатриевые члены группы ловозерита — цирсианит и казаковит — не только в гидротермальных условиях, но и просто на воздухе нестабильны и быстро гидролизуются с образованием гомоосевых псевдоморфоз ловозерита и тисиналита соответственно. Этот процесс в атмосфере повышенной влажности может пройти до конца за несколько недель (Хомяков и др., 1978). Разложение таунэндита в атмосферных условиях протекает еще быстрее (Grey et al., 2010). Присутствие у *Si*-тетраэдров “висячих” вершин облегчает изменение геометрии кремнекис-

лородного кольца с взаимным разворотом тетраэдров в нем, что позволяет минералам данной группы трансформироваться друг в друга без разрушения каркаса при потере даже очень значительной части *A*- и *B*-катионов (Na^+). Механизмы этого процесса характеризуются очень четкими закономерностями: вынос Na осуществляется лишь из определенных позиций, причем наблюдается скачкообразный переход от высоконариевых членов группы к высокогидроксильным (Пеков и др., 2003; Пеков, 2005).

В целом, состав анионов, занимающих “висячие” вершины Si-тетраэдров – важнейший параметр в кристаллохимии группы ловозерита. Структура, где они представлены только O^{2-} , оказывается неустойчивой из-за сильного нарушения на них локального баланса валентностей. Этот избыток отрицательного заряда может быть скомпенсирован присоединением H^+ , т.е. образованием силанольных групп Si–OH, что и стабилизирует структуру. Именно отсутствием OH-групп в цирсиналите и казаковите объясняется неустойчивость этих минералов в присутствии воды и, соответственно, явление очень быстрого их гидролиза в атмосферных условиях (Черницова и др., 1975; Хомяков и др., 1978; Пятенко и др., 1999) с выделением “избыточного” натрия (в результате чего появляются выцветы содовых минералов, в т.ч. на поверхности штурфов, хранящихся в коллекциях) согласно схемам: $\text{Na}^+ + \text{O}^{2-} \rightarrow \square + (\text{OH})^-$ и/или $\text{Na}^+ + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + (\text{OH})^-$. Иными словами, нестабильность цирсиналита и казаковита имеет сугубо кристаллохимическую причину: избыток отрицательного заряда на немостиковых кислородных вершинах разорванного каркаса. Гранное сочленение *M*- и *C*-октаэдров дополнительно дестабилизирует структуры ловозеритоподобных фаз: здесь влияет отталкивание “катион–катион” из-за слишком короткого расстояния между позициями *M* и *C* (Пятенко и др., 1999). Таким образом, “виновато” в нестабильности этих минералов не сверхвысокое количество Na, как может показаться на первый взгляд: в состав намного более устойчивого капустинита этот элемент входит практически в таком же количестве. Н.М. Черницова с соавторами (1975), основываясь на расчете локального баланса валентностей, показали, что минимальное количество протонов, необходимое для стабилизации структуры, должно равняться двум на формулу. Именно такое их количество присутствует в капустините, где компенсация возникающего при замещении $\text{O}^{2-} \rightarrow (\text{OH})^-$ избытка положительного заряда происходит в основном не за счет уменьшения количества Na в позициях *A* и *B*, как в ловозерите и тисиналите, а в первую очередь путем увеличения степени вакансионности *C*-позиций (Пеков и др., 2003).

Таким образом, движение катионов Na^+ по каналам в ловозеритоподобных соединениях осуществляется очень легко, а *M*–Si–O-каркас остается устойчивым в широком диапазоне условий, лишь несколько изменяя свои геометрические параметры. Именно это делает соединения с ловозеритоподобными структурами перспективными микропористыми материалами. Их способность к обмену Na в водных растворах на K, Rb, Cs, Sr, Ba, Pb установлена экспериментально (Turchkova et al., 2013). Помимо того, члены группы ловозерита обладают ионной проводимостью, а их синтетические аналоги с высокой степенью замещения O на OH могут представлять интерес и как потенциальные протонные проводники (Илюшин, Демьянец, 1986).

Настоящая статья посвящена развитию представлений об изоморфизме, формах вхождения водорода и посткристаллизационных трансформациях минералов группы ловозерита на основе новых данных о ранее не описывавшихся химико-структурных разновидностях двух представителей этой группы, происходящих из Ловозерского массива. Это (1) необычно обогащенная одновременно Zr и Fe разновидность казаковита и (2) разновидность тригонального литвинскита, характеризующаяся ацентричной пространственной группой *R3m* и самым низким суммарным содержанием крупных катионов – Na, Mn и Ca (при том, что и по суммарному содержанию двухвалентных катионов – Mn и Ca – он тоже самый дефицитный).

ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ

В ходе этой работы детально изучены два образца минералов группы ловозерита из не затронутых выветриванием ультрааппаитовых пород, вскрытых глубокими шахтными выработками в северо-западной части Ловозерского щелочного массива.

Образец **казаковита** (№ Кдк-1412ti) происходит из пегматитового тела Палитра, расположенного на горе Кедыкверпахк. Оно было обнаружено в 2002 г. при проходке восстающего на участке Кедыкверпахк подземного рудника Карнасурт и детально изучалось минералогически как один из наиболее ярких представителей свежих сильно дифференцированных пегматитов гипернатриевого типа. Палитра подробно охарактеризована в работе (Реков, 2005); именно из этого пегматита впервые описан капустинит (Пеков и др., 2003). Казаковит – обычный минерал в ядре Палитры. Его хорошо ограненные желтые до коричневых, часто горчичного цвета кристаллы размером до 1 см, образованные гранями ромбоэдров (рис. 3) и иногда осложненные гранями базопинакоида, заключены в натросилит и виллиомит и тесно ассоциируют с уссингитом, анальцимом, ломоносовитом, вуоннемитом, серандитом, фосинаитом-(Ce), калийарфведсонитом. В ядрах крупных индивидов казаковита часто находятся темно-вишневые зерна капустинита, на которые казаковит нарастает эпитактически. По химическому составу периферические зоны кристаллов казаковита, как правило, заметно ближе к идеальной формуле $\text{Na}_6\text{MnTiSi}_6\text{O}_{18}$ (в частности, атомное отношение $\text{Ti} : \text{Zr}$ в них обычно составляет 7–10; Пеков, 2005), чем ядро, которое более обогащено цирконием. Интересны по составу промежуточные зоны некоторых кристаллов, которые одновременно содержат значительные количества примесных Zr и Fe. Именно такая разновидность казаковита исследована нами в настоящей работе. Материал был отобран из желтой зоны толщиной около 1 мм, которая находится между капустинитовым ядром концентрически-зонального сростка и его коричневато-желтой внешней частью, сложенной казаковитом с небольшими концентрациями примесей.

