

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ВЫСОКОНИБИЕВОГО
ЛОМОНОСОВИТА С СИММЕТРИЕЙ $P1$ ИЗ ХИБИНСКОГО МАССИВА
(КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)© 2020 г. Р. К. Расцветаева^{1,*}, В. А. Зайцев², И. В. Пеков^{2,3}¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: rast@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 19.10.2019 г.

После доработки 08.11.2019 г.

Принята к публикации 14.11.2019 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и электронно-зондового микроанализа исследована новая высоконибиевая разновидность ломоносавита с высокой степенью упорядочения атомов Ti и Nb. Упрощенная формула: $\text{Na}_{10}\text{Ti}_2(\text{Nb,Fe,Ti})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_4$. Параметры триклинной элементарной ячейки: $a = 5.411(1)$, $b = 7.108(1)$, $c = 14.477(2)$ Å, $\alpha = 99.78(1)^\circ$, $\beta = 96.59(1)^\circ$, $\gamma = 90.26(1)^\circ$, $V = 544.94(5)$ Å³, $Z = 1$, пр. гр. $P1$. Кристаллическая структура уточнена до итогового фактора расходимости $R = 6.3\%$ в анизотропном приближении атомных смещений с использованием 3674 рефлексов с $F > 3\sigma(F)$. Обсуждается проблема распределения ниобия в минералах со структурным типом ломоносавита и родственными ему типами.

DOI: 10.31857/S0023476120030261

ВВЕДЕНИЕ

Ломоносавит – фосфато-силикат с идеализированной формулой $\text{Na}_{10}\text{Ti}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_4$ – был описан как новый минеральный вид В.И. Герасимовским [1] в ультращелочных пегматитах Ловозерского щелочного массива на Кольском п-ове. Первая структурная модель для ломоносавита была предложена в 1965 г. [2], однако полностью структура была определена лишь в 1971 г. [3] по разверткам слоевых линий на рентгенограммах вращения в рамках триклинной элементарной ячейки с параметрами: $a = 5.44$, $b = 7.163$, $c = 14.83$ Å, $\alpha = 99^\circ$, $\beta = 106^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. Повторно структура была решена в рамках ячейки: $A = 5.49$, $B = 7.11$, $C = 14.50$ Å, $\alpha = 101^\circ$, $\beta = 96^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ [4], которая связана с предыдущей матрицей перехода: $A = -a$, $B = b$, $C = a + c$ (соответственно, координаты: $X = -x + z$, $Y = y$, $Z = z$). Обе модели идентичны и были уточнены в центросимметричном варианте (пр. гр. $P\bar{1}$) без учета изоморфных примесей. Распределение примесных катионов в ключевых M -позициях установлено также на образце из Ловозерского щелочного массива [5]. Уточнение структурной модели проводили в центросимметричном варианте с параметрами ячейки: $a = 5.4170(7)$, $b = 7.1190(9)$, $c = 14.487(2)$ Å, $\alpha = 99.957(3)^\circ$, $\beta = 96.711(3)^\circ$, $\gamma = 90.360(3)^\circ$.

В основе кристаллической структуры ломоносавита, как и других гетерофиллосиликатов, лежат трехслойные *НОН*-пакеты, состоящие из центрального октаэдрического *О*-слоя и двух внешних гетерополиэдрических *Н*-слоев. В *О*-слое выделяются Ti- и Na-центрированные октаэдры, тогда как *Н*-слои состоят из Ti-центрированных октаэдров и диортогрупп Si_2O_7 . В межпакетном пространстве располагаются катионы Na^+ и анионы PO_4^{3-} [3, 4].

В настоящей работе исследован образец ломоносавита из ультраагпаитового пегматитового тела Умбитовое, вскрытого карьером Коашва, разрабатывающим одноименное апатитовое месторождение на горе Коашва в юго-восточной части соседнего с Ловозерским Хибинского щелочного массива. Ломоносавит находится в виде темно-коричневых пластинчатых кристаллов размерами до $1 \times 1.5 \times 3$ см в ассоциации со спутанно-волокнистым эгирином, бесцветным пектолитом и серо-зеленым микроклином. Внутреннее строение кристалла ломоносавита неоднородное. Он состоит из незакономерно перемежающихся участков контрастного химического состава, представленных двумя разновидностями: “нормальным” ломоносавитом, содержащим 2.7–4.0 мас. % Nb_2O_5 , и высоконибиевой разновидностью – с

