

ТАУНЭНДИТ $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$ – ИНДИКАТОР СВЕРХВЫСОКОЙ АГПАИТНОСТИ И ВАЖНЫЙ КОНЦЕНТРАТОР ЦИРКОНИЯ В УЛЬТРАЩЕЛОЧНЫХ ПОРОДАХ ЛОВОЗЕРСКОГО МАССИВА (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)

© 2023 г. Почетный член И. В. Пеков^{1, 2, *}, д. чл. А. А. Золотарев³, д. чл. Н. В. Чуканов⁴, В. О. Япаскурт¹, д. чл. А. Г. Турчкова¹

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

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

³Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра кристаллографии, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

⁴ФГБУ науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, пр-т Академика Семенова, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: igorpekov@mail.ru

Поступила в редакцию 08.02.2023 г.

После доработки 19.02.2023 г.

Принята к публикации 20.02.2023 г.

Таунэндит $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, ранее считавшийся исключительно редким минералом, обнаружен в значительном количестве в свежей ультраагпаитовой пегматоидной эгирин-нефелин-содалит-микроклиновой породе на глубоких горизонтах г. Карнасурт в Ловозерском щелочном массиве (Кольский полуостров). Таунэндит образует сиреневые и светло-фиолетовые прозрачные обособления до 6×4 см в ассоциации с эвдиалитом, казаковитом, виллиомитом, ломоносовитом, щелочными сульфидами. Его кристаллическая структура расшифрована и уточнена по монокристалльным данным, $R_1 = 2.29\%$. Минерал тригональный, $R-3m$, $a = 10.2910(3)$, $c = 13.1577(4)$ Å, $V = 1206.77(7)$ Å³, $Z = 3$. Упрощенная кристаллохимическая формула, полученная по данным уточнения структуры: ${}^A\text{Na}_3{}^B(\text{Na}_{2.7}\square_{0.3})\Sigma_3{}^C(\text{Na}_{1.8}\text{Mn}_{0.2})\Sigma_2{}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$. ИК-спектр показывает присутствие лишь следовых количеств ОН-групп. Установлено, что таунэндит является тем протоминералом, за счет которого в природе образуются бедные одновременно Са и Мн ($\text{Са} + \text{Мн} < 0.5$ атома на формулу) ОН-содержащие цирконосиликаты группы ловозерита. Выявлено два различающихся по кристаллохимическому механизму природных эволюционных ряда: (1) таунэндит ${}^A\text{Na}_3{}^B\text{Na}_3{}^C\text{Na}_2{}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{18} \rightarrow$ капустинит ${}^A\text{Na}_3{}^B(\text{Na}_{2-3}\square_{0-1}){}^C\square_2{}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{15-16}(\text{ОН})_{2-3} \rightarrow$ литвинскит ${}^A(\text{Na}_{2-3}\square_{0-1}){}^B(\square, \text{H}_2\text{O})_3{}^C\square_2{}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{13-14}(\text{ОН})_{5-6}$; (2) таунэндит $\rightarrow$ золотаревит ${}^A\text{Na}_3{}^B(\text{H}_2\text{O}, \square)_3{}^C\text{Na}_2{}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}(\text{ОН})_3 \rightarrow$ литвинскит. Обилие продуктов изменения таунэндита в близповерхностных образованиях Ловозерского массива говорит о том, что этот минерал широко распространен здесь на значительной глубине от поверхности в свежих ультращелочных интрузивных породах и пегматитах, где является как индикатором сверхвысокой агпаитности, так и важным, иногда главным концентратором Zr и Hf. Основное количество таунэндита сосредоточено в неизменных породах пятой интрузивной фазы Ловозерского плутона, являющихся протопородами хорошо известных порфириовидных ловозеритовых луювритов.

Ключевые слова: группа ловозерита, таунэндит, капустинит, литвинскит, золотаревит, кристаллическая структура, цеолитоподобный силикат с гетерополиэдрическим каркасом, ультращелочная горная порода, сверхвысокая агпаитность, Ловозерский щелочной массив

DOI: 10.31857/S0869605523020053, **EDN:** TBNFPI

ВВЕДЕНИЕ

Группа ловозерита объединяет одиннадцать минералов с общей кристаллохимической формулой $A_3B_3C_2\{MSi_6O_{12}[O_{6-x}(OH)_x]\}$, где видообразующие компоненты таковы: $M = \text{Zr, Ti, Fe}^{3+}, \text{Ca}$; $C = \text{Ca, Mn, Na, } \square$; $A, B = \text{Na, Ca, } \square, \text{H}_2\text{O}$; $0 \leq x \leq 6$ (Черницова и др., 1975; Pekov et al., 2009; Grey et al., 2010; Зубкова и др., 2021; Mikhailova, 2022). Структурный тип ловозерита уникален. В основе кристаллических структур его представителей, среди которых наряду с минералами есть и синтетические силикаты, лежит гетерополиэдрический каркас, образованный “креслообразными” шестичленными кольцами из тетраэдров SiO_4 и изолированными друг от друга октаэдрами MO_6 (рис. 1, а). Этот каркас разорванный: из четырех кислородных вершин каждого тетраэдра две поделены между соседними тетраэдрами кольца, третья образует мостик $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$, а четвертая остается свободной, т.н. “висячей”. Позиции О в “висячих” вершинах тетраэдров как раз и подвергаются протонированию с образованием силанольных групп $\text{Si}-\text{OH}$. С октаэдрами MO_6 по граням сочленяются более крупные октаэдры CO_6 , которые обычно не рассматриваются как часть каркаса. В цеолитных каналах гетерополиэдрического $M\text{-Si-O}$ каркаса, образующих трехмерную систему, находятся позиции крупных катионов A и B (рис. 1, б); только этими катионами и координируются “висячие” вершины Si -тетраэдров. Разнообразие минеральных видов и разновидностей в группе ловозерита обусловлено вариациями состава компонентов, в первую очередь видообразующих, в позициях M, C, A и B (включая вакансии во внекаркасных позициях, появление которых сопровождается компенсационным гетеровалентным изоморфизмом $\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$) и связанными с этим структурными изменениями. Принципы устройства структур и кристаллохимия минералов группы ловозерита охарактеризованы в целом ряде публикаций, включая несколько обобщающих (Черницова и др., 1975; Тамазян, Малиновский, 1990; Malinovskii et al., 1993; Pekov et al., 2009; Кривовичев, 2015). Симметричные вариации у минералов группы ловозерита рассмотрены в работах (Золотарев, 2007; Zolotarev et al., 2008; Pekov et al., 2009).

В процитированных публикациях, в частности, показано, что ловозеритоподобные силикаты могут содержать максимум девять катионов металлов на вышеприведенную формулу: $A_3B_3C_2M$, но в минералах наполнение позиций A, C и особенно B катионами металлов, как правило, меньше по сравнению с этими цифрами. До открытия таунэндита с идеализированной формулой $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$ (Grey et al., 2010) существование в природе “полнокатионных” форм ловозеритоподобных минералов только предполагалось (Хомяков, 1990), тогда как подобные синтетические силикаты со структурой ловозерита известны давно (см. Pekov et al., 2009 и ссылки в этой работе). Зарядовые ограничения требуют, чтобы у таких “бездефектных” соединений с четырехвалентным катионом в M -октаэдре позиции A, B и C были заняты только одновалентными катионами (на практике, это Na^+): $A_3^+B_3^+C_2^+\{M^{4+}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\}$. В природе распространены в различной мере “дефектные”, т.е. имеющие вакансии в позициях A, B , а чаще всего и C , члены группы ловозерита. Суммарная степень дефицита катионов металлов в них может достигать 6 атомов на формулу (ниже — а.ф.). Минералы группы ловозерита по этому показателю — величине общего дефицита катионов металлов относительно идеального значения 9 а.ф. — можно выстроить в следующий ряд (приведены упрощенные кристаллохимические формулы, выведенные на основе данных из процитированных выше работ):

0 — таунэндит ${}^A\text{Na}_3{}^B\text{Na}_3{}^C\text{Na}_2{}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$;

0.5 — имандрит ${}^A\text{Na}_3{}^B\text{Na}_3{}^C(\text{Ca}_{1.5}\square_{0.5}){}^M\text{Fe}^{3+}\text{Si}_6\text{O}_{18}$;

1 — цирсианалит ${}^A\text{Na}_3{}^B\text{Na}_3{}^C(\text{Ca}\square){}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, казаковит ${}^A\text{Na}_3{}^B\text{Na}_3{}^C(\text{Mn}\square){}^M\text{TiSi}_6\text{O}_{18}$, коашвит ${}^A\text{Na}_3{}^B\text{Na}_3{}^C(\text{Ca}\square){}^M\text{TiSi}_6\text{O}_{18}$, комбеит ${}^A(\text{Na}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}){}^B(\text{Na}_2\square){}^C(\text{CaNa}){}^M\text{CaSi}_6\text{O}_{18}$;