Изученный в настоящей работе образец **литвинскита** (№ У-6203) найден в отвалах рудника Умбозеро на горе Аллуайв. Этот минерал образует светло-розовые полупрозрачные, а участками прозрачные обособления неправильной формы, достигающие 8 мм в поперечнике. Они заполняют каверны в пегматоидной породе, сложенной бесцветным калиевым полевым шпатом, зеленоватыми содалитом и нефелином, сиреневым канкрисилитом и черным эгирином. В небольших количествах в этой породе находятся коричневый лоренценит, желтый лампрофиллит, снежно-белый кельдышит (псевдоморфоза по паракельдышиту) и желтовато-зеленоватый сфалерит-клейофан.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Определение химического состава минералов выполнено методом электронно-зондового микроанализа в Лаборатории локальных методов исследования вещества Геологического факультета МГУ на электронном микроскопе Jeol JSM-6480LV, оснащенный волновым спектрометром. Анализ выполнялся при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока зонда 10 нА; зонд был расфокусирован до площадки 5×5 мкм для того, чтобы меньше повреждать неустойчивые под электронным пучком образцы. Использовались следующие стандарты: Na, Al – жадеит, Ca – CaSiO_3 , Mn – MnTiO_3 , Fe – FeS_2 , Si – оливин, Ti – TiO_2 , Zr – Zr, U – UO_2 . Эмпирические формулы изученных минералов рассчитаны на 6 атомов (Si + Al); примесное железо при расчете принято трехвалентным, как это известно для большинства минералов группы ловозерита (Хомяков, 1990; Реков et al., 2009). Содержание H_2O прямым методом не определялось по причине малого количества вещества. Отношение O : OH в формулах рассчитано по балансу зарядов, и соответственно этому вычислено содержание H_2O в мас. %, приходящееся на OH-группы, а оставшаяся после этого величина дефицита суммы



Рис. 3. Сросток (13 × 10 мм) ромбоэдрических кристаллов казаковита горчичного цвета на черном ломоносовите. Пегматит Палитра, г. Кедыкверпахк, Ловозерский массив, Кольский полуостров. Фото: В.Г. Гришин.

Fig. 3. Cluster (13 × 10 mm) of mustard-coloured rhombohedral crystals of kazakovite on black lomonosovite. Palitra pegmatite, Mt. Kedykverpakhk, Lovozero complex, Kola Peninsula, Russia. Photograph: V.G. Grishin.

анализов формально приписана, в соответствии с данными ИК-спектроскопии (см. ниже), оксонию H_3O^+ в образце Кдк-1412ti (казаковит) и молекулярной воде H_2O^0 в образце У-6203 (литвинскит).

Химический состав изученных в настоящей работе образцов приведен в табл. 1. Оба минерала характеризуются выдержанной стехиометрией в части компонентов, образующих каркас: атомное отношение $\text{Si} : (\text{M} = \text{Zr} + \text{Ti} + \text{Fe})$ весьма близко к 6.0. В образце литвинскита резко преобладающим *M*-катионом выступает Zr, тогда как у данной разновидности казаковита доля видообразующего компонента – Ti – среди *M*-катионов лишь ненамного превышает 60 ат. %, а остальное приходится на Zr и Fe, содержащиеся в равных количествах. В составе наиболее типичных *C*-катионов (Ca и Mn) в обоих образцах резко преобладает Mn, но общее количество этих компонентов различается более чем в пять раз: изученный нами казаковит характеризуется типичным для этого минерала их содержанием – 0.8 атома на формулу (ниже – а.ф.), а в литвинските суммарное количество Mn и Ca необычно мало – 0.15 а.ф. Количество Na в составе данной разновидности казаковита (6.2 а.ф.) несколько превышает обычное для этого минерала, ну а литвинскит имеет вполне типичное содержание Na – 2.05 а.ф. В составе казаковита зафиксирована небольшая примесь U, что уже отмечалось для минералов группы ловозерита (Пеков, 2005).

Таким образом, изученный нами казаковита имеет состав $\text{Na}_{6.20}\text{U}_{0.01}(\text{H}_2\text{O})_{0.25}(\text{Mn}_{0.72}\text{Ca}_{0.10})_{\Sigma 0.82}(\text{Ti}_{0.61}\text{Zr}_{0.18}\text{Fe}_{0.18}^{3+})_{\Sigma 0.97}\text{Si}_6\text{O}_{17.83}(\text{OH})_{0.17}$, а литвинскит – $\text{Na}_{2.05}(\text{H}_2\text{O})_{0.64}(\text{Mn}_{0.13}\text{Ca}_{0.02})_{\Sigma 0.15}(\text{Zr}_{0.93}\text{Ti}_{0.06}\text{Fe}_{0.02}^{3+})_{\Sigma 1.01}\text{Si}_6\text{O}_{12.36}(\text{OH})_{5.64}$.

Таблица 1. Химический состав (мас. %) казаковита и литвинскита
Table 1. Chemical composition (wt %) of kazakovite and litvinskite

Минерал	Казаковит	Литвинскит
№ обр.	Кдк-1412ti	У-6203
Na ₂ O	27.23	10.29
CaO	0.76	0.14
MnO	7.22	1.44
Al ₂ O ₃	0.00	0.09
Fe ₂ O ₃	2.07	0.27
SiO ₂	51.07	58.38
TiO ₂	6.96	0.72
ZrO ₂	3.12	18.57
UO ₂	0.39	0.00
(H ₂ O _{выч.})	(1.18)	(10.10)
Сумма	100	100
Формульные коэффициенты (Si + Al = 6)		
Na	6.20	2.05
U	0.01	—
Ca	0.10	0.02
Mn	0.72	0.13
Fe ³⁺	0.18	0.02
Ti	0.61	0.06
Zr	0.18	0.93
Al	—	0.01
Si	6.00	5.99
Ca + Mn	0.82	0.15
Zr + Ti + Fe	0.97	1.01
O	17.83	12.36
ОН	0.17	5.64
H ₂ O ⁰		0.64
H ₃ O ⁺	0.25	

РЕНТГЕНОВСКИЕ ДАННЫЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Рентгеновское исследование монокристаллов казаковита и литвинскита выполнено при комнатной температуре на дифрактометре XCaliburS CCD на MoK α -излучении ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) для полной сферы обратного пространства. Обработка эксперимента проводилась с использованием программы CrysAlisPro, v. 1.171.39.46 (Rigaku OD, 2018). Кристаллические структуры определены прямыми методами и уточнены с использованием комплекса программ SHELX (Sheldrick, 2015). Кристаллографические характеристики, данные монокристалльных экспериментов и параметры уточнения структур изученных минералов приведены в табл. 2, координаты атомов и параметры атомных смещений в табл. 3 и 4, межатомные расстояния в табл. 5.

Оба минерала тригональные. Изученная разновидность казаковита (Кдк-1412ti) характеризуется пространственной группой (пр. гр.) $R-3m$; финальный R_{hkl} составил 0.0383 для 370 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$. Структура обедненной двухвалентными катионами разновидности литвинскита (У-6203) решена в рамках пространственной группы $R3m$; финальный R_{hkl} составил 0.0665 для 752 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$. Статистические критерии для определения центросимметричной или ацентричной пространственной группы ($\langle |E|^2 - 1 \rangle$ и $\langle |E| \rangle$) 0.866 и 0.716 соответственно указывали на ацентричную пространственную группу. Уточнение структуры этого литвинскита показало наличие микродвойникования с центром инверсии в качестве двойникового элемента [мероздрическое двойникование Класа I по классификации М. Несполо и Дж. Феррариса (Nespolo, Ferraris, 2000)]; соотношение компонент 0.56 : 0.44. Распределение по позициям внекаркасных катионов и катионов, заполняющих октаэдры, определено на основе уточнения электронного содержания позиций, анализа межатомных расстояний в полиэдрах и данных химического состава изученных минералов.