Таблица 1. Химический состав ломоносавита (мас. %)

Компонент	“Ниобиевый” ломоносавит		“Обычный” ломоносавит [6]		Пределы вариаций для ломоносавита в целом [6]
	Среднее содержание	Пределы	Среднее содержание	Пределы	
Na ₂ O	27.25	26.88–27.69	29.00	28.17–29.62	24.00–30.24
MgO	0.48	0.37–0.58	0.24	0.10–0.36	0–0.87
Al ₂ O ₃	0.00	0.00–0.02	0.02	0.00–0.08	0.00–0.54
SiO ₂	23.53	23.23–23.85	22.43	23.95–24.26	21.99–24.80
P ₂ O ₅	13.48	13.38–13.61	14.06	13.88–14.18	12.23–14.62
CaO	1.78	1.48–1.98	1.08	0.81–1.40	0.28–3.03
TiO ₂	19.12	18.18–19.80	26.88	24.64–28.14	15.00–26.51
MnO	1.92	1.80–2.07	0.71	0.48–0.92	0.00–4.56
FeO	2.43	2.11–2.60	1.15	0.57–1.46	0.52–2.81
Nb ₂ O ₅	10.71	10.08–11.77	3.34	2.69–3.98	0.00–10.66
F	0.42	0.32–0.51	0.19	0.11–0.37	
–O=F ₂	–0.18		–0.08		
Сумма	100.50		98.91		

максимально высоким среди изученных на сегодня образцов ломоносавита содержанием ниобия (10.1–11.8 мас. % Nb₂O₅); эта разновидность характеризуется и более высокими содержаниями Mn, Fe и Ca (табл. 1). Она отличается от “нор-

мального” ломоносавита также симметрией и структурными особенностями. Эти две разновидности не различаются оптически, но разница между ними хорошо видна при наблюдении в растровом электронном микроскопе в режиме отраженных электронов: сказывается существенное обогащение одной из разновидностей тяжелым катионом Nb. Границы между участками, сложенными этими разновидностями ломоносавита, резкие. Размеры химически однородных участков достигают 0.3 × 0.3 мм, что, в частности, позволило выделить пригодный для рентгеновского изучения монокристаллический образец высокониибиевого ломоносавита.

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры

Идеализированная формула (<i>Z</i> = 1)	Na ₁₀ Ti ₂ (Nb, Fe, Ti) ₂ (Si ₂ O ₇) ₂ (PO ₄) ₂ O ₄
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	5.411(1), 7.108(1), 14.477(2)
α, β, γ, град	99.78(1), 96.59 (1), 90.26(1)
<i>V</i> , Å ³	544.94(5)
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Триклинная, <i>P</i> 1, 1
Размеры кристалла, мм	0.2 × 0.15 × 0.1
Дифрактометр	Xcalibur Eos CCD Oxford Diffraction
Излучение; λ, Å	MoK _α ; 0.71073
Тип сканирования	ω
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–12 < <i>h</i> < 12, –14 < <i>k</i> < 16, –15 < <i>l</i> < 15
(sin θ/λ) _{max}	0.798
Общее количество/число независимых отражений <i>c</i> <i>F</i> > 3σ <i>F</i>	19061/3674
<i>R</i> _{усп}	0.056
Метод уточнения	МНК по <i>F</i>
<i>R</i> , %	0.063
Программы	AREN [7]

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химический состав минерала исследован методом электронно-зондового микроанализа на приборе Camebax microbeam при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе зонда 30 нА (ГЕОХИ РАН, аналитик В.Г. Сенин). Результаты анализов приведены в табл. 1. Эмпирическая формула, рассчитанная на сумму (Si + P) = 6, имеет вид: Na_{9.06}Mg_{0.12}Si_{4.04}P_{1.96}Ca_{0.33}Ti_{2.46}Mn_{0.28}Fe_{0.35}Nb_{0.83}F_{0.23}O_{25.47}.

Для сбора дифракционных данных был выбран фрагмент монокристалла в форме тонкой пластинки. Параметры триклинной ячейки: *a* = 5.411(1), *b* = 7.108(1), *c* = 14.477(2) Å, α = 99.78(1)°, β = 96.59(1)°, γ = 90.26(1)°. Характеристика кристалла и данные эксперимента приведены в табл. 2.