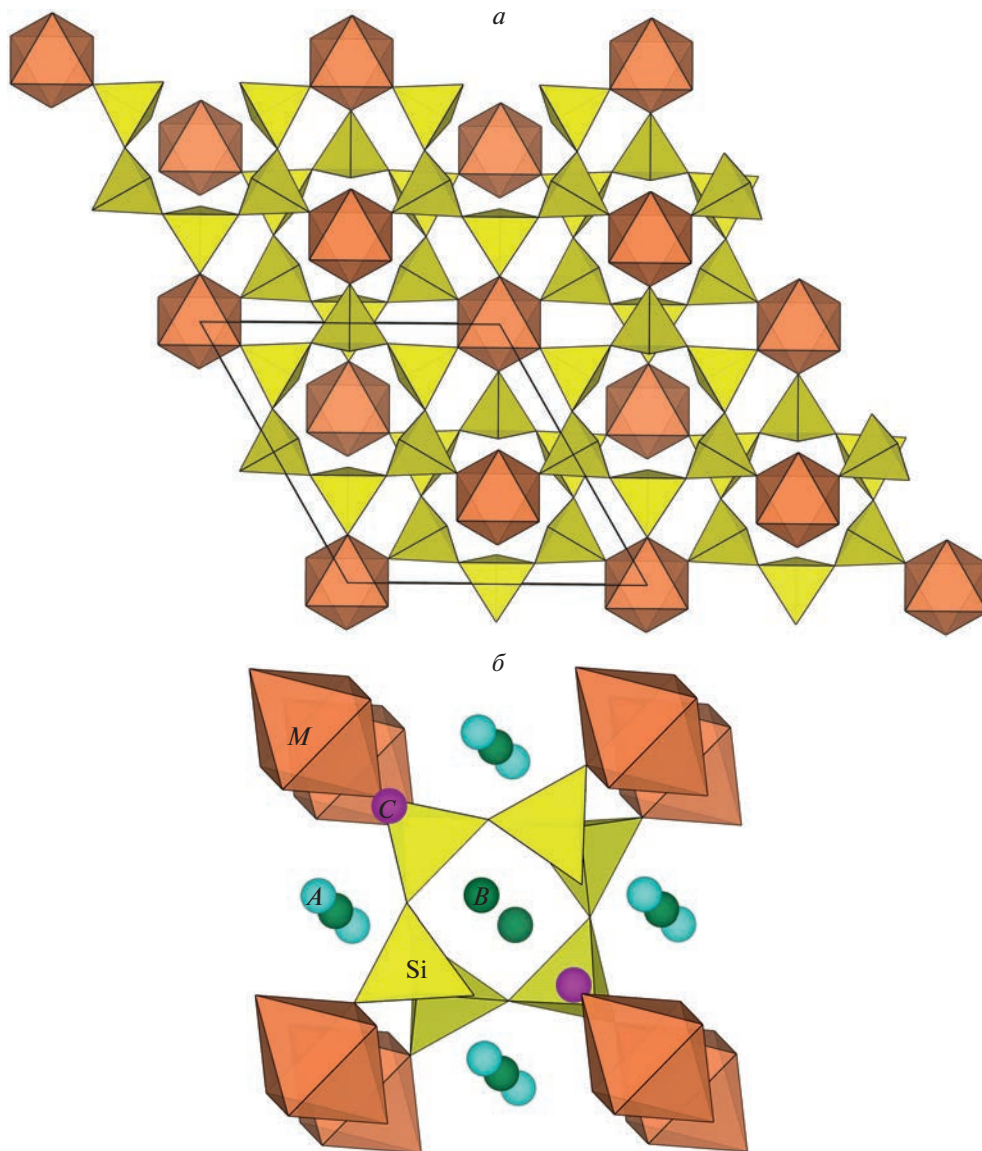


Рис. 1. Кристаллическая структура минералов группы ловозерита (на примере изученного в настоящей работе таунэндита): (а) гетерополиэдрический каркас $\{\text{MSi}_6\text{O}_{18}\}$ [проекция на плоскость (001), элементарная ячейка околнурена сплошной линией]; (б) фрагмент структуры, где показаны внекаркасные позиции А, В и С.

Fig. 1. Crystal structure of lovozerite-group minerals (drawn based on data for the studied in this work townendite): (а) heteropolyhedral framework $\{\text{MSi}_6\text{O}_{18}\}$ [(001) projection, the unit cell is outlined]; (б) a fragment with shown extra-framework positions A, B and C.

- 2.5 – капустинит ${}^A\text{Na}_3{}^B(\text{Na}_{2.5}\square_{0.5}){}^C\square_2{}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$;
 3 – золотаревит ${}^A\text{Na}_3{}^B(\text{H}_2\text{O}, \square)_3{}^C\text{Na}_2{}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3$;
 4 – тисиналит ${}^A\text{Na}_3{}^B\square_3{}^C(\text{Mn}\square){}^M\text{TiSi}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3$;
 5 – ловозерит ${}^A(\text{Na}_2\square){}^B(\square, \text{H}_2\text{O})_3{}^C(\text{Ca}\square){}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{14}(\text{OH})_4$;
 6 – литвинскит ${}^A(\text{Na}_2\square){}^B(\square, \text{H}_2\text{O})_3{}^C\square_2{}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{13}(\text{OH})_5$.

Все минералы группы ловозерита являются эндемиками высокощелочных, в первую очередь – ультраагпаитовых пород. Наибольшее разнообразие и все сколько-либо значительные проявления этих минералов связаны с Ловозерским и Хибинским щелочными массивами на Кольском полуострове (Хомяков, 1990; Пеков, 2005). Члены группы ловозерита – яркий пример минералов, которые могут кристаллизоваться (из расплава или раствор-расплава) только в высокотемпературных ультранатриевых обстановках, поскольку их гетерополиэдрический каркас способен формироваться лишь при условии полной насыщенности цеолитных полостей катионами Na^+ (Пеков, 2005). За это же говорят и данные по синтетическим соединениям со структурами ловозеритового типа (Илюшин и др., 1983 и ссылки в этой работе). В то же время, минералы группы ловозерита в природе легко адаптируются к понижающейся щелочности, “безболезненно” теряя в позднегидротермальных или гипергенных условиях часть Na, что сопровождается гидратацией – протонированием “висячих” вершин Si-тетраэдров, а иногда и вхождением молекул H_2O в цеолитные каналы. Известно, что цирсианалит и казаковит на открытом воздухе быстро, иногда за считанные недели, изменяются с образованием ловозерита и тисиналита соответственно (Хомяков и др., 1978; Хомяков, 1990). Важно отметить, что при потере даже очень значительной части натрия M-Si-O каркас сохраняется, причем наблюдается скачкообразный переход от высоконатриевых членов группы к высокогидроксильным (Пеков и др., 2003; Пеков, 2005).

Открытие литвинскита (Пеков и др., 2000), а затем капустинита (Пеков и др., 2003) – минералов с существенно вакантной позицией C – заставило пересмотреть представления о том, что силикаты группы ловозерита непременно характеризуются заполнением этой позиции на величину, близкую как минимум к 1 а.ф. Однако оба этих минерала относятся к ОН-содержащим членам группы (а литвинскит, как установлено, является продуктом гидролитической трансформации капустинита), и, соответственно, представляется маловероятным, чтобы даже капустинит был первичным минералом. Нами предполагалось, что он может возникнуть в результате изменения таунэндита (Зубкова и др., 2021), однако последний был до настоящего времени известен как исключительная минералогическая редкость и изучен явно недостаточно, тогда как капустинит и особенно литвинскит – достаточно распространенные в Ловозерском массиве минералы.

Таунэндит недавно найден нами в Ловозере в значительном количестве, и на этом материале для него получены новые кристаллохимические и минералогические данные, которые в т.ч. позволяют говорить об индикаторной и существенной петролого-геохимической роли таунэндита в ультраагпаитовых породах. Этим вопросам и посвящена настоящая статья.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ И ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТАУНЭНДИТА

Таунэндит в качестве нового минерала описан в 2010 г. из керна скважины, пробуренной на горе Кванефельд (Куаннерсуит) в северной части щелочного комплекса Илимаусак в Южной Гренландии. Он был найден в виде бесцветных кавернозных зерен размером 0.01–0.05 мм, редко до 0.1 мм, в луяврите в ассоциации с альбитом, микроклином, арфведсонитом, эгирином, анальцимом, монацитом, витуситом-(Ce), науказитом и стенstrupином-(Ce) (Grey et al., 2010).