В основе структур обоих изученных минералов (рис. 1) лежит характерный для лозеритоподобных силикатов гетерополиэдрический каркас, построенный из изолированных друг от друга октаэдров MO_6 и шестичленных колец кремнекислородных тетраэдров. Содержимое M -позиции в этих минералах различается: в казаковите в ней преобладает Ti при существенном количестве примесей Fe и Zr, в то время как в литвинските эта позиция занята атомами Zr с очень небольшими примесями Ti и Fe. Уточнение электронного содержания (e_{ref}) M -позиций в казаковите проводилось для пары Ti vs Zr, а в литвинските – с использованием кривой рассеяния Zr. Для казаковита величина e_{ref} составила 26.32, что с учетом данных химического состава позволило предположить такую заселенность позиции M : $Ti_{0.62}Fe_{0.20}Zr_{0.18}$ ($e_{calc} = 26.04$). Для литвинскита $e_{ref} = 38.48$, а $M = Zr_{0.92}Ti_{0.06}Fe_{0.02}$ ($e_{calc} = 38.64$). Заполнение C -октаэдров в структурах двух изученных минералов существенно различается. Для казаковита содержание C -позиции уточнено с использованием кривой рассеяния Mn ($e_{ref} = 13.45$), что с учетом данных химического анализа позволило предположить следующее заполнение позиции C : $Mn_{0.38}Na_{0.23}Ca_{0.045}$. Суммарное заполнение этой позиции превышает 50%, что, по данным работы (Pekov et al., 2009), возможно только в случае замены части четырехвалентных катионов в M -октаэдре на трехвалентные или присутствия Na^+ в позиции C . В нашем образце казаковита в позицию M входит 20% Fe^{3+} , а в позицию C – 23% Na^+ . Таким образом, в структуре этой разновидности казаковита присутствует кластер MC_2 , состоящий из трех октаэдров, объединенных по общим граням в последовательности $C-M-C$ (Рис. 2а). В изученной нами разновидности литвинскита с ацентричной пространственной группой $R3m$ октаэдрический кластер может быть обозначен MC : он состоит только из двух октаэдров – одного C - и одного M -центрированного (Рис. 2б), причем C -позиция заполнена катионами Mn лишь на 14% (незначительная примесь Ca при уточнении не учитывалась). Позиции A в обоих минералах Na-доминантные. Уточнение структуры показало небольшое “утяжеление” A -позиции в казаковите, что, по-видимому, связано с вхождением примеси U (табл. 1; в процессе уточнения эта малая примесь не учитывалась). В литвинските катионы Na заполняют A -позицию на 68%. Существенное различие между нашими образцами выявлено в заполнении позиций B : в казаковите эта позиция на 84% заполнена катионами Na, в то время как в литвинските B -позиция полностью вакантна. Таким образом, структурные формулы изученных нами образцов могут быть записаны следующим образом: казаковит –

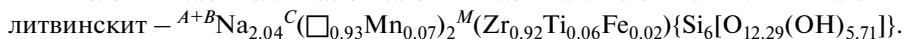
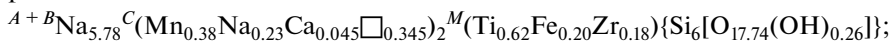


Таблица 2. Кристаллографические характеристики, данные монокристалльных экспериментов и параметры уточнения структур казаковита и литвинскита
Table 2. Crystal data, data collection information and refinement details for the crystal structures of kazakovite and litvinskite

Образец	Казаковит (обр. Кдк-1412ti)	Литвинскит (обр. У-6203)
Формула (по результатам уточнения структуры)	$\text{Na}_{5.78}(\text{Mn}_{0.76}\text{Na}_{0.46}\text{Ca}_{0.09})(\text{Ti}_{0.62}\text{Fe}_{0.20}\text{Zr}_{0.18})\text{Si}_6[\text{O}_{17.74}(\text{OH})_{0.26}]$	$\text{Na}_{2.04}\text{Mn}_{0.14}(\text{Zr}_{0.92}\text{Ti}_{0.06}\text{Fe}_{0.02})\text{Si}_6[\text{O}_{12.29}(\text{OH})_{5.71}]$
Сингония, пр. группа, Z	Тригональная, R-3m, 3	Тригональная, R3m, 3
Параметры ячейки, Å	$a = 10.2622(5), c = 13.0884(7)$	$a = 10.1880(10), c = 13.1209(16)$
$V, \text{Å}^3$	1193.71(13)	1179.4(3)
Расчетная плотность, г/см ³	2.919	2.530
Температура, К	293(2)	
Размеры кристалла, мм	$0.30 \times 0.36 \times 0.57$	$0.14 \times 0.19 \times 0.22$
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1.934	1.414
Дифрактометр	Xcalibur S CCD	
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	MoK α ; 0.71073	
F_{000}	1026	878
$\theta_{\text{мин/макс}}, ^\circ$	2.770/28.278	2.782/28.273
Интервалы сканирования	$-13 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 13, -17 \leq l \leq 17$	$-13 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 13, -17 \leq l \leq 17$
Рефлексы измеренные/независимые	6134/387 ($R_{\text{int}} = 0.0412$)	6597/763 ($R_{\text{int}} = 0.0438$)
Независимые рефлексы $I > 2\sigma(I)$	370	752
Метод уточнения	МНК по F^2	
Уточняемые параметры	41	62
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0611P)^2 + 5.4395P]$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0065P)^2 + 47.2042P]$
S	1.170	1.139
R1 [$I > 2\sigma(I)$], wR2 [all data]	0.0383, 0.1124	0.0678, 0.1387
$\Delta\rho_{\text{макс/мин}}, \text{e}/\text{Å}^3$	1.056/-0.510	0.822/-1.049

Таблица 3. Координаты атомов, эквивалентные параметры атомных смещений (U_{eq} , \AA^2), заселенности позиций (s.o.f.), позиции Уайкова и параметры анизотропных смещений атомов (U_{ij} , \AA^2) в структуре казаковита (обр. Кдк-1412т)
Table 3. Coordinates and equivalent displacement parameters (U_{eq} , in \AA^2) of atoms, site occupancy factors (s.o.f.), Wyckoff positions and anisotropic atomic displacements (U_{ij} , \AA^2) in the structure of kazakovite (sample Kdk-1412t)

Позиция	x	y	z	U_{eq}	s.o.f.	Позиция Уайкова	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
<i>A</i>	0.5	0.0	0.0	0.0347(9)	Na _{1,090(13)} *	9e	0.0300(11)	0.0501(17)	0.0308(13)	-0.0185(10)	-0.0093(5)	0.0250(8)
<i>B</i>	0.5	0.0	0.5	0.0343(12)	Na _{0,838(13)}	9d	0.0323(15)	0.048(2)	0.0279(17)	0.0078(12)	0.0039(6)	0.0240(10)
<i>C</i>	0.0	0.0	0.25415(17)	0.0286(8)	Mn _{0,538(6)} **	6c	0.0272(9)	0.0272(9)	0.0316(12)	0.000	0.000	0.0136(4)
<i>M</i>	0.0	0.0	0.5	0.0183(5)	Ti _{0,759(12)} Zr _{0,241(12)} **	3b	0.0190(6)	0.0190(6)	0.0168(7)	0.000	0.000	0.0095(3)
Si	0.15187(6)	0.30374(13)	0.06802(8)	0.0202(4)	Si _{1,00}	18h	0.0190(5)	0.0206(6)	0.0214(6)	-0.0012(4)	-0.00062(19)	0.0103(3)
O1	0.24303(17)	0.75697(17)	0.0696(3)	0.0381(8)	O _{1,00}	18h	0.0336(13)	0.0336(13)	0.055(2)	0.0011(7)	-0.0011(7)	0.0228(14)
O2	0.1118(2)	0.8882(2)	0.1747(2)	0.0415(9)	O _{1,00}	18h	0.0589(18)	0.0589(18)	0.0227(14)	-0.0015(6)	0.0015(6)	0.0413(19)
O3	0.2569(3)	0.0	0.0	0.0391(8)	O _{1,00}	18f	0.0359(13)	0.0284(16)	0.0503(19)	0.0180(14)	0.0090(7)	0.0142(8)

* Увеличенное значение коэффициента заселенности, по-видимому, указывает на вхождение в позицию *A* примесного U (см. табл. 1).