Хотя гетерополиэдрический трехслойный пакет в структуре изученного в настоящей работе ломоносавита топологически центросимметри-

чен, на основании статистического анализа распределения структурных факторов Вильсона сделан вывод о том, что структура может быть ацентричной. Модель структуры найдена прямыми методами с применением процедуры “коррекции фаз” по комплексу программ AREN [7] в рамках пр. гр. *P1*. Уточнение параметров структуры проведено в анизотропном приближении. Для катионных позиций в октаэдрическом окружении использовали смешанные кривые атомного рассеяния. Все расчеты выполнены по системе кристаллографических программ AREN [7]. Уточненные структурные параметры и характеристики координационных полиэдров приведены в табл. 3 и 4 соответственно.

ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные особенности состава и строения изученной высокониобиевой разновидности ломоносавита отражены в ее кристаллохимической формуле ($Z=1$), которая находится в хорошем согласии с эмпирической, полученной в результате электронно-зондового анализа: $\text{Na}_7(\text{Na}_{0.67}\text{Ca}_{0.33})[\text{Na}_2(\text{Nb}_{0.48}\text{Mn}_{0.28}\text{Ti}_{0.24})(\text{Ti}_{0.82}\text{Mg}_{0.18})][(\text{Ti}_{0.65}\text{Nb}_{0.35})(\text{Ti}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}^{2+})][\text{Si}_2\text{O}_7]_2[\text{PO}_4]_2\text{O}_{3.53}\text{F}_{0.47}$. Упрощенная формула: $\text{Na}_{10}\text{Ti}_2(\text{Nb}, \text{Fe}, \text{Ti})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_4$.

Заряд катионов железа считали двухвалентным, так как расстояние катион–анион в *M4*-октаэдре соответствует ионному радиусу 0.56–0.57 Å (промежуточное значение между ионными радиусами 0.61 Å для Fe^{2+} и 0.55 Å для Fe^{3+}) и отвечает состоянию железа со смешанной валентностью. Учитывая, что содержание железа в *M4*-позиции составляет всего треть, судить по расстояниям о том, какая валентность преобладает, ненадежно.

Гетерополиэдрический трехслойный модуль структуры этой ацентричной (пр. гр. *P1*) разновидности ломоносавита, как и других гетерофиллосиликатов [8], состоит из центрального *O*-слоя плотноупакованных, связанных ребрами октаэдров и примыкающих к нему с двух сторон диортогрупп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и дискретных октаэдров, образующих *H*-слой (рис. 1, 2). *M1*- и *M2*-октаэдры *O*-слоя с одинаковыми средними расстояниями $M\text{—O} = 2.043$ Å заселены катионами статистически и по-разному: атомы Nb входят только в *M1*-октаэдр, преобладавая в нем над каждым из других катионов ($0.48\text{Nb} + 0.28\text{Mn} + 0.24\text{Ti}$). В периферийных октаэдрах *M3* и *M4* с расстояниями $M\text{—O} = 1.96$ и 1.97 Å соответственно также наблюдается смешанная заселенность позиций, причем атомы Nb также входят только в один из них (табл. 4).

Na-центрированные октаэдры Na1 и Na2 *O*-слоя характеризуются средними расстояниями катион–анион 2.47 и 2.44 Å. Одиночные PO_4 -тетраэдр