Минерал, близкий к илимаусакскому по идеализированной формуле, симметрии, параметрам элементарной ячейки и свойствам, был установлен в 1980-х гг. А.П. Хомяковым на г. Аллуайв в Ловозерском щелочном массиве. Его розовые и сиреневые зерна размером до 3 мм встречены в ультраагпаитовых пегматитах. В 1990 г. этот цирконосиликат был кратко охарактеризован как “минерал М39 состава $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, практически бескальциевый аналог цирсиналита”. Он оказался еще более, чем другие члены группы ловозерита, неустойчив на воздухе, что не позволило в тот период изучить этот минерал с должной степенью детальности. Отмечено, что он быстро переходит в атмосферных условиях в фазу приблизительного состава $\text{Na}_5\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3$, обозначенную как М41 (Хомяков, 1990). Судя по приведенным А.П. Хомяковым данным, сегодня мы можем, даже несмотря на отсутствие количественного химического анализа минерала М39, уверенно отождествить этот цирконосиликат с таунэндитом, а минерал М41 – с капустинитом.

Летом 2022 г. таунэндит в существенном количестве найден одним из авторов настоящей статьи (И.В.П.) в северной части Ловозерского массива, в ультраагпаитовых пегматоидных жилах, вскрытых недавно пройденной подземной выработкой на восточном фланге лопаритового рудника Карнасурт. Этот участок располагается на глубине около 100 м под северо-восточным склоном горы Карнасурт, где на поверхности, в правом борту долины Второго Восточного ручья, находятся хорошо известные своей богатой и яркой минералогией крупные пегматитовые тела, которым Е.И. Семенов (1972) присвоил номера 60, 61 и 62. Эти исходно ультраагпаитовые, а затем подвергшиеся гидротермальному и гипергенному изменению пегматиты пространственно и генетически приурочены к большому телу науяитов – пойкилитовых нефелин-содалитовых сиенитов (Семенов, 1972). Аналогичные науяиты, участками переходящие в тавиты – фельдшпатоидные сиениты с еще большим содержанием содалита – вскрыты подземными выработками под долиной Второго Восточного ручья, и именно они вмещают пегматоиды с таунэндитом. Благодаря значительной глубине заложения горных выработок ультраагпаитовые породы, вскрытые ими, совершенно свежие, без признаков низкотемпературного изменения. Индикатором этого служит присутствие в них неустойчивых в атмосферных условиях первичных гиперщелочных минералов, которые неминуемо разлагаются близ дневной поверхности: виллиомита, ломоносавита, казаковита, расвумита и др. К таким минералам, без сомнения, относится и таунэндит. Он образует здесь в эгирин-нефелин-содалит-микроклиновой породе красивые прозрачные ярко-сиреневые или светло-фиолетовые обособления (рис. 2, а) неправильной формы. Обычно они не превышают 2 см в поперечнике, но иногда достигают размеров 6×4 см. Изредка встречаются достаточно четкие изометричные кристаллы этого цирконосиликата размером до 5 мм, образованные гранями ромбоэдров (рис. 2, б). Таунэндит выступает в этой жильной породе аксессуарным компонентом, а участками его количество даже достигает пороодообразующего: 10–15 об. % (рис. 2, а). С таунэндитом ассоциируют эвдиалит, казаковит, виллиомит, ломоносавит, фосинаит-(Се), нордит-(Се), стенstrupин-(Се), шизолит, сапожниковит, сфалерит, молибденит, бартонит, расвумит. Интересно отметить, что этот расвумит содержит около 2 мас. % рубидия и в среднем имеет состав $(\text{K}_{0.95}\text{Rb}_{0.06})\text{Fe}_{1.98}\text{S}_3$. Таунэндит отсюда более устойчив на воздухе, чем М39 с г. Аллуайв: в комнатных условиях карнасуртский минерал в приповерхностной части крупных зерен полностью переходит в капустинит (точнее, его “антропогенный” аналог: см. ан. 2 в табл. 1), покрываясь выцветами термонаритта, не менее чем за два месяца. Мелкие зерна таунэндита за этот же период замещаются капустинитом нацело.

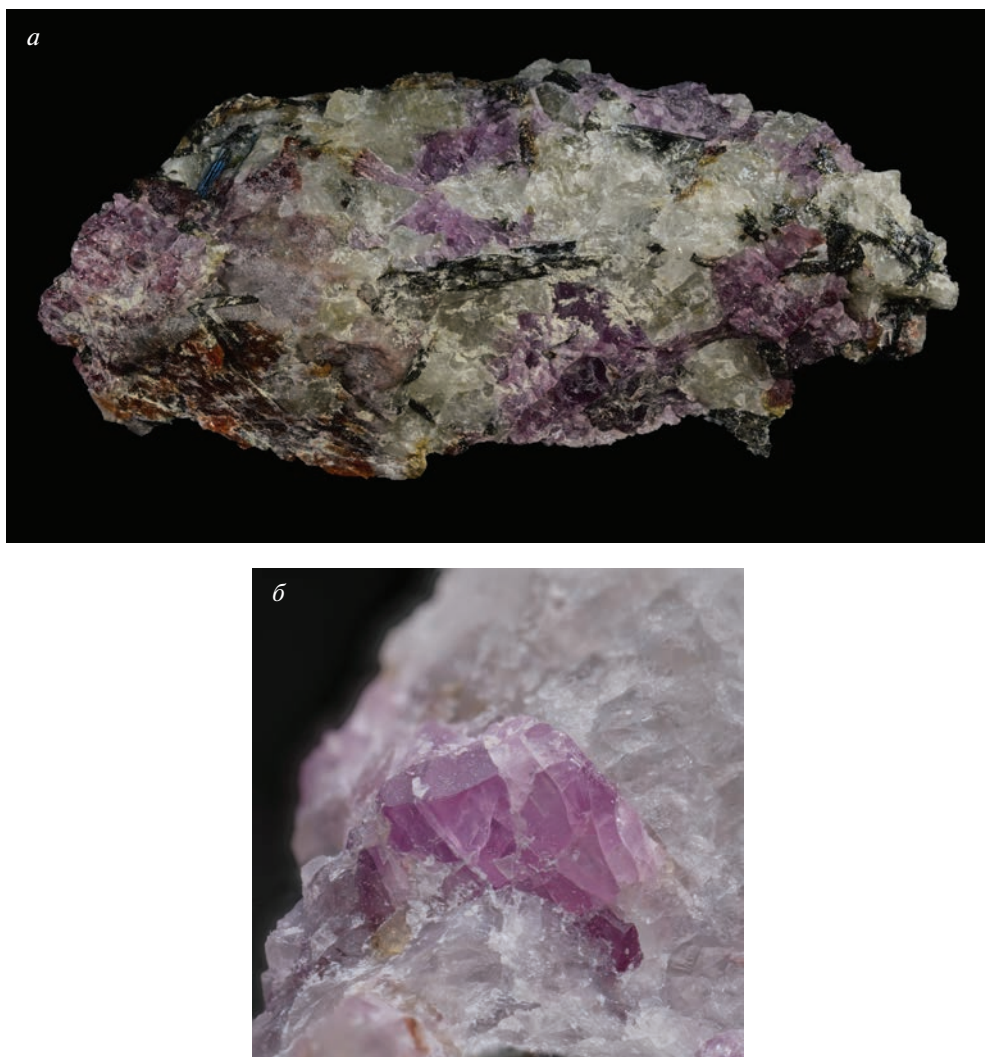


Рис. 2. Таунэндит с г. Карнасурт, Ловозерский массив: (а) светло-фиолетовые обособления в эгирин-нефелин-содалит-микроклиновой пегматоидной породе с коричневато-красным эвдиалитом (длина штуфа 5.5 см; фото: М.Б. Лейбов); (б) сиреневый кристалл (3 мм в поперечнике) в бесцветном содалите (фото: М.Д. Мильшина).

Fig. 2. Townendite from Mt. Karnasurt, Lovozero alkaline massif, Kola peninsula: (a) light violet grains with brownish-red eudialyte in aegirine-nepheline-sodalite-microcline pegmatoid rock (specimen width: 5.5 cm; photo: M.B. Leybov); (b) lilac crystal (3 mm in size) in colourless sodalite (photo: M.D. Mil'shina).