** Уточнение проводилось с использованием кривых рассеяния Mn (*C*-позиция) и пары Ti vs Zr (*M*-позиция). Полученные значения e_{ref} соответствуют для *C*-позиции 13.45, для *M*-позиции – 26.32. С учетом данных химического состава предположено следующее распределение катионов по этим позициям: $C = \text{Mn}_{0,38}\text{Na}_{0,23}\text{Ca}_{0,045}$; $M = \text{Ti}_{0,62}\text{Fe}_{0,20}\text{Zr}_{0,18}$.

Таблица 4. Координаты атомов, эквивалентные параметры атомных смещений (U_{eq} , Å²), заселенности позиций (s.o.f.), позиции Уайкова и параметры анизотропных смещений атомов (Å²) в структуре литвинскита (обр. У-6203)
Table 4. Coordinates and equivalent displacement parameters (U_{eq} , in Å²) of atoms, site occupancy factors (s.o.f.), Wyckoff positions and anisotropic atomic displacements (Å²) in the structure of litvinskite (sample U-6203)

Позиция	x	y	z	U_{eq}	s.o.f.	Позиция Уайкова	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
A	0.4929(10)	-0.014(2)	0.4923(18)	0.034(3)	Na _{0.68(2)}	9b	0.035(4)	0.026(7)	0.038(5)	0.003(5)	0.002(3)	0.013(3)
C	2/3	1/3	0.589(4)	0.06(2)	Mn _{0.14(3)}	3a	0.05(2)	0.05(2)	0.08(4)	0.000	0.000	0.027(11)
M*	2/3	1/3	0.3205(4)	0.0201(7)	Zr _{0.962(15)}	3a	0.0198(8)	0.0198(8)	0.0207(11)	0.000	0.000	0.0099(4)
Si1	0.8506(7)	0.1494(7)	0.4293(4)	0.060(3)	Si _{1.00}	9b	0.046(3)	0.046(3)	0.045(4)	0.017(2)	-0.017(2)	-0.008(4)
Si2	0.1511(4)	-0.1511(4)	0.5552(4)	0.0333(17)	Si _{1.00}	9b	0.032(3)	0.032(3)	0.039(3)	0.0112(13)	-0.0112(13)	0.018(3)
O1	0.5731(14)	0.4269(14)	0.234(2)	0.077(8)	O _{1.00}	9b	0.073(13)	0.073(13)	0.108(19)	0.016(7)	-0.016(7)	0.054(13)
O2	0.5529(12)	0.106(2)	0.6506(11)	0.066(7)	O _{1.00}	9b	0.108(15)	0.038(9)	0.029(8)	0.000(7)	0.000(3)	0.019(5)
O3	0.7467(16)	0.0057(18)	0.4877(18)	0.097(5)	O _{1.00}	18c	0.112(13)	0.034(5)	0.080(6)	0.030(5)	0.035(14)	-0.011(11)
O4	0.7645(18)	0.2355(18)	0.4137(19)	0.088(9)	O _{1.00}	9b	0.105(17)	0.105(17)	0.067(14)	0.028(7)	-0.028(7)	0.063(18)
O5	0.0920(18)	-0.0920(18)	0.6587(15)	0.087(10)	O _{1.00}	9b	0.102(14)	0.102(14)	0.036(9)	0.001(6)	-0.001(6)	0.035(17)

* Уточнение проводилось с использованием кривой рассеяния Zr. Полученное значение $r_{ref} = 38.48$. С учетом данных химического состава предположено следующее распределение катионов в M-позиции: $M = Zr_{0.92}Ti_{0.06}Fe_{0.02}$.

Таблица 5. Некоторые межатомные расстояния (Å) в структурах казаковита и литвинскита
Table 5. Selected interatomic distances (Å) in the structures of kazakovite and litvinskite

Казаковит (обр. Кдк-1412ti)		Литвинскит (обр. У-6203)	
A–O2	2.294(3) × 2	A–O2	2.33(3)
–O3	2.495(3) × 2	–O5	2.49(3)
–O1	2.7251(12) × 4	–O3	2.544(14) × 2
⟨A–O⟩	2.560	–O1	2.64(2) × 2
B–O2	2.6169(7) × 4	–O4	2.855(19) × 2
–O3	2.63771(14) × 4	⟨A–O⟩	2.61
⟨B–O⟩	2.627	C–O2	2.16(3) × 3
C–O2	2.242(4) × 3	–O4	2.88(5) × 3
–O1	2.523(4) × 3	⟨C–O⟩	2.52
⟨C–O⟩	2.383	M–O1	2.00(2) × 3
M–O1	2.047(3) × 6	–O4	2.12(2) × 3
⟨M–O⟩	2.047	⟨M–O⟩	2.06
Si–O2	1.568(3)	Si1–O4	1.53(3)
–O1	1.621(3)	–O3	1.591(12) × 2
–O3	1.6442(9) × 2	–O2	1.599(13)
⟨Si–O⟩	1.619	⟨Si1–O⟩	1.58
		Si2–O1	1.57(3)
		–O3	1.578(13) × 2
		–O5	1.71(2)
		⟨Si2–O⟩	1.61

Небольшие количества молекулярной воды или оксония, на которые указывают данные ИК-спектроскопии (см. ниже), не включены в эти формулы в связи с невозможностью надежной фиксации этих H-содержащих групп методом рентгеноструктурного анализа при столь низком их содержании.

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Инфракрасные (ИК) спектры минералов группы ловозерита (за исключением цирсиалита), предварительно растертых в агатовой ступке и запрессованных в таблетки с KBr, сняты на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360–3800 см⁻¹, при разрешающей способности 4 см⁻¹ и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка из чистого KBr.

ИК-спектр аналогично приготовленной таблетке с цирсиалитом снят на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре SPECORD 75 IR при разрешающей способности не выше 2 см⁻¹ в диапазоне 400–1200 см⁻¹ и не выше 8 см⁻¹ в диапазоне 1200–3800 см⁻¹. При регистрации спектра в пучок сравнения помещалась аналогичная таблетка из чистого KBr.