Таблица 3. Координаты позиций и эквивалентные параметры атомных смещений

Позиция	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{экв}}, \text{Å}^2$
<i>M1</i>	0.7573(1)	0.2102(1)	0.8513(1)	1.17(2)
<i>M2</i>	0.3039(4)	0.9860(3)	0.8362(1)	0.70(3)
<i>M3</i>	0.6896(2)	0.5267(1)	0.0613(1)	0.74(2)
<i>M4</i>	0.3599(2)	0.6716(2)	0.6267(1)	0.64(3)
Si1	0.8773(5)	0.9610(3)	0.6462(2)	0.33(7)
Si2	0.8630(4)	0.3960(3)	0.6663(2)	0.35(7)
Si3	0.1760(5)	0.2412(4)	0.0426(2)	0.85(7)
Si4	0.1913(5)	0.8032(4)	0.0208(2)	0.73(7)
P1	0.3471(4)	0.3753(3)	0.4103(2)	0.18(7)
P2	0.7031(5)	0.8249(4)	0.2758(2)	0.66(7)
Na1	0.7659(11)	0.7146(9)	0.8500(5)	1.9(1)
Na2	0.2805(9)	0.4811(7)	0.8415(5)	1.7(2)
Na3	0.2077(7)	0.5735(5)	0.2033(3)	1.53(5)
Na4	0.8434(10)	0.6244(7)	0.4821(4)	1.2(2)
Na5	0.6956(10)	0.0142(8)	0.0755(4)	1.2(2)
Na6	0.2861(12)	0.8591(8)	0.4302(4)	1.6(2)
Na7	0.7619(13)	0.3355(9)	0.2583(5)	1.8(2)
Na8	0.8454(11)	0.1360(8)	0.4449(4)	1.5(2)
Na9	0.3521(9)	0.1831(8)	0.6080(4)	1.5(2)
Na10	0.1995(12)	0.0548(8)	0.2407(5)	2.0(2)
O1*	0.1029(11)	0.8604(10)	0.5925(5)	0.5(3)
O2	0.7564(13)	0.6354(8)	0.2123(6)	0.8(3)
O3	0.9299(17)	0.9932(12)	0.7604(6)	1.1(3)
O4	0.9349(16)	0.3331(14)	0.0899(8)	1.5(2)
O5	0.1718(11)	0.7974(10)	0.9093(5)	0.4(2)
O6	0.8579(16)	0.1734(10)	0.6122(6)	0.8(3)
O7	0.6140(11)	0.8488(11)	0.5946(6)	0.7(2)
O8	0.2725(18)	0.2013(11)	0.4549(7)	1.4(2)
O9	0.0957(16)	0.4906(13)	0.6304(7)	1.3(2)
O10	0.6283(15)	0.3766(13)	0.3998(7)	1.3(2)
O11	0.6496(13)	0.4388(14)	0.9372(5)	0.8(2)
O12	0.8953(20)	0.4100(15)	0.7780(8)	1.7(2)
O13	0.3964(18)	0.7619(13)	0.7525(9)	1.7(2)
O14	0.8567(16)	0.8299(11)	0.3718(7)	1.2(2)
O15	0.1242(14)	0.2139(14)	0.9296(7)	1.2(2)
O16	0.2890(19)	0.5699(14)	0.4776(8)	1.3(2)
O17	0.6225(20)	0.0247(12)	0.9148(9)	2.0(2)
O18	0.4304(17)	0.8269(15)	0.2853(8)	1.7(2)
O19	0.4364(16)	0.1799(11)	0.7733(6)	0.8(2)
O20	0.6045(12)	0.4734(10)	0.6262(6)	1.5(2)
O21	0.4558(15)	0.7175(10)	0.0579(6)	1.4(2)
O22	0.7784(15)	0.9973(10)	0.2377(6)	1.4(2)
O23	0.1982(14)	0.0296(9)	0.0729(6)	1.2(2)
O24	0.9584(13)	0.7009(11)	0.0528(6)	1.5(2)
O25	0.1977(19)	0.3734(13)	0.3123(6)	2.0(2)
O26	0.4242(16)	0.3487(11)	0.0852(6)	1.4(2)

* Состав $\text{O}_{0.53} + \text{F}_{0.47}$.

Таблица 4. Характеристики координационных полиэдров

Позиция	Состав ($Z = 1$)	КЧ	Расстояния катион–анион, Å		
			Минимум	Максимум	Среднее
<i>M1</i>	0.48Nb + 0.28Mn + 0.24Ti	6	1.91(1)	2.167(8)	2.043
<i>M2</i>	0.82Ti + 0.18Mg	6	1.93(1)	2.229(9)	2.043
<i>M3</i>	0.65Ti + 0.35Nb	6	1.787(8)	2.178(8)	1.96
<i>M4</i>	0.65Ti + 0.35Fe ²⁺	6	1.81(1)	2.14(1)	1.97
Si1	1Si	4	1.621(9)	1.666(8)	1.644
Si2	1Si	4	1.588(7)	1.640(7)	1.604
Si3	1Si	4	1.551(8)	1.638(8)	1.605
Si4	1Si	4	1.599(9)	1.655(7)	1.621
P1	1P	4	1.546(8)	1.60(1)	1.56
P2	1P	4	1.49(1)	1.544(7)	1.54
Na1	1Na	6	2.300(8)	2.74(1)	2.47
Na2	1Na	6	2.19(1)	2.66(1)	2.44
Na3	0.67Na + 0.33Ca	8	2.24(1)	3.984(8)	2.52
Na4	1Na	7	2.19(1)	2.92(1)	2.51
Na5	1Na	8	2.32(1)	2.79(1)	2.57
Na6	1Na	6	2.27(1)	2.81(1)	2.46
Na7	1Na	6	2.22(1)	2.94(1)	2.49
Na8	1Na	5	2.22(1)	2.97(1)	2.43
Na9	1Na	8	2.23(1)	2.762(9)	2.55
Na10	1Na	4	2.18(1)	2.40(1)	2.30