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Определение химического состава таунэндита с г. Карнасурт и продукта его изменения выполнено методом электронно-зондового микроанализа в Лаборатории локальных методов исследования вещества Геологического факультета МГУ на электронном микроскопе Jeol IT-500, оснащённом энергодисперсионным спектрометром X-Max-50 (Oxford Instruments). Использование волновых спектрометров оказалось не-

Таблица 1. Химический состав таунэндита (1, 3) и продуктов его изменения в атмосферных условиях (2, 4)**Table 1.** Chemical composition of townendite (1, 3) and products of its alteration in air (2, 4)

Компонент	Карнасурт, Ловозеро (наши данные)		Кванефельд, Илимаусак (Grey et al., 2010)	Аллуайв, Ловозеро ("минерал М41": Хомяков, 1990)
	1	2	3	4
	мас. %			
Na_2O	30.46	25.98	27.4	21.51
K_2O	—	—	0.04	
CaO	0.23	0.32	1.34	0.03
MnO	1.09	1.19	1.70	0.40
FeO	0.12	0.22	1.35	
Y_2O_3	—	—	2.12	
SiO_2	50.07	51.56	52.4	49.06
TiO_2	0.22	0.38	0.17	0.04
ZrO_2	15.92	16.39	11.9	16.26
SnO_2	—	—	0.91	
HfO_2	—	—		0.19
UO_2	—	—	0.59	
Сумма	98.12	96.04	99.9	87.49
Эмпирическая формула, рассчитанная на 6 атомов Si				
Na	7.08	5.86	6.08	5.11
Ca	0.03	0.04	0.16	0.00
Mn	0.11	0.12	0.17	0.04
Y	—	—	0.13	
U	—	—	0.02	
Fe	0.01	0.02	0.13	
Ti	0.02	0.03	0.01	0.00
Zr	0.93	0.93	0.67	0.97
Sn	—	—	0.04	
Hf	—	—		0.01
Si	6	6	6	6

Прочерк означает содержание компонента ниже предела обнаружения, пустая ячейка – нет данных.

возможным по причине того, что при необходимой для такого анализа силе тока зонда в этих высоконатриевых силикатах начинается интенсивная миграция Na в процессе измерения, что приводит к сильному искажению результатов. Анализ выполнялся при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока зонда 0.7 нА; зонд был расфокусирован до площадки 5×5 мкм для минимизации повреждения образца. Использовались следующие стандарты: Na, Si – альбит, Ca – диопсид, Mn – MnTiO_3 , Fe – FeS_2 , Ti – TiO_2 , Zr – Zr. Концентрации остальных элементов с атомными номерами выше, чем у кислорода, оказались ниже пределов обнаружения. Содержание H_2O не определялось; судя по данным ИК-спектроскопии (см. ниже), количество ОН-групп в нашем минерале незначительно.

Химический состав карнасуртского таунэндита и продукта его изменения на воздухе (“антропогенного” аналога капустинита) приведен в табл. 1, где для сравнения также дан состав гренландского образца и “минерала М41” – продукта изменения на воздухе “минерала М39” с г. Аллуайв.

Таунэндит из Илимаусака наиболее богат разнообразными примесями. В частности, суммарное содержание примесных – относительно состава, отвечающего идеализированной формуле $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$ – крупных катионов в нем (Ca, Mn, Y, U) составляет 0.48 а.ф., что более чем втрое превышает соответствующее значение для карнасуртского образца (0.14 а.ф.) и в 12 раз – для аллуайвского (0.04 а.ф.). По содержанию натрия наиболее близок к идеальному составу наш образец, в котором электронно-зондовым методом определено 7.08 а.ф. Na, тогда как в илимаусакском – только 6.08 а.ф. (табл. 1). Надо отметить, что, несмотря на старания минимизировать миграцию Na в ходе анализа, нам скорее всего полностью избежать ее не удалось, о чем говорит небольшое несоответствие – в сторону занижения – цифры 7.08 а.ф. данным по общему содержанию натрия, полученным в результате уточнения кристаллической структуры – 7.5 а.ф. (см. ниже), а также немного заниженная сумма ан. 1 в табл. 1. Наиболее “чистым” от примесей, судя по составу продукта изменения, был таунэндит с г. Аллуайв.

РЕНТГЕНОВСКИЕ ДАННЫЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Рентгеноструктурный анализ монокристалла таунэндита выполнен в Ресурсном центре “Рентгенодифракционные методы исследования” Научного парка СПбГУ на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy S, оснащенном микрофокусным источником PhotonJet (50 кВ, 1 мА) и детектором рентгеновских лучей HyPix-6000HE. Исследование проводилось с помощью монохроматического рентгеновского излучения $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) при комнатной температуре. Обработка первичных данных (коррекция интенсивностей) проводилась с использованием программного комплекса CrysAlisPro (CrysAlisPro, Agilent Technologies, версия 1.171.41.104a). Там же была введена поправка на поглощение: эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме шкалирования SCALE3 ABSPACK.

Минерал тригональный, пр. гр. $R\bar{3}m$, параметры элементарной ячейки: $a = 10.2910(3)$, $c = 13.1577(4) \text{ \AA}$, $V = 1206.77(7) \text{ \AA}^3$. Кристаллическая структура таунэндита уточнена с помощью программного пакета ShelX (Sheldrick, 2015), инкорпорированного в оболочку Olex2 (Dolomanov et al., 2015), до $R_1 = 0.023$ для 663 независимых отражений с $I \geq 2\sigma(I)$ на основе структурных данных для голотипного образца таунэндита (Grey et al., 2010). Заселенности катионных позиций рассчитывались по экспериментальным структурным данным с учетом результатов электронно-зондового анализа. Обозначение позиций и принципиальная схема их заселенности хорошо соответствуют таковым для голотипного таунэндита (Grey et al., 2010). Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структуры представлены в табл. 2. Координаты и параметры смещения атомов, заселенности позиций и суммы валентных усилий приведены в табл. 3 и 4, а избранные межатомные расстояния – в табл. 5.

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Инфракрасный (ИК) спектр таунэндита с г. Карнасурт (рис. 3), предварительно растертого в агатовой ступке и запрессованного в таблетку с KBr, снят на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел $360\text{--}3800 \text{ см}^{-1}$, при разрешающей способности 4 см^{-1} и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка из чистого KBr.

Таблица 2. Кристаллографические данные и параметры рентгеновского эксперимента и уточнения структуры таунэндита**Table 2.** Crystal data, data collection information and structure refinement details for townendite

Сингония	Тригональная
Пространственная группа	$R\bar{3}m$
a , Å	10.2910(3)
c , Å	13.1577(4)
V , Å ³	1206.77(7)
Z	3
$D_{\text{выч}}$, г/см ³	2.971
$\mu/\text{мм}^{-1}$	1.487
$F(000)$	1051.0
Излучение	MoK_α ($\lambda = 0.71073$)
Диапазон значений $2\Theta^\circ$	7.70–70.88
Диапазон значений h, k, l	$-16 \leq h \leq 16, -16 \leq k \leq 16, -21 \leq l \leq 20$
Всего рефлексов	5861
Всего независимых рефлексов	663 [$R_{\text{int}} = 0.026, R_{\text{sigma}} = 0.013$]
Данные/фиксированные параметры/уточняемые параметры	663/0/41
GoF	1.1334
R_1 [$I \geq 2\sigma(I)$], wR_2 [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.0231, 0.0668
R_1 , wR_2 (по всем данным)	0.0229, 0.0673
Максимальный/минимальный пики на разностной карте электронной плотности, $e \text{ Å}^{-3}$	0.89/–0.59

Таблица 3. Координаты и эквивалентные параметры смещения атомов (Å²), заселенность позиций и суммы валентных усилий (СВУ, в валентных единицах) в структуре таунэндита**Table 3.** Coordinates and equivalent displacement parameters (in Å²) of atoms, site occupancies and bond valence sums (BVS, in $v.u.$) for townendite

Позиция	x	y	z	$U(\text{eq})$	Заселенность	СВУ*
M	0	0	1/2	0.0080(1)	$\text{Zr}_{0.92}^{**}$	3.96
A	1/2	0	0	0.0212(3)	Na	1.12
B	1/2	0	1/2	0.0237(4)	$\text{Na}_{0.87}$	0.88
C	0	0	0.2527(1)	0.0162(4)	$\text{Na}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}$	1.29
Si	0.15065(3)	0.30129(5)	0.06761(4)	0.0107(1)	Si	4.09
O1	0.24156(7)	0.75844(7)	0.0679(1)	0.0197(3)	O	1.96
O2	0.1120(1)	0.8880(1)	0.1747(1)	0.0334(4)	O	1.94
O3	0.2545(2)	0	0	0.0312(4)	O	2.28

* Параметры взяты из работы (Bresle, O’Keeffe, 1991); ** значение соответствует уточненному электронному содержанию $e_{\text{ref}} = 36.8$ (при уточнении использовалась f -кривая Zr, возможные примеси не учитывались).