ИК-спектры минералов группы ловозерита с низкими и высокими содержаниями водорода существенно различаются в области Si–O-валентных колебаний (840–1150 см⁻¹) (Chukanov, 2014). Для первых характерны две сильные полосы в интервалах 840–940 и 1050–1150 см⁻¹, причем последняя полоса обычно расщеплена на две или большее

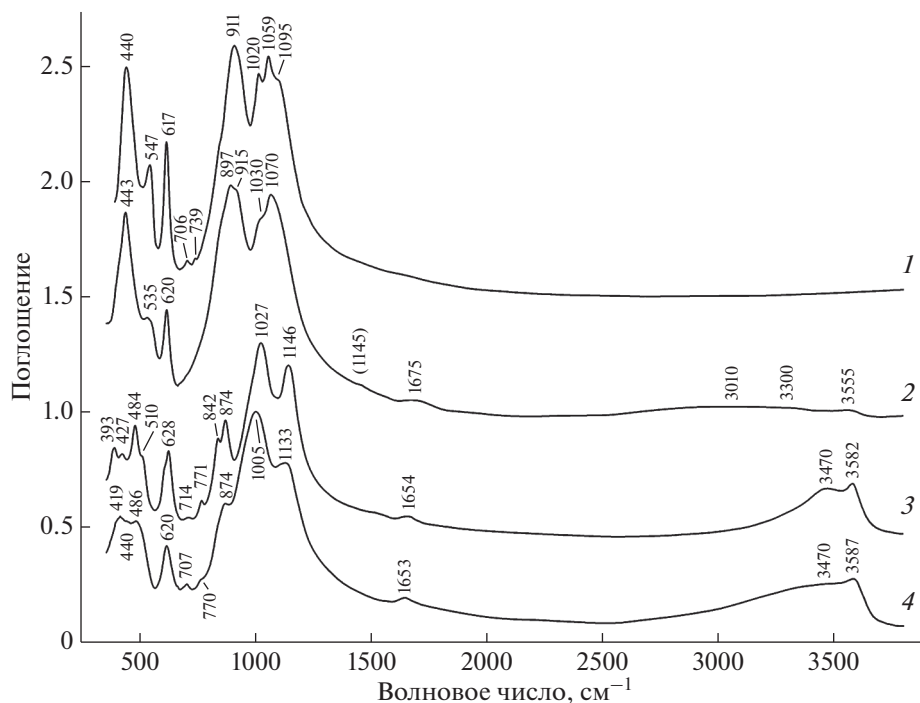


Рис. 4. ИК-спектры цирсиналита с г. Расвумчорр (Хибинский массив) (1), казаковита Кдк-1412ti (2), литвинскита У-6203 (3) и голотипного образца литвинскита с г. Аллуайв (все – Ловозерский массив).
Fig. 4. IR spectra of (1) zirsinalite from Mt. Rasvumchorr (Khibiny alkaline complex) (2) kazakovite Kdk-1412ti, (3) litvinskite U-6203, and (4) the holotype specimen of litvinskite from Mt. Alluaiv (all – Lovozero alkaline complex).

число компонент. В ИК-спектрах минералов группы ловозерита с высокими содержаниями водорода наиболее интенсивная полоса в этой области имеет максимум в диапазоне 1000–1030 см^{-1} . Эта закономерность сохраняется и в случае образцов Кдк-1412ti и У-6203 (рис. 4).

Полосы в диапазонах 615–620, 480–550 и ниже 480 см^{-1} относятся, соответственно, к смешанным колебаниям кремнекислородных колец, (Zr,Ti)–O-валентным колебаниям и решеточным модам с участием колебаний углов Si–O–Si и связей C–O (C = Mn²⁺, Ca).

Все полосы в ИК-спектре образца У-6203 более узкие и лучше разрешены, чем в спектре голотипного образца литвинскита (рис. 4). Скорее всего, это объясняется высокой степенью протонирования кремнекислородных колец в образце У-6203, что следует из его химического состава (см. ниже). В голотипном образце литвинскита, где кремнекислородный анион имеет средний состав $\text{Si}_6\text{O}_{12.76}(\text{OH})_{5.24}$ (Пеков и др., 2000), доля полностью протонированных колец незначительна, что является одним из факторов структурной неупорядоченности.

Полосы в области 3550–3590 см^{-1} присутствуют в ИК-спектрах всех водородсодержащих минералов группы ловозерита и относятся к O–H-валентным колебаниям силанольных групп Si–OH. В отличие от силанольных групп в орто- и диортосиликатах и концевых OH-групп в кислых триортосиликатных анионах, силанольные группы,

связанные с кремнекислородными кольцами, не проявляют кислотных свойств и не являются донорами протона.

Полосы молекул H_2O в минералах группы ловозерита наблюдаются в диапазонах 1640–1660 и 3460–3480 см^{-1} (деформационные и валентные колебания соответственно). Эти полосы присутствуют и в ИК-спектре образца У-6203, однако спектр образца Кдк-1412ti в диапазоне 1600–3500 см^{-1} отличается от типичных спектров минералов группы ловозерита тем, что содержит слабые широкие полосы при 1670 и 3010 см^{-1} (с плечом при 3300 см^{-1}), характерные для иона оксония H_3O^+ (Юхневич, 1973; Christie, 2004). Присутствие в этом образце ионов H_3O^+ подтверждается наличием в его ИК-спектре очень слабой полосы при 1445 см^{-1} . Она может относиться к колебаниям находящихся в следовых количествах изолированных катионов H^+ (Чуканов, Пеков, 2012), которые могли образоваться в результате частичной диссоциации иона H_3O^+ на H_2O^0 и H^+ .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Литвинскит — наиболее катион-дефицитный среди членов группы ловозерита, а изученная в настоящей работе его разновидность (У-6203) характеризуется самым низким суммарным содержанием крупных катионов, занимающих позиции *A*, *B* и *C*, среди известных образцов этого минерала: $A+B+C(\text{Na}_{2.05}\text{Mn}_{0.13}\text{Ca}_{0.02})_{\Sigma 2.20}$. Различное распределение катионов, молекул воды и вакансий между этими тремя типами позиций приводит к тому, что именно катион-дефицитные члены группы ловозерита характеризуются наибольшими вариациями в симметрии: так, для ловозерита зафиксированы разновидности с пространственными гр. *R-3m*, *R3* и *C2*, а для литвинскита — *R-3m* и *Cm* (см. сводку данных в статье Pekov et al., 2009). У образца У-6203 впервые для литвинскита зафиксирована пр. гр. *R3m*. Такое понижение симметрии по сравнению с наиболее типичной для тригональных членов группы ловозерита пр. гр. *R-3m* (Золотарев, 2007; Zolotarev et al., 2008; Pekov et al., 2009) связано в первую очередь с расположением *C*-катионов. Та же пространственная группа *R3m*, что и у литвинскита, исследованного в настоящей работе, установлена у недоизученного минерала с формулой $A+B(\text{Na}_{1.4}\text{K}_{0.3}\square_{4.3})^C[(\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\square_{0.3})\square]^M\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{12.6}(\text{OH})_{5.4}]$ (Ямнова и др., 2015). Разница между ними заключается в первую очередь в содержимом позиции *C*, где у последнего преобладает Na, что не позволяет отождествить этот недоизученный минерал с литвинскитом.