ры присоединяются кислородной вершиной к *M3*- и *M4*-октаэдрам, участвуя в объединении пакетов в трехмерную постройку наряду с межпакетными атомами Na3–Na10, координационные числа (**КЧ**) которых изменяются от четырех до восьми, а средние расстояния катион–анион варьируются в пределах 2.30–2.57 Å. Примесные атомы Ca входят в Na3–восьмивершинник со средним расстоянием Na3–O = 2.52 Å (табл. 4). Основное распределение катионов выявило основную причину отсутствия центра симметрии: вхождение значительного количества ниобия только в один из двух октаэдров *M1*–*M2* и *M3*–*M4*, связанных псевдоцентром симметрии.

Ломоносвит относится к гетерофиллосиликатам [8, 9] и близок по размерам элементарной ячейки, химическому составу и симметрично-топологическим характеристикам к бета-ломоносвиту (в первую очередь) и вуоннемиу, упрощенные формулы которых соответственно $\text{Na}_{5+x}\text{Ti}_4[\text{Si}_2\text{O}_7]_2[\text{PO}_3(\text{OH})]_{2-y}[\text{PO}_2(\text{OH})_2]_z\text{O}_2[(\text{OH},\text{F})_{2-z}\text{O}_2]$ (где $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 1$ и $0 \leq z \leq 1$) и $\text{Na}_{11}\text{TiNb}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_3(\text{F},\text{OH})$. Главное отличие бета-ломоносвита от ломоносвита состоит в том, что атомы кислорода в свободных вершинах PO_4 -тетраэдров замещены на OH-группы. В связи с этим образуются тетраэдрические ком-

плексы $[\text{HPO}_4]$ и $[\text{H}_2\text{PO}_4]$, которые формируют водородные связи, объединяющие эти комплексы в цепочки. Структуру бета-ломоносвита неоднократно изучали на образцах из Ловозерского массива [10–12]. Наиболее детально исследовано распределение катионов по позициям октаэдров *O*- и *H*-слоя в неупорядоченной модификации бета-ломоносвита $[\text{Na}_{1.22}(\text{Ti}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}^{2+})_2\text{O}_4][\text{Na}_{1.28}(\text{Ti}_{0.8}\text{Nb}_{0.2})(\text{Ti}_{0.4}\text{Nb}_{0.2}\text{Fe}_{0.25}^{3+}\text{Mn}_{0.15})][\text{Si}_2\text{O}_7]_2[\text{PO}_2(\text{OH})_2]_2(\text{Na}_{3.05}\text{Ca}_{0.5})$ [13] и в бета-ломоносвите из Хибинского массива (гора Расвумчорр) $(\text{Na},\text{Ca},\text{K},\text{Mn},\text{Fe}^{2+})_4(\text{Ti},\text{Nb},\text{Fe}^{3+},\text{Mg})_4\text{O}_2(\text{O},\text{OH},\text{F})_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2[\text{H}_2\text{PO}_4]_2$ [14]. Сводка данных обо всех известных на сегодня структурных и химических разновидностях бета-ломоносвита и его обобщенная формула даны в [15].

Вуоннемит (табл. 5) топологически близок к ломоносвиту, но существенно отличается от него по химическому составу, в том числе высоким содержанием ниобия, упорядочением Ti–Nb, соотношением октаэдрически координированных катионов и кремния. Распределение титана и ниобия по позициям трехслойного пакета определяли на образцах из Илимаусака (Гренландия) и Ловозера [20] в centrosymmetric варианте. Для частично гидратированной разновидности вуоннемиита из Ловозерского щелочного массива [16] выве-