Таблица 4. Анизотропные параметры смещения ($\text{\AA}^2$) для атомов в структуре таунэндита
Table 4. Anisotropic displacement parameters (in $\text{\AA}^2$) of atoms in townendite structure

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
ZrM	0.0078(1)	0.0078(1)	0.0084(2)	0	0	0.0391(7)
NaA	0.0196(4)	0.0306(6)	0.017.1(5)	−0.0081(4)	−0.0040(2)	0.0153(3)
NaB	0.0223(6)	0.0341(8)	0.0187(7)	0.0076(5)	0.0038(3)	0.0170(4)
NaC	0.0150(5)	0.0150(5)	0.0187(6)	0	0	0.0075(2)
Si	0.0100(2)	0.0105(2)	0.0117(2)	−0.0011(1)	−0.00056(7)	0.0053(1)
O1	0.0190(4)	0.0190(4)	0.0263(6)	0.0018(2)	−0.0018(2)	0.0133(5)
O2	0.0550(9)	0.0550(9)	0.0124(6)	−0.0012(3)	0.0012(3)	0.044(1)
O3	0.0232(5)	0.0215(7)	0.048(1)	0.0224(7)	0.0112(3)	0.0107(3)

Таблица 5. Некоторые межатомные расстояния ($\text{\AA}$) в структуре таунэндита
Table 5. Selected interatomic distances (in $\text{\AA}$) in townendite structure

ZrM	O1	$2.089(1) \times 6$	NaA	O2	$2.303(2) \times 2$
$\langle \text{ZrM}-\text{O} \rangle$		2.089	NaA	O3	$2.526(2) \times 2$
			NaA	O1	$2.7277(5) \times 4$
Si	O2	1.569(2)	$\langle \text{NaA}-\text{O} \rangle$		2.571
Si	O1	1.621(1)			
Si	O3	$1.6371(4) \times 2$	NaB	O2	$2.6252(3) \times 4$
$\langle \text{Si}-\text{O} \rangle$		1.616	NaB	O3	$2.64906(6) \times 4$
			$\langle \text{NaB}-\text{O} \rangle$		2.637
			NaC	O2	$2.245(2) \times 3$
			NaC	O1	$2.549(2) \times 3$
			$\langle \text{NaC}-\text{O} \rangle$		2.397

ИК-спектры образцов двух других высоконатриевых цирконосиликатов группы ловозерита — цирсиалита и капустинита, приведенные на рис. 3 для сравнения, сняты на двухлучевом спектрометре SPECORD 75 IR. Образцы готовились по аналогичной методике таблетирования с KBr, а в пучок сравнения тоже помещалась аналогичная таблетка из чистого KBr.

ИК-спектры минералов группы ловозерита распадаются на два типа (Пекров и др., 2003; Mikhailova et al., 2022). К первому типу относятся спектры высоконатриевых минералов (цирсиалита, казаковита, коашвита, имандрита, капустинита, таунэндита) с низким содержанием водорода (менее 3 а.ф. H). В них в диапазонах 900–930 и 1015–1100 см^{-1} присутствуют две группы полос, относящихся к Si–O-валентным колебаниям апиальных и мостиковых связей тетраэдров шестичленного кольца соответствен-

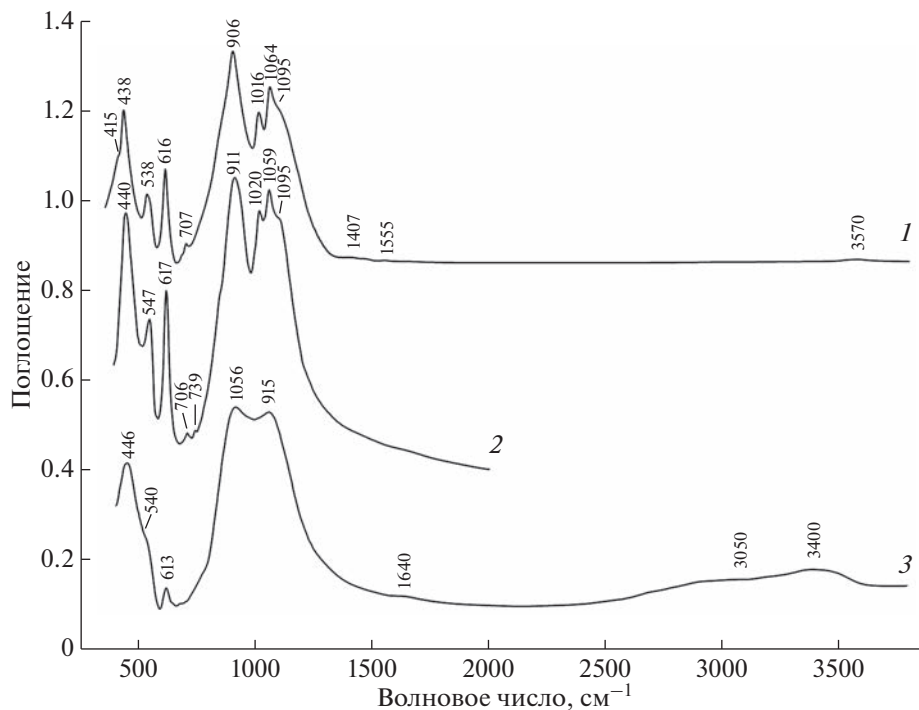


Рис. 3. ИК-спектры таунэндита с г. Карнасурт, Ловозерский массив (1), цирсиалита с г. Расвумчорр, Хибинский массив (2), и голотипного образца капустинита с г. Кедыкверпахк, Ловозерский массив (3).

Fig. 3. IR spectra of townendite from Mt. Karnasurt, Lovozero massif (1), zirsinalite from Mt. Rasvumchorr, Khibiny massif (2), and holotype specimen of kapustinite from Mt. Kedykverpakhk, Lovozero massif (3).

но. Второй тип объединяет спектры низконатриевых гидратированных минералов (с содержанием водорода 3 а.ф. и более). В ИК-спектрах этих минералов (ловозерита, тисиналита, литвинскита, золотаревита) в области Si–O-валентных колебаний наблюдаются три полосы, самая сильная из которых имеет максимум поглощения при 1005–1015 cm^{-1} и относится к смешанным валентным колебаниям шестичленного кольца. Деформационные колебания угла O–Si–O в кремнекислородном кольце проявляются в виде полосы в интервале 610–620 cm^{-1} .

В области O–H-валентных колебаний в ИК-спектрах минералов группы ловозерита можно выделить три диапазона (3500–3600, 3400–3500 и 2800–3400 cm^{-1}), соответствующих нейтральным силанольным группам Si–OH, молекулам H_2O и кислотным группам (преимущественно, катионам оксония H_3O^+ : Зубкова и др., 2021). В ИК-спектре таунэндита с г. Карнасурт в области O–H-валентных колебаний наблюдается только одна очень слабая полоса силанольных групп при 3570 cm^{-1} . Ее незначительная интенсивность позволяет говорить только о следовых количествах аниона OH^- . Кроме того, в спектре этого образца присутствуют две очень слабые полосы в области 1400–1600 cm^{-1} , которые могут относиться как к карбонатным группам примесных фаз, образовавшимся в результате реакции минерала с атмосферным диоксидом углерода (возможно, непосредственно при растирании образца в ступке), так и к катионам H^+ , не образующим ковалентной связи с кислородом.

ИК-спектр таунэндита публикуется впервые.

В целом ИК-спектр таунэндита близок к спектру цирсиалита. Наиболее существенное различие между спектрами этих минералов состоит в положении полосы Zr-O -валентных колебаний в области $530\text{--}550\text{ см}^{-1}$. Кроме того, в области низкочастотных решеточных колебаний (ниже 500 см^{-1}) в спектре таунэндита присутствует полоса при 438 см^{-1} с плечом при 415 см^{-1} , тогда как в спектре цирсиалита в этой области наблюдается полоса при 440 см^{-1} . Предположительно, эти различия связаны с различными силовыми характеристиками внекаркасных катионов Ca^{2+} и Na^+ , которые вовлекаются в решеточные колебания.

В ИК-спектре капустинита, по сравнению со спектрами таунэндита и цирсиалита, полосы Si-O -валентных колебаний уширены, что связано с неупорядоченным распределением протонированных и непротонированных кремнекислородных тетраэдров в кольце. Широкая полоса с максимумом при 3400 см^{-1} является суперпозицией полос O-H -валентных колебаний силанольных групп и примесных молекул воды, а широкое плечо при 3050 см^{-1} относится к ионам оксония. Деформационные колебания угла H-O-H молекулы воды проявляются в виде слабой полосы при 1640 см^{-1} .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кристаллохимические особенности таунэндита и процессы его изменения

Таунэндит – единственный минерал в группе ловозерита, который содержит в идеализированной формуле 9 катионов металлов: $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$. Хотя реальные составы даже свежего таунэндита обнаруживают некоторый дефицит катионов относительно этой цифры (ан. 1 и 3 в табл. 1), дефицит этот по сравнению с другими членами группы небольшой: с учетом структурных данных (табл. 3), можно говорить, что в нашем карнасуртском образце (который является на сегодня самым катионно-насыщенным среди всех когда-либо изучавшихся образцов минералов группы ловозерита) он составляет менее 0.5 а.ф. Причин этого дефицита, отразившегося в небольшой вакансионности позиции *B* (табл. 3), может быть две: (1) некоторая гидратированность образца (в нашем случае она совсем незначительна: см. выше) и (2) присутствие примесей двухвалентных катионов (Mn , Ca), замещающих Na^+ , что требует дополнительного понижения количества натрия для соблюдения баланса зарядов. В первую очередь именно по последней причине илимаусакский таунэндит, богатый разнообразными примесями, ощущаем беднее натрием, чем ловозерский (табл. 1). Наиболее близким к идеальному составу определенно был образец с г. Аллуйв (М39 А.П. Хомякова), для которого, к сожалению, не удалось определить содержание натрия в исходном минерале. Скорее всего, именно эта “чистота” и сделала аллуйвский таунэндит самым неустойчивым на воздухе: можно предположить, что примеси более высоковалентных, чем натрий, крупных катионов (Ca^{2+} , Mn^{2+} , REE^{3+} , U^{4+}), которые образуют более прочные по сравнению с Na^+ химические связи с атомами кислорода каркаса, способны стабилизировать этот минерал в атмосферных условиях. Заметим, что авторы описания гренландского таунэндита (Grey et al., 2010) вообще ничего не говорят о его устойчивости или неустойчивости на воздухе – не исключено, что именно по причине того, что каких-либо процессов его изменения они просто не наблюдали.