Как хорошо известно, Na-дефицитные члены группы ловозерита возникают при изменении полнокатионных минералов, заключающемся в выносе значительной части Na с заменой соответствующей части O^{2-} на OH^- в “висячих” вершинах тетраэдров: тисиналит образуется таким путем за счет казаковита, ловозерит — цирсиналита, а литвинскит — капустинита (Хомяков и др., 1978; Хомяков, 1990; Пеков и др., 2003; Пеков, 2005; Pekov et al., 2009). Однако казаковит $A+B\text{Na}_6^C(\text{Mn}\square)^M\text{TiSi}_6\text{O}_{18}$ и цирсиналит $A+B\text{Na}_6^C(\text{Ca}\square)^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$ являются полнокатионными (несмотря на 50%-ное заполнение позиции *C*: при наличии двухвалентных *C*-катионов это необходимо для соблюдения баланса зарядов) безгидроксильными минералами, и для них определенно можно говорить о первичном характере, тогда как капустинит $A+B\text{Na}_{5.5}^C(\square_{1.75}\text{Mn}_{0.25})^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ — гидроксилсодержащий неполнокатионный член группы ловозерита. Это позволяет предположить для него, как и для других OH-содержащих минералов данной группы, вторичный характер. Не исключено, что его протофазой был таунэндит $A+B\text{Na}_6^C(\text{NaNa})^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, о присутствии которого в свежих

ультраагпаитовых породах глубоких горизонтов Ловозерского массива говорят данные А.П. Хомякова, описавшего здесь, пусть и без количественного химического состава, минерал М39 с предполагаемой формулой $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$ (Хомяков, 1990). В этом случае, если рассматривать гипотетические конечные члены капустинита и литвинскита как *C*-вакансионные (и, соответственно, с целочисленными коэффициентами для Na в идеализированных формулах), эволюционный ряд от полнокатионного таунэндита к разновидности литвинскита с максимально известным дефицитом катионов (У-6203) будет выглядеть так: таунэндит $^{A+B}\text{Na}_6^C(\text{NaNa})^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{18} \rightarrow$ капустинит $^{A+B}\text{Na}_6^C(\square\square)^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \rightarrow$ литвинскит $^{A+B}[\text{Na}_2(\square, \text{H}_2\text{O})_4]^C(\square\square)^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$. Как и в других случаях (Пеков, 2005), потеря натрия здесь происходит поэтапно: сначала он покидает позицию *C*, а затем позиции в цеолитных полостях – *B* и, частично, *A*. Однако, анализируя данные, полученные за последнее десятилетие, можно предположить, что это не единственный кристаллохимический механизм изменения таунэндита в природе. Открытие золотаревита $\text{Na}_5\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Mikhailova et al., 2021) и структурные данные для недоизученного минерала с формулой $^{A+B}(\text{Na}_{1.4}\text{K}_{0.3}\square_{4.3})^C[(\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\square_{0.3})\square]^M\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{12.6}(\text{OH})_{5.4}]$ (Ямнова и др., 2015) свидетельствуют о том, что возможен и другой путь, при котором Na выщелачивается из цеолитных позиций *B* (в первую очередь) и *A*, а в позиции *C* удерживается.

Казаковит может содержать в позиции *M* наряду с видообразующим Ti достаточно большое количество примесей. В изученном нами в настоящей работе образце Кдк-1412ti из пегматита Палитра их количество достигает 40% от всего содержимого позиции *M* ($\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}$), и при этом симметрия *R-3m* у минерала сохраняется.

Данные ИК-спектроскопии указывают на то, что в минералах группы ловозерита могут содержаться катионы оксония. Это впервые четко зафиксировано для данной группы в образце казаковита Кдк-1412ti. Будучи формально безводородным минералом, казаковит может содержать H в небольшом (примесном) количестве не только в составе силанольной группы Si–OH, но и в виде крупноразмерного катиона оксония H_3O^+ , который определенно находится в цеолитной полости. Надо отметить, что силанольные группы Si–OH не служат донорами протонов, и, таким образом, явления протонирования “висячих” вершин кремнекислородных тетраэдров и протонирования молекул воды в цеолитных полостях с образованием H_3O^+ в минералах группы ловозерита не связаны.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны А.А. Золотареву мл. за конструктивные замечания, которые помогли улучшить статью. Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 18-29-12007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Воронков А.А., Пудовкина З.В., Блинов В.А., Илюхин В.В., Пятенко Ю.А. Кристаллическая структура казаковита $\text{Na}_6\text{Mn}\{\text{Ti}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\}$ // ДАН СССР. **1979**. Т. 245. № 1. С. 106–109.
- Герасимовский В.И. Новый минерал из Ловозерских тундр - ловозерит // Тр. Ин-та геол. наук. **1940**. Т. 31. С. 9–15.
- Заякина Н.В., Рождественская И.В., Некрасов И.Я., Дадзе Т.П. Кристаллическая структура Sn, Na-силиката $\text{Na}_8\text{SnSi}_6\text{O}_{18}$ // ДАН СССР. **1980**. Т. 254. № 2. С. 353–357.
- Золотарев А.А. Кристаллохимия минералов групп лабунцовита и ловозерита. Дисс. канд. геол.-минер. наук, СПб., СПбГУ, **2007**. 198 с.
- Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н. Ионные проводники в классе Na, Zr-силикатов. Новое семейство трехмерных проводников – кристаллы типа ловозерита $\text{Na}_{8-x}\text{H}_x\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$ // Кристаллография. **1986**. Т. 31. С. 76–81.
- Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н., Илюхин В.В., Белов Н.В. Структурообразование аналогов природных минералов и синтетических фаз в гидротермальной системе $\text{NaOH}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ // ДАН. **1983**. Т. 271. № 5. С. 1133–1136.

Капустин Ю.Л., Бькова А.В., Пудовкина З.В. К минералогии группы ловозерита // Изв. АН СССР. Сер. геол. **1973**. № 8. С. 106–112.

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., Екименкова И.А., Чуканов Н.В., Задов А.Е., Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К. Литвинскит $\text{Na}_2(\square, \text{Na}, \text{Mn})\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH}, \text{O})_6]$ – новый минерал из группы ловозерита // ЗВМО. **2000**. № 1. С. 45–53.

Пеков И.В., Чуканов Н.В., Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Задов А.Е. Новый минерал капустинит $\text{Na}_{5.5}\text{Mn}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ из Ловозерского массива (Кольский полуостров) и новые данные по генетической кристаллохимии группы ловозерита // ЗВМО. **2003**. № 6. С. 1–14.

Пудовкина З.В., Черницова Н.М., Воронков А.А., Пятенко Ю.А. Кристаллическая структура цирсиналита $\text{Na}_6\{\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\}$ // ДАН СССР. **1980**. Т. 250. № 4. С. 865–867.

Пятенко Ю.А., Курова Т.А., Черницова Н.М., Пудовкина З.В., Блинов В.А., Максимова Н.В. Ниобий, тантал и цирконий в минералах. М.: ИМГРЭ, **1999**. 213 с.

Сафонов А.Н., Невский Н.Н., Илюхин В.В., Белов Н.В. О кристаллической структуре Sn-силката $\text{Na}_8\{\text{Sn}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\}$ // ДАН СССР. **1980**. Т. 255. № 5. С. 1114–1116.

Тамазян Р.А., Малиновский Ю.А. Кристаллохимия силикатов семейства ловозерита. // Кристаллография. **1990**. Т. 35. № 2. С. 398–405.

Хомяков А.П. Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. М.: Наука. **1990**. 196 с.

Хомяков А.П., Капцов В.В., Щепочкина Н.И., Рудницкая Е.С., Крутецкая Л.М. Явление сверхбыстрого гидролиза ультращелочных титано- и цирконосиликатов. Экспериментальная проверка // ДАН СССР. **1978**. Т. 243. № 4. С. 1028–1031.