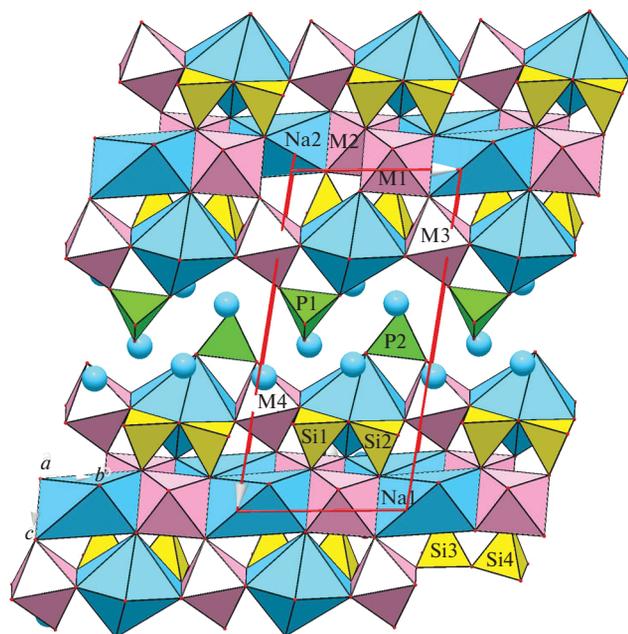


Рис. 1. Структура ломоносавита в проекции на плоскость (100).

дена кристаллохимическая формула $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Na}_{3.7}][\text{Na}_{2.7}\text{TiMn}_{0.3}][(\text{Nb},\text{Ti})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2][\text{PO}_4]_2(\text{H}_4^+\text{O}_3\text{F})$ и установлено детальное распределение примесей по позициям структуры, определенной в пр. гр. $P1$ (табл. 5).

Ломоносавит относительно легко теряет межпакетную “начинку” (ионы Na^+ и PO_4^{3-}) и гидра-

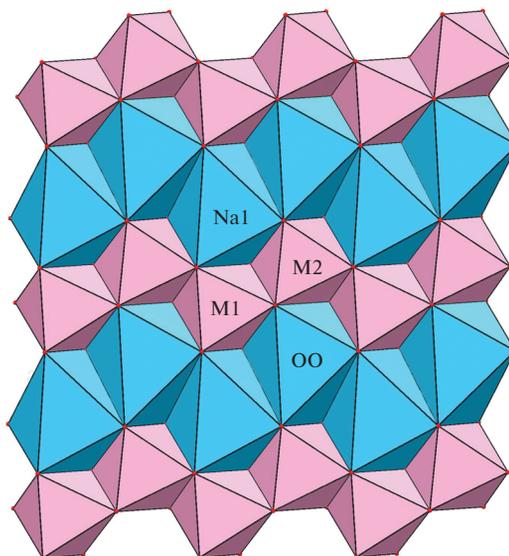


Рис. 2. O-слой из октаэдров в структуре ломоносавита.

тируется, переходя в мурманит $\text{Na}_4\text{Ti}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Еще в работе Н.В. Белова и Н.И. Органовой [21] установлено, что в лабораторных условиях ломоносавит легко вымывается водой не только при нагревании, но и на холоде. Главное отличие мурманита от ломоносавита заключается в том, что в межпакетном пространстве атомы Na и P заменены на молекулы воды, следствием является сокращение периода c на 2.7 \AA и ослабление связи пакетов друг с другом. Недостаточно хоро-

Таблица 5. Состав ключевых позиций в структурах ломоносавита и родственных минералов