Как по ИК-спектру (рис. 3), так и по особенностям кристаллической структуры к таунэндиту (рис. 1) наиболее близок из всех минералов группы ловозерита цирсиалит $\text{Na}_6\text{CaZrSi}_6\text{O}_{18}$. Октаэдрически координированная позиция *M* в нашем образце практически полностью заселена Zr со средней длиной связи Zr-O , равной $2.089\text{ \AA}$. Позиция *A* в карнасуртском таунэндите полностью заселена Na , а позиция *B* – почти полностью (табл. 3). Средние длины связей в полиэдрах AO_8 и BO_8 равны 2.571 и $2.637\text{ \AA}$

соответственно (табл. 5), что и объясняет более легкое удаление Na из позиции *B*. Главное отличие таунэндита от цирсиалита заключается в содержимом октаэдрической позиции *C*: в таунэндите это преимущественно Na (со средней длиной связи $\text{Na}-\text{O} = 2.397 \text{ \AA}$), а в цирсиалите Ca (или $\text{Ca} + \text{Mn}$: Хомяков, 1990). Условие баланса зарядов требует, чтобы позиция *C* в цирсиалите была заселена двухвалентными катионами максимум наполовину, тогда как у таунэндита заселенность позиции одновалентным катионом Na в идеальном случае стопроцентная: 2 а.ф. Несмотря на эти различия, у таунэндита и цирсиалита характеристики октаэдра CO_6 (степень искажения, длины связей $\text{C}-\text{O}$ и объем) практически одинаковы, как и подобные значения для других полиэдров, центрированных каркасными и внекаркасными катионами. Расчет локального баланса валентных усилий для исследованного нами таунэндита (табл. 3), как и ИК-спектр, подтверждает отсутствие в минерале ОН-групп в сколь-либо значимом количестве.

Натрий-дефицитные ОН-содержащие члены группы ловозерита – типичные трансформационные минеральные виды, согласно терминологии А.П. Хомякова (1990), т.е. такие, что возникают только путем твердофазного преобразования соответствующих минералов-предшественников. В случае ловозеритоподобных силикатов это преобразование заключается в удалении той или иной части Na^+ с заменой соответствующего количества O^{2-} на OH^- в “висячих” вершинах тетраэдров. Надежно установлено, в т.ч. с помощью модельных экспериментов, что именно таким путем тисиналит развивается по казаковиту, ловозерит – по цирсиалиту, а литвинскит – по капустиниту. Во всех этих случаях натрий выносятся только из позиций в каналах: освобождаются позиции *B* и иногда частично – *A*. Содержимое позиции *C* в ходе этих трансформаций сколь-либо ощутимо не затрагивается; в частности, двухвалентные *C*-катионы – Ca и Mn – остаются в кристалле (Хомяков и др., 1978; 1990; Пеков и др., 2003; Пеков, 2005). Последнее представляется вполне закономерным по уже упоминавшейся причине: Ca^{2+} и Mn^{2+} образуют более прочные связи с O^{2-} , чем Na^+ .

Однако капустинит, являясь непосредственной протофазой литвинскита, тоже относится к гидроксилсодержащим членам группы ловозерита. Это позволило нам, опираясь на общие представления о свойствах минералов данной группы и на опубликованные сведения о переходе минерала М39 в М41 (Хомяков, 1990), предположить для капустинита трансформационную природу с таунэндитом в качестве протофазы (Зубкова и др., 2021). В ходе подготовки настоящей работы это подтвердилось экспериментально на карнасуртском материале (ан. 1 и 2 в табл. 1). Обобщив известные на сегодня данные о составе, кристаллохимических особенностях и поведении бедных одновременно Ca и Mn ($\text{Ca} + \text{Mn} < 0.5$ а.ф.) цирконосиликатов группы ловозерита, можно вывести два эволюционных ряда (как минимум двустадийных), которые определенно реализуются в природе. Сначала в любом случае кристаллизуется из расплава (магматического или пегматитового) наиболее катионно-насыщенный безгидроксильный минерал – таунэндит, который затем подвергается гидротермальному, а в случае попадания в зону выветривания – еще и гипергенному изменению, и финальным продуктом в обоих случаях оказывается максимально обедненный натрием минерал – литвинскит. Эти ряды, имея, таким образом, один и тот же исходный и один и тот же конечный минерал, различаются по кристаллохимическому механизму трансформации на промежуточных стадиях.

Первый, определенно чаще реализующийся в природе эволюционный ряд характеризуется выносом натрия сначала из позиции *C*, а на второй стадии уже из *B* и частично из *A*. Схема этих трансформаций в упрощенном виде (не включая второстепенные катионы) выглядит так: таунэндит ${}^A\text{Na}_3{}^B\text{Na}_3{}^C\text{Na}_2{}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{18} \rightarrow$ капустинит ${}^A\text{Na}_3{}^B(\text{Na}_{2-3}\square_{0-1}){}^C\square_2{}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{15-16}(\text{OH})_{2-3} \rightarrow$ литвинскит

$A(Na_{2-3}\square_{0-1})^B(\square, H_2O)_3C\square_2^M ZrSi_6O_{13-14}(OH)_{5-6}$. Существование этого ряда хорошо подтверждается экспериментами.

Второй эволюционный ряд отличается тем, что натрий в позиции *C* на первой стадии сохраняется. В этом случае он сначала удаляется из *B*, заменяясь там на молекулы воды, а на второй стадии выносится из *C* и частично из *A*, что сопровождается существенным освобождением позиции *B* от H_2O : таунэндит $A Na_3^B Na_3^C Na_2^M ZrSi_6O_{18} \rightarrow$ золотаревит $A Na_3^B (H_2O, \square)_3^C Na_2^M ZrSi_6O_{15}(OH)_3 \rightarrow$ литвинскит $A (Na_{2-3}\square_{0-1})^B (\square, H_2O)_3^C \square_2^M ZrSi_6O_{13-14}(OH)_{5-6}$. Этот ряд экспериментально не смоделирован, но, в частности, подтверждается существованием в природе промежуточной между золотаревитом и литвинскимитом фазы, имеющей, по результатам определения структуры (Ямнова и др., 2015), такую кристаллохимическую формулу: $A (Na_{1.35}K_{0.3}\square_{1.35})_{\Sigma 3}^B \square_3^C (Na_{0.9}Mn_{0.5}\square_{0.6})_{\Sigma 2}^M (Zr_{0.95}Nb_{0.05})_{\Sigma 1} \{Si_6O_{12}(OH)_{2.34}O_{0.66}\}_{\Sigma 3}(OH)_3$. Этот цирконосиликат найден одним из авторов настоящей статьи (И.В.П.) в частично выветрелом пегматите № 60, обнажающемся в борту долины Второго Восточного ручья на г. Карнасурт.

Индикаторное и петролого-геохимическое значение таунэндита

Родоначальник обсуждаемой группы минералов — ловозерит — был открыт в Ловозерском массиве в 1930-х гг. и описан как порообразующий компонент (до 20% от объема) специфических порфировидных агпаитовых пород, получивших название ловозеритовых луявритов. Они оказались в Ловозере широко распространенными: автор описания ловозерита как нового минерального вида В.И. Герасимовский отмечает такие породы на горах Вавнбед, Пьялкимпор, Флора, Аллуайв, Кедыкверпахк, Ангвундасчорр, Сенгисчорр, Паргуайв и Маннепахк (Герасимовский, 1940). Позже они были обнаружены в виде достаточно крупных тел и в других частях Ловозерского массива (один из отрогов горы Карнасурт даже получил название Ловозеритовый мысок), а в 1950-х гг. рассматривались как потенциальные комплексные редкометалльные (U, Th, Zr, Nb, Ta, REE) руды (Буссен, 1958); среди них был выделен ряд разновидностей, в т.ч. ловозерит-ломоносовитовые и ловозерит-мурманитовые порфировидные луявриты. Эти породы относят к пятой интрузивной фазе становления Ловозерского плутона (Буссен, Сахаров, 1972).