Черницова Н.М., Пудовкина З.В., Воронков А.А., Капустин Ю.Л., Пятенко Ю.А. О новом кристаллохимическом семействе ловозерита. // ЗВМО. **1975**. № 1. С. 18–27.

Черницова Н.М., Пудовкина З.В., Воронков А.А., Илюхин В.В., Пятенко Ю.А. Имандрит $\text{Na}_{12}\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]_2$ – представитель новой ветви в структурном семействе ловозерита // ДАН СССР. **1980a**. Т. 252. № 3. С. 618–621.

Черницова Н.М., Пудовкина З.В., Воронков А.А., Пятенко Ю.А. Кристаллическая структура коашвита $\text{Na}_6(\text{Ca}, \text{Mn})_{1+0.5x}(\text{Fe}_x^3\text{Ti}_{1-x})[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ // Минер. журн. **1980b**. Т. 2. № 5. С. 40–44.

Чуканов Н.В., Пеков И.В. Инфракрасная спектроскопия кислотных солей. Минералы класса силикатов // Записки ИО. **2012**. Т. 141. № 3. С. 129–143.

Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, **1973**. 208 с.

Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Пеков И.В., Екименкова И.А. Кристаллическая структура литвинскита – нового природного представителя группы ловозерита // Кристаллография. **2001a**. Т. 46. № 2. С. 230–233.

Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Пеков И.В. Уточненная кристаллическая структура ловозерита $\text{Na}_2\text{CaZr}[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH}, \text{O})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Кристаллография. **2001b**. Т. 46. № 6. С. 1019–1023.

Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Пеков И.В., Щеголькова Л.В. Кристаллическая структура тисналита $\text{Na}_2(\text{Mn}, \text{Ca})_{1-x}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Fe}^{3+})[\text{Si}_6\text{O}_8(\text{O}, \text{OH})_{10}]$ // Кристаллография. **2003**. Т. 48. № 4. С. 602–607.

Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Пеков И.В., Щеголькова Л.В. Кристаллическая структура нового минерала капустинита $\text{Na}_{5.5}\text{Mn}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ // Докл. РАН. **2004**. Т. 396. № 5. С. 680–685.

Ямнова Н.А., Аксенов С.М., Зубкова Н.В., Пеков И.В. Новые данные о кристаллохимии минералов группы ловозерита // Минеральное разнообразие: исследование и сохранение. София, **2015**. Вып. 7. С. 159–166.

New Data on Mineralogy and Crystal Chemistry of the Lovozerite Group: Unusual Varieties of Kazakovite and Litvinskite

N. V. Zubkova^{a, *}, I. V. Pekov^{a, b}, N. V. Chukanov^c, V. G. Grishin^d, N. N. Koshlyakova^a,
V. O. Yapaskurt^a, D. A. Ksenofontov^a, A. G. Turchkova^a, and D. Yu. Pushcharovskiy^a

^aFaculty of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia

^bVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia

^cInstitute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Moscow Oblast, Russia

^dRevdva, Murmansk Oblast, Russia

*e-mail: n.v.zubkova@gmail.com

Unusual chemical and structural varieties of two lovozerite-group minerals from the Lovozero alkaline complex (Kola Peninsula) were studied by means of electron microprobe

analysis, single-crystal X-ray diffraction and IR spectroscopy. A Zr- and Fe-enriched variety of kazakovite with the composition $\text{Na}_{6.20}\text{U}_{0.01}(\text{H}_3\text{O})_{0.25}(\text{Mn}_{0.72}\text{Ca}_{0.10})_{\Sigma 0.82}(\text{Ti}_{0.61}\text{Zr}_{0.18}\text{Fe}_{0.18}^{3+})_{\Sigma 0.97}\text{Si}_6\text{O}_{17.83}(\text{OH})_{0.17}$ was found in the Palitra pegmatite at Mt. Kedykverpakhk. The mineral is trigonal, $R\text{-}3m$, $a = 10.2622(5)$, $c = 13.0884(7)$ Å, $V = 1193.71(13)$ Å³; $R_{hkl} = 0.0383$. The variety of trigonal litvinskite from Mt. Alluaiv is characterized by the lowest content of large cations sum (Na, Ca and Mn) and previously unknown for this mineral species space group $R3m$. Its composition is $\text{Na}_{2.05}(\text{H}_2\text{O})_{0.64}(\text{Mn}_{0.13}\text{Ca}_{0.02})_{\Sigma 0.15}(\text{Zr}_{0.93}\text{Ti}_{0.06}\text{Fe}_{0.02}^{3+})_{\Sigma 1.01}\text{Si}_6\text{O}_{12.36}(\text{OH})_{5.64}$, and unit-cell parameters are: $a = 10.1880(10)$, $c = 13.1209(16)$ Å, $V = 1179.4(3)$ Å³; $R_{hkl} = 0.0665$. The presence of hydronium H_3O^+ was first found for lovozerite-group minerals. The way of formation of kapustinite and litvinskite as a result of the step-by-step townendite alteration process (decahization with the replacing of the corresponding part of O^{2-} by OH^-) is discussed.

Keywords: lovozerite group, kazakovite, litvinskite, crystal structure, zeolite-like silicate with heteropolyhedral framework, microporous material, hyperagpaitic pegmatite, Lovozero alkaline complex, Kola Peninsula