Минерал (пр. гр.)	M1	M2	M3	M4	Литература
	<i>O</i> -слой			<i>H</i> -слой	
Ломоносавит ($P1$)	$\text{Nb}_{0.48}\text{Mn}_{0.28}\text{Ti}_{0.24}$	$\text{Ti}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}$	$\text{Ti}_{0.65}\text{Nb}_{0.35}$	$\text{Ti}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}^{2+}$	Настоящая работа
Ломоносавит ($P\bar{1}$)	$\text{Ti}_{1.31}\text{Nb}_{0.20}\text{Mn}_{0.22}\text{Zr}_{0.11}\text{Fe}_{0.05}^{2+}\text{Mg}_{0.05}$		$\text{Ti}_{1.52}\text{Nb}_{0.31}\text{Fe}_{0.06}^{3+}\text{Fe}_{0.05}^{2+}\text{Mn}_{0.05}\text{Ta}_{0.01}$	[5]	
Ломоносавит ($P\bar{1}$)	$\text{Ti}_{0.67}\text{Mn}_{0.25}\text{Nb}_{0.08}$		$\text{Ti}_{0.93}\text{Nb}_{0.07}$	[17]	
Бета-ломоносавит ($P1$)	$\text{Ti}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}^{3+}$	$\text{Ti}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}^{3+}$	$\text{Ti}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}$	$\text{Ti}_{0.4}\text{Nb}_{0.2}\text{Mn}_{0.15}^{2+}\text{Fe}_{0.25}$	[13]
Бета-ломоносавит ($P\bar{1}$)	$(\text{Ti}_{0.83}\text{Fe}_{0.17})_2$			$(\text{Ti}_{0.987}\text{Nb}_{0.013})_2$	[14]
Вуоннемит ($P1$)	$\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}$	Ti	Nb	$\text{Nb}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}$	[16]
Мурманит ($P\bar{1}$)	$\text{Ti}_{1.40}\text{Nb}_{0.29}\text{Mn}_{0.19}\text{Mg}_{0.07}\text{Fe}_{0.04}^{3+}\text{Zr}_{0.01}$			$\text{Ti}_{1.67}\text{Nb}_{0.22}\text{Fe}_{0.11}^{3+}$	[5]
Мурманит ($P\bar{1}$)	$\text{Ti}_{0.67}\text{Mn}_{0.30}\text{Nb}_{0.02}$			$\text{Ti}_{0.89}\text{Nb}_{0.11}$	[17]
Кальциомурманит ($P\bar{1}$)	$\text{Ti}_{0.42}\text{Mg}_{0.21}\text{Mn}_{0.15}\text{Nb}_{0.14}\text{Fe}_{0.08}$			$\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}$	[6]
Кольскиит ($P\bar{1}$)	$\text{Ti}_{1.56}\text{Mn}_{0.23}\text{Nb}_{0.10}\text{Fe}_{0.10}^{2+}\text{Zr}_{0.01}$			$\text{Ti}_{1.37}\text{Nb}_{0.36}\text{Mg}_{0.17}\text{Mn}_{0.10}$	[18]
Вигришинит ($P1$)	$\text{Ti}_{0.56}\text{Mn}_{0.30}\text{Nb}_{0.14}$	$\text{Ti}_{0.63}\text{Mn}_{0.30}\text{Nb}_{0.07}$	$\text{Ti}_{0.79}\text{Nb}_{0.21}$	$\text{Ti}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}$	[19]

шее качество кристалла мурманита (и полученного от него эксперимента) не позволило надежно установить распределение малых количеств примесных элементов по позициям структуры в пр. гр. $P1$ [22]. Удалось лишь констатировать, что 0.4 атома на формулу ниобия находится в октаэдре H -слоя. Более детальное распределение примесей показано в [5, 17] в рамках пр. гр. $P\bar{1}$ (табл. 5).

Ломоносвит также является родоначальником эволюционных рядов, приводящих к образованию некоторых других родственных мурманиту минералов – кальциомурманита $(\text{Na}, \square)_2\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Mg}, \text{Nb})_4[\text{Si}_2\text{O}_7]_2\text{O}_2(\text{OH}, \text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ [6], вигришинита $\text{Zn}_2\text{Ti}_{4-x}\text{Si}_4\text{O}_{14}(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_8$ [19] и кольскиита $(\text{Ca}\square)\text{Na}_2\text{Ti}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_7$ [18]. Как видно из табл. 5, почти при одинаковом наборе элементов изученная в настоящей работе высокониобиевая разновидность ломоносвита отличается от ранее исследованных [5, 17] тем, что атомы ниобия локализируются в двух октаэдрах, а не входят во все четыре октаэдра в виде небольшой примеси. Как установили авторы [6, 17–19], такие же примесные количества ниобия содержатся и в трансформационных минералах: мурманите, кальциомурманите, вигришините и кольскиите при некотором преимущественном заселении ниобием, в одних случаях, октаэдров O -слоя, в других – октаэдров H -слоя. Двух- и трехвалентные катионы (марганец, железо и магний) в основном локализируются в октаэдрах O -слоя, реже распределены в октаэдрах O - и H -слоя.

Во всех минералах, представленных в табл. 5, а также в Ag-замещенном ломоносвите [17] и Zn-замещенном мурманите [19] в M -позициях октаэдров как O -, так и H -слоя доминирует Ti, а Nb в числе других примесей является причиной неэквивалентности титановых октаэдров, хотя в некоторых минералах сохраняется центросимметричность структуры. Исключение составляет вуоннемит, в котором ниобий доминирует в обоих октаэдрах H -слоя, а Ti в одном октаэдре O -слоя замещен натрием.