Ловозерит сегодня рассматривается как минерал с идеализированной формулой $Na_3CaZrSi_6O_{15}(OH)_3$, а вариации его реального состава (внутривидовое химическое разнообразие) в целом отвечают, с учетом формальных требований к определению минерального вида, следующим пределам: $Na_{3-y}(Ca, Mn)_{0.5-1}(Zr, Ti, Fe^{3+})Si_6O_{18-x}(OH)_x \cdot 0-1H_2O$, где $3 \leq x \leq 5.5$ и $y \leq 1.5$ (Pekov et al., 2009). Такое определение базируется на первом количественном анализе ловозерита, приведенном в работе (Герасимовский, 1940). Позже порообразующий цирконосиликат из ловозеритовых луявритов Ловозера неоднократно изучался, в т.ч. публиковались его анализы (Буссен, Сахаров, 1972; Семенов, 1972). При этом наряду с составами, отвечающими этой формуле, т.е. собственно ловозериту, приводились анализы, соответствующие сегодняшнему литвинскому, имеющему идеализированную формулу $Na_3ZrSi_6O_{13}(OH)_5$, а пределы колебаний состава — $Na_{3-y}(Mn, Ca)_{0-0.5}(Zr, Ti, Nb, Fe^{3+})Si_6O_{18-x}(OH)_x \cdot 0-1H_2O$, где $4 \leq x \leq 6$ и $y \leq 1$ (Pekov et al., 2009; Зубкова и др., 2021). Надо отметить, что до описания литвинскита как нового минерала (Пеков и др., 2000) любой состав Na-дефицитного цирконосиликата группы ловозерита относили к минеральному виду ловозериту, независимо от количества двухвалентных катионов и от характера содержимого позиции *C* (Буссен, Сахаров, 1972; Семенов, 1972; Черницова и др., 1975; Тамазян, Малиновский, 1990).

Сегодня можно уверенно говорить, что в Ловозере литвинскит распространен широко, причем не только в высокощелочных пегматитах и пегматоидах, откуда он наилучшим образом изучен (Пеков и др., 2000; Ямнова и др., 2001; Золотарев, 2007; Зубкова и др., 2021), но и в ловозеритовых луавритах, где определенно и сосредоточена главная масса этого минерала. Так, литвинскиту отвечает анализ № 2 в табл. 46 в книге (Буссен, Сахаров, 1972) – это пороодообразующий минерал ловозерит-мурманитовых порфировидных луавритов г. Вавнбед. Нами пороодообразующий Na-дефицитный литвинскит с суммарным содержанием двухвалентных катионов 0.43 а.ф. ($\text{Mn}_{0.24}\text{Ca}_{0.19}$) установлен в ловозеритовых луавритах долины р. Мотчисуай. В порфировидных луавритах приповерхностных зон Ловозерского массива литвинскит формирует с ловозеритом непрерывный ряд твердых растворов, в котором главной варьирующей величиной выступает суммарное содержание двухвалентных С-катионов – Ca + Mn. В то же время, в гидротермально и гипергенно измененных ловозерских пегматитах литвинскит развит намного шире, чем ловозерит (последний здесь редок), в отличие от пегматитов соседнего Хибинского массива, где картина обратная (Костылева-Лабунцова и др., 1978; Хомяков, 1990; Пеков, 2005), вероятно, по причине более высокого общего содержания Ca.

Учитывая, что двухвалентные С-катионы – Ca и Mn – практически не теряются при низкотемпературном изменении минералов группы ловозерита, можно заключить, что литвинскит в порфировидных луавритах приповерхностных частей Ловозерского массива – это финальный продукт изменения таунэндита, который, таким образом, и был пороодообразующим минералом их протопород. Эти протопороды, несомненно, были ультраагпаитовыми, в пользу чего говорит хотя бы распространение в них мурманита – классического трансформационного минерала, заместившего ломоносовит, один из главных индикаторов ультраагпаитовых обстановок (Хомяков, 1990). Иногда здесь наблюдается и свежий ломоносовит, тогда как формально безгидроксильные (цирсиалит, таунэндит) или же низкогидроксильные (≤ 3 OH-групп на формулу: капустинит, золотаревит) цирконосиликаты группы ловозерита в приповерхностных условиях не встречаются: они найдены только в материале из глубоких горных выработок или в кернах скважин. Это, а также тесная ассоциация минералов ряда ловозерит–литвинскит (без реликтов цирсиалита или капустинита) со свежим ломоносовитом, позволяет заключить, что высоконатриевые минералы группы ловозерита легче изменяются в гидротермальных условиях, нежели ломоносовит, и в целом более чувствительны, чем он, к понижению агпаитности системы.

Не вызывает сомнения, что таунэндит, самый богатый натрием член группы ловозерита – очень чуткий и надежный индикатор сверхвысокой агпаитности, и присутствие продуктов его трансформаций, в первую очередь литвинскита, однозначно свидетельствует о том, что данная порода на ранних стадиях своего развития была ультращелочной (ультраагпаитовой).

Обсуждавшееся выше очень близкое структурное родство таунэндита и цирсиалита и распространение в порфировидных луавритах Ловозера промежуточных членов ряда ловозерит–литвинскит, в которых суммарное количество двухвалентных С-катионов – Ca и Mn – колеблется вблизи значения 0.5 а.ф. при $\text{Ca} > \text{Mn}$, позволяет считать, что цирсиалит и таунэндит формируют в протопородах порфировидных ловозеритовых луавритов непрерывный изоморфный ряд.

Полученные нами данные палеоминералогических реконструкций вкупе с результатами анализа ранее опубликованных материалов говорят за то, что таунэндит, до настоящего времени рассматривавшийся как исключительная минералогическая редкость, является на самом деле распространенным минералом на глубоких горизонтах Ловозерского массива, где находятся свежие, мало затронутые позднегидротермальными изменениями и совсем не затронутые выветриванием ультраагпаитовые интрузивные породы. Главное его количество сосредоточено в составе свежих пород пятой

интрузивной фазы, которые можно назвать “порфировидными таунэндитовыми луавритами” и “порфировидными цирсиналит-таунэндитовыми луавритами”. Подобные породы отмечались в керне скважин в разных частях Ловозерского массива, но сколь-либо детально они не изучены, в т.ч. потому что образцы быстро разрушаются на воздухе. А.П. Хомяков предложил для наиболее обогащенных такими высоконатриевыми минералами группы ловозерита пород, вскрытых скважинами на горах Ангвундасчорр и Сенгисчорр, условное название “цирсиналититы”, а сами эти породообразующие ловозеритоподобные минералы, тоже недоизученные, обозначил совокупно как М40, дав приблизительную общую формулу $\text{Na}_{<6}(\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{4+}, \text{Ca})_{<1}\text{ZrSi}_6(\text{O}, \text{OH})_{18}$ (Хомяков, 1990). Судя по анализу, опубликованному в процитированной книге, М40 — это цирконосиликат, пограничный по составу между капустинитом и его гипотетическим аналогом с $(\text{Mn}, \text{Ca}) > 0.5$ а.ф., то есть как раз такого состава в части С-катионов, каким обладают наиболее характерные для “классических” порфировидных ловозеритовых луавритов породообразующие минералы (Буссен, Сахаров, 1972), относимые сегодня к ряду ловозерит—литвинскит. Не вызывает сомнения, что продуктами низкотемпературного преобразования именно таких “цирсиналититов” (которые, в свою очередь, представляются продуктами ранней стадии изменения “порфировидных цирсиналит-таунэндитовых луавритов”) в приповерхностных зонах Ловозерского массива являются порфировидные ловозеритовые луавриты — породы, богатые цирконосиликатами ряда ловозерит—литвинскит.

Эвдиалита эти породы как правило содержат относительно немного, а иногда вообще не содержат, и члены ряда ловозерит—литвинскит оказываются в них важными, нередко главными или даже единственными значимыми концентраторами циркония и гафния. Соответственно, в их свежих ультраагпаитовых протопородах главными носителями этих элементов выступают цирконосиликаты ряда цирсиналит—таунэндит. Именно эти члены группы ловозерита при повышении щелочности (агпаитности) постепенно сменяют (“вытесняют”) эвдиалит — ведущий концентратор циркония в большинстве агпаитовых пород, в т.ч. в Ловозерском массиве (Когарко и др., 1988). Это и неудивительно: содержание Na_2O в таунэндите (около 30 мас. %) и цирсиналите (около 26 мас. %) значительно выше, чем в минералах группы эвдиалита, где оно крайне редко поднимается выше 15–16 мас. %.