REFERENCES

- Chernitsova N.M., Pudovkina Z.V., Voronkov A.A., Kapustin Yu.L., Pyatenko Yu.A. On the new crystallochemical lovozerite family. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1975**. N 1. P. 18–27 (in Russian).
- Chernitsova N.M., Pudovkina Z.V., Voronkov A.A., Ilyukhin V.V., Pyatenko Yu.A. Imandrite $\text{Na}_{17}\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]_2$ – a representative of a new branch in the lovozerite structural family. *Sov. Phys. Dokl.* **1980a**. Vol. 25. P. 337–339.
- Chernitsova N.M., Pudovkina Z.V., Voronkov A.A., Pyatenko Yu.A. Crystal structure of koashvite, $\text{Na}_6(\text{Ca}, \text{Mn})_{1+0.5x}(\text{Fe}_x^3 \text{Ti}_{1-x})[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. *Miner. J.* **1980b**. Vol. 5. P. 40–44 (in Russian).
- Christie R.A. Theoretical Studies of Hydronium-Bonded Clusters. PhD thesis. Pittsburgh: University of Pittsburgh, **2004**. 135 p.
- Chukanov N.V. Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library. Dordrecht: Springer, **2014**. 1716 p.
- Chukanov N.V., Pekov I.V. Infrared spectroscopy of acid salts. I. Minerals of the class of silicates. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2012**. N 3. P. 129–143 (in Russian).
- Gerasimovsky V.I. New mineral from Lovozero Tundras – lovozerite. *Proc. Inst. Geol. Sci.* **1940**. Vol. 31. P. 9–15 (in Russian).
- Grey I.E., Macrae C.M., Mumme W.G., Pring A. Townendite, $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, a new uranium-bearing lovozerite group mineral from the Ilimaussaq alkaline complex, Southern Greenland. *Amer. Miner.* **2010**. Vol. 95. P. 646–650.
- Horváth L., Gault R.G., Pfenninger-Horváth E., Poirier G. Mont Saint-Hilaire: History, Geology, Mineralogy. Editor R.F. Martin. *Canad. Miner.* **2019**. Special Publication 14. 634 p.
- Ilyushin G.D., Dem'yanets L.N. Ionic conductors in the class of Na, Zr silicates: a new family of three-dimensional conductors—crystals of the lovozerite type $\text{Na}_{8-x}\text{H}_x\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$. *Sov. Phys. Crystallogr.* **1986**. Vol. 31. N 1. P. 41–44.
- Ilyushin G.D., Dem'yanets L.N., Ilyukhin V.V., Belov N.V. Formation of structures of analogues of natural minerals and synthetic phases in the hydrothermal system $\text{NaOH}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *Dokl. USSR Acad. Sci.* **1983**. Vol. 271. N 5. P. 1133–1136 (in Russian).
- Kapustin Yu.L., Bykova A.V., Pudovkina Z.V. On the mineralogy of the lovozerite group. *Proc. USSR Acad. Sci. Ser. Geol.* **1973**. Vol. 8. P. 106–112 (in Russian).
- Khomyakov A.P. Mineralogy of the Hyperagpaitic Alkaline Rocks. Moscow: Nauka, **1990**. 196 p. (in Russian).
- Khomyakov A.P., Kaptsov V.V., Shchepochkina N.I., Rudnitskaya E.S., Krutetskaya L.M. Phenomenon of ultra-quick hydrolysis of hyperalkaline titano- and zirconosilicates. Experimental testing. *Dokl. USSR Acad. Sci.* **1978**. Vol. 243. N 4. P. 1028–1031 (in Russian).
- Malinovskii Yu.A., Burzlaff H., Rothammel W. Structures of the lovozerite-type – a quantitative investigation. *Acta Cryst.* **1993**. Vol. B39. P. 158–164.
- Mikhailova J.A., Selivanova E.A., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Y.A., Chukanov N.V. Zolotarevite, IMA 2020-076. IMA Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification Newsletter 59. *Eur. J. Miner.* **2021**. Vol. 33. P. 139–143.
- Nespolo M., Ferraris G. Twinning by syngonic and metric merohedry. Analysis, classification and effects on the diffraction pattern. *Z. Krist.* **2000**. Vol. 215. P. 77–81.

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., Chukanov N.V., Yamnova N.A., Egorov-Tismenko Yu.K., Zadov A.E. Kapustinitite, $\text{Na}_{5.5}\text{Mn}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$, a new mineral from Lovozero massif (Kola Peninsula) and new data on the genetic crystal chemistry of the lovozerite group. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2003**. N 6. P. 1–14 (in Russian).

Pekov I.V., Ekimenkova I.A., Chukanov N.V., Zadov A.E., Yamnova N.A., Egorov-Tismenko Yu.K. Litvinskite, $\text{Na}_2(\square, \text{Na}, \text{Mn})\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH}, \text{O})_6]$ – a new mineral of the lovozerite group. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2000**. N 1. P. 45–53 (in Russian).

Pekov I.V., Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Yakovenchuk V.N., Armbruster T., Pakhomovsky Y.A. Crystal chemistry and nomenclature of the lovozerite group. *Eur. J. Miner.* **2009**. Vol. 21. N 5. P. 1061–1071.

Pudovkina Z.V., Chernitsova N.M., Voronkov A.A., Pyatenko Yu.A. Crystal structure of zirsinalite, $\text{Na}_6[\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]]$. *Dokl. USSR Acad. Sci.* **1980**. Vol. 250. N 4. P. 865–867 (in Russian).

Pyatenko Yu.A., Kurova T.A., Chernitsova N.M., Pudovkina Z.V., Blinov V.A., Maksimova N.V. Niobium, Tantalum and Zirconium in Minerals. Crystallochemical Reference Book. Moscow: IMGRE Publishing, **1999**. 213 p. (in Russian).

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

Safronov A.N., Nevskii N.N., Ilyukhin V.V., Belov N.V. On the crystal structure of Sn-silicate $\text{Na}_8[\text{Sn}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]]$. *Dokl. USSR Acad. Sci.* **1980**. Vol. 255. N 5. P. 1114–1116 (in Russian).

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

Tamazyan R.A., Malinovskii Yu.A. Crystal chemistry of silicates of the lovozerite family. *Kristallografiya*. **1990**. Vol. 35. P. 398–405 (in Russian).

Turchkova A.G., Pekov I.V., Grigorieva A.A., Chukanov N.V., Zubkova N.V. Zeolitic properties of microporous zirconosilicate minerals: chemical and crystal-chemical aspects. In: *Proc. Int. Conference "Minerals as Advanced Materials III"*. Kirovsk, **2013**. P. 27–29.

Voronkov A.A., Pudovkina Z.V., Blinov V.A., Ilyukhin V.V., Pyatenko Yu.A. Crystal structure of kazakovite, $\text{Na}_6\text{Mn}\{\text{Ti}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\}$. *Dokl. USSR Acad. Sci.* **1979**. Vol. 245. N 1. P. 106–109 (in Russian).

Yamnova N.A., Egorov-Tismenko Yu.K., Pekov I.V., Ekimenkova I.A. Crystal structure of litvinskite: a new natural representative of the lovozerite group. *Cryst. Rep.* **2001a**. Vol. 46. P. 190–193.

Yamnova N.A., Egorov-Tismenko Yu.K., Pekov I.V. Refined crystal structure of lovozerite, $\text{Na}_2\text{CaZr}[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH}, \text{O})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Cryst. Rep.* **2001b**. Vol. 46. P. 937–941.

Yamnova N.A., Egorov-Tismenko Yu.K., Pekov I.V., Shchegol'kova L.V. Crystal structure of tisinialite, $\text{Na}_2(\text{Mn}, \text{Ca})_{1-x}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Fe}^{3+})[\text{Si}_6\text{O}_8(\text{O}, \text{OH})_{10}]$. *Cryst. Rep.* **2003**. Vol. 48. P. 551–556.

Yamnova N.A., Egorov-Tismenko Yu.K., Pekov I.V., Shchegol'kova L.V. The crystal structure of kapustinitite, $\text{Na}_{5.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$: a new mineral of the lovozerite group. *Dokl. Earth Sci.* **2004**. Vol. 397. P. 658–662.

Yamnova N.A., Aksenov C.M., Zubkova N.V., Pekov I.V. New data on crystal chemistry of the lovozerite-group minerals. In: *Mineral Diversity: Research and Preservation*. Sofia, **2015**. Vol. 7. P. 159–166 (in Russian).

Yukhnovich G.V. Infrared Spectroscopy of Water. Moscow: Nauka, **1979**. 208 p. (in Russian).

Zayakina N.V., Rozhdestvenskaya I.V., Nekrasov I.Ya., Dadze T.P. Crystal structure of Sn, Na-silicate $\text{Na}_8\text{SnSi}_6\text{O}_{18}$. *Dokl. USSR Acad. Sci.* **1980**. Vol. 254. N 2. P. 353–357 (in Russian).

Zolotarev A.A. Crystal chemistry of labuntsovite and lovozerite group minerals. PhD thesis. St. Petersburg: St. Petersburg University, **2007**. 198 p. (in Russian).

Zolotarev A.A., Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Armbruster T., Pakhomovsky Y.A. Trigonal members of the lovozerite group: A reinvestigation. In: *Minerals as Advanced Materials I*; Ed. S. Krivovichev. Berlin: Springer-Verlag, **2008**. P. 79–86.