Примечательно, что в катион-замещенных формах ломоносвита и мурманита в пределах одного слоя октаэдры одинаково заполнены (пр. гр. $P\bar{1}$), тогда как в вигришините их заполнение существенно различается (пр. гр. $P1$). Можно предположить, что это упорядочение унаследовано вигришинитом от родительского ломоносвита. Если это предположение справедливо, то из него следует, что упорядоченный ломоносвит не является эндемичным минералом Хибинского массива, а существовал также в Ловозерском массиве.

ВЫВОДЫ

В работе установлена и изучена новая структурно-химическая разновидность ломоносвита.

Она отличается от “нормального” ломоносвита не только высоким содержанием ниобия (около одного атома на элементарную ячейку), но и, что особенно важно, присутствием в структуре позиции, в которой Nb является доминирующим катионом. Это в какой-то мере сближает данную разновидность ломоносвита с вуоннемитом. Однако распределение высокозарядных катионов по позициям отлично от распределения в вуоннемите, в структуре которого ниобий занимает оба неэквивалентных октаэдра H -слоя и практически не входит в октаэдры O -слоя [15, 16], тогда как в структуре высокониобиевого ломоносвита он входит в октаэдры обоих слоев. Существенные различия между ломоносвитом и вуоннемитом наблюдаются также в топологии и в составе октаэдрического слоя O , заполненного в случае идеального ломоносвита в соотношении $1\text{Na}:1\text{Ti}$, а в случае идеального вуоннемита – $3\text{Na}:1\text{Ti}$. Изученная разновидность ломоносвита расширяет представление о концентрации редких элементов в титаносиликатных минералах.

Авторы выражают благодарность В.Г. Сенину за выполнение микрозондового анализа.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” при поддержке Минобрнауки России (проект RFMEFI62119X0035) в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части рентгеноструктурного анализа, а также в рамках Государственного задания ГЕОХИ РАН в части химического изучения вещества и Российского фонда фундаментальных исследований в части кристаллохимического анализа слоистых минералов группы ломоносвита (проект № 18-29-12005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасимовский В.И. // Докл. АН СССР. 1950. Т. 70. № 1. С. 83.
2. Халилов А.Д., Макаров Е.С., Мамедов К.С., Пьянзина Л.Я. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 162. С. 179.
3. Расцветаева Р.К., Симонов В.И., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 197. № 1. С. 81.
4. Белов Н.В., Гаврилова Г.С., Соловьева Л.П., Халилов А.Д. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. С. 1064.
5. Catara F., Sokolova E., Hawthorne F.C., Abdu Y. // Mineral. Mag. 2008. V. 72. № 6. P. 1207.
6. Lykova I.S., Pekov I.V., Chukanov N.V. et al. // Eur. J. Mineral. 2016. V. 28. № 4. P. 835.
7. Андрианов В.И. // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 1. С. 228.
8. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 6. С. 975.
9. Ferraris G., Gula A. // Mineral. Geochem. 2005. V. 57. P. 69.
10. Расцветаева Р.К., Сирота М.И., Белов Н.В. // Кристаллография. 1975. Т. 20. Вып. 2. С. 259.

11. *Расцветаева Р.К.* // Кристаллография. 1986. Т. 31. № 6. С. 1070.
12. *Расцветаева Р.К.* // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 4. С. 880.
13. *Расцветаева Р.К.* // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1988. № 6. С. 696.
14. *Якубович О.В., Каримова О.В., Агеева О.А., Боруцкий Б.Е.* // Зап. Всерос. минерал. о-ва. 2014. № 6. С. 88.
15. *Lykova I.S., Chukanov N.V., Pekov I.V. et al.* // Eur. J. Miner. 2018. V. 30. № 2. P. 289.
16. *Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Верин И.А., Лыкова И.С.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 3. С. 407.
17. *Lykova I.S., Pekov I.V., Zubkova N.V. et al.* // Eur. J. Mineral. 2015. V. 27. № 4. P. 535.
18. *Camara F., Sokolova E., Abdu Y. et al.* // Can. Mineral. 2013. V. 51. P. 921.
19. *Lykova I.S., Pekov I.V., Zubkova N.V. et al.* // Eur. J. Mineral. 2015. V. 27. № 5. P. 669.
20. *Ercit T.S., Cooper M.A., Hawthorne F.C.* // Can. Mineral. 1998. V. 36. P. 1311.
21. *Белов Н.В., Органова Н.И.* // Геохимия. 1962. № 1. С. 4.
22. *Расцветаева Р.К., Андрианов В.И.* // Кристаллография. 1986. Т. 31. Вып. 1. С. 82.