В большом количестве таунэндит кристаллизовался также в ультращелочных пегматитах и пегматоидах Ловозера. Здесь он практически всегда находится вместе с эвдиалитом, причем в одних случаях наблюдается замещение эвдиалита таунэндитом, а в других реакционные взаимоотношения между эвдиалитом и таунэндитом (описанное выше проявление на г. Карнасурт) или псевдоморфозами по нему отсутствуют. Судя по размерам монокристалльных зерен литвинскита (пегматит Шкатулка на г. Аллуайв) и капустинита (пегматит Палитра на г. Кедыкверпахк), представляющих собой, как теперь понятно, гомоосевые псевдоморфозы по кристаллам таунэндита, последние могут достигать 7 см (а их сростки — 15 см) в поперечнике. Немногим меньшие размеры (до 6×4 см) имеют мономинеральные обособления свежего таунэндита, наблюдавшиеся нами на г. Карнасурт.

Капустинит и литвинскит зафиксированы в существенно содалитовых с уссингитом, виллиомитом, вуоннемитом, эвдиалитом, стенструпином-(Се), канкрисилитом, грайситом, термонатритом ультраагпаитовых породах щелочного массива Сент-Илер в Квебеке, Канада (Horváth et al., 2019). Не вызывает сомнения, что и здесь это продукты изменения таунэндита.

Судя по данным из работы (Grey et al., 2010), в содержащем таунэндит илимаусакском ультраагпаитовом луаврите этот минерал тоже выступает главным концентратором циркония. Ультращелочной характер этой породы подчеркивается присутствием не только

таунэнди́та, но и другого надежного индикатора сверхвысокой агпаитности – витусита-
(Ce) $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$.

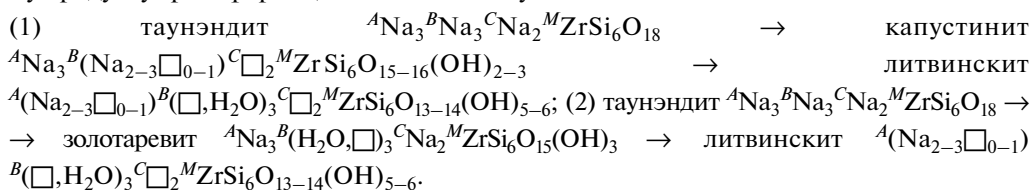
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Таунэндит, ранее считавшийся исключительно редким минералом, обнаружен нами в значительном, до породообразующего, количестве в жильной пегматоидной породе, вскрытой шахтной выработкой на глубоких горизонтах горы Карнасурт в Ловозерском щелочном массиве (Кольский полуостров). Этот цирконосиликат образует здесь крупные – до 6×4 см – обособления, находящиеся в ассоциации не только с типичными компонентами агпаитовых пород – микроклином, содалитом, нефелином, эгирином, эвдиалитом, но и с характерными минералами неизмененных (свежих) ультраагпаитовых образований – виллиомитом, ломоносовитом, казаковитом, фосинаитом-(Ce), нордитом-(Ce), стенструпином-(Ce), бартонитом, расвумитом.

Таунэндит, имеющий идеализированную формулу $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, является не только наиболее катионно-насыщенным, но и самым высокощелочным из всех членов группы ловозерита. По химическому составу карнасуртский таунэндит существенно ближе к конечному члену, чем обогащенный целым рядом примесей голотипный материал из луявритов щелочного массива Илимаусак (Ю. Гренландия). В нашем образце единственной значимой примесью является Mn (1.1 мас. % MnO). Кристаллическая структура карнасуртского таунэнди́та решена на монокристалле ($R_1 = 2.29\%$) в пространственной группе $R\bar{3}m$. Его упрощенная кристаллохимическая формула такова: ${}^A\text{Na}_3{}^B(\text{Na}_{2.7}\square_{0.3})\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$ (курсивными буквами обозначены катионные позиции). Структурные данные и ИК-спектр карнасуртского таунэнди́та (публикуемый для этого минерала впервые) показывают его близкое родство с цирси́налитом и присутствие лишь следовых количеств ОН-групп при отсутствии молекулярной воды. Это родство должно облегчать формирование непрерывного изоморфного ряда цирси́налит–таунэндит, существование которого предполагается нами в ультраагпаитовых интрузивных породах глубоких зон Ловозерского массива.

Карнасуртский таунэндит малоустойчив в атмосферных условиях и в течение первых месяцев нахождения на воздухе полностью переходит в капу́стинит в приповерхностной части крупных зерен, мелкие же зерна таунэнди́та замещаются капу́стинитом нацело. Разновидности таунэнди́та с повышенными содержаниями примесей крупных катионов, более высоковалентных, чем натрий (Mn^{2+} , Ca и др.), оказываются стабильнее на воздухе.

Именно таунэндит является тем протоминералом, за счет которого образуются путем выноса Na и гидратации бедные одновременно Ca и Mn ($\text{Ca} + \text{Mn} < 0.5$ атома на формулу) ОН-содержащие цирконосиликаты группы ловозерита, распространенные во многих породах Ловозерского массива, а также известные в пегматитах Хибин и Сент-Илера. Нами выявлено два различающихся по кристаллохимическому механизму эволюционных ряда, приводящих в природе к переходу от таунэнди́та к финальному продукту трансформаций – литвински́ту:



Проведенные палеоминералогические реконструкции (учитывающие в т.ч. опубликованные ранее результаты изучения керна скважин) показывают, что таунэндит и промежуточные члены ряда таунэндит–цирси́налит широко распространены на глу-

боких горизонтах Ловозерского массива в мало затронутых позднегидротермальными изменениями и не затронутых выветриванием ультрааппаитовых интрузивных породах и пегматитах. Главное количество этих минералов сосредоточено в составе свежих пород пятой интрузивной фазы Ловозерского плутона. Эти первичные породы можно назвать “порфиroidными таунэндитовыми лувявритами” и “порфиroidными цирсианалит-таунэндитовыми лувявритами”, и именно они являются протопородами хорошо известных порфиroidных ловозеритовых лувявритов, где породообразующие (до 20 об. %) минералы группы ловозерита представлены цирконосиликатами ряда ловозерит–литвинскит. Таким образом, ловозеритовые лувявриты – это продукт гидротермального, а в случае нахождения близ дневной поверхности еще и гипергенного преобразования исходно ультрааппаитовых цирсианалит-таунэндитовых лувявритов.

Таунэндит, как и цирсианалит, является, с одной стороны, ярким индикатором ультрааппаитовой обстановки высокотемпературной кристаллизации, а с другой – определенно важным, а в ряде случаев и главным концентратором циркония и гафния в свежих ультрааппаитовых породах, распространенных на глубоких горизонтах Ловозерского массива. При экстремальном повышении щелочности (аппаитности) цирсианалит, содержание в котором Na_2O составляет около 26 мас. %, и таунэндит (около 30 мас. % Na_2O) “вытесняют” эвдиалит – минерал с вдвое меньшим количеством натрия.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны главному геологу Ловозерского ГОКа Е.Е. Брыку за помощь в организации исследовательских работ на действующем руднике, а М.Б. Лейбову и М.Д. Мильшиной – за профессиональную фотосъемку образцов с таунэндитом. ИК-спектроскопическое исследование выполнено по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119092390076-7. Электронно-зондовые исследования проводились на оборудовании, приобретенном в рамках Программы развития Московского университета имени М.В. Ломоносова. Рентгеновское изучение минерала осуществлено на оборудовании РЦ “Рентгенодифракционные методы исследования” СПбГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Буссен И.В. Ловозеритовые лувявриты реки Элемарайк (геолого-минералогическая характеристика). Отчет по теме “Ловозерское комплексное месторождение редких металлов”. Фондовые материалы. Апатиты, Кольский филиал АН СССР, **1958**. С. 221.

Буссен И.В., Сахаров А.С. Петрология Ловозерского щелочного массива. Л.: Наука, **1972**. С. 296.

Герасимовский В.И. Новый минерал из Ловозерских тундр-ловозерит // Тр. Ин-та геол. наук. **1940**. В. 31. С. 9–15.

Золотарев А.А. Кристаллохимия минералов групп лабунцовита и ловозерита. Дис. канд. геол.-минер. наук, СПб.: СПбГУ, **2007**. 198 с.

Зубкова Н.В., Пекон И.В., Чуканов Н.В., Гришин В.Г., Кошлякова Н.Н., Япаскурт В.О., Ксенофонов Д.А., Турчкова А.Г., Пуцаровский Д.Ю. Новые данные по минералогии и кристаллохимии группы ловозерита: необычные разновидности казаковита и литвинскита // ЗРМО. **2021**. Ч. 150. № 5. С. 134–152.

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 СССР. **1983**. Т. 271. № 5. С. 1133–1136.

Когарко Л.Н., Лазуткина Л.Н., Кригман Л.Д. Условия концентрирования циркония в магматических процессах. М.: Наука, **1988**. 121 с.

Костылева-Лабунцова Е.Е., Боруцкий Б.Е., Соколова М.Н., Шлюкова З.В., Дорфман М.Д., Дудкин О.Б., Козырева Л.В. Минералогия Хибинского массива. Т. 2. М.: Наука, **1978**. 586 с.

Кривовичев С.В. Локальный подход и теория ловозеритовых структур // Тр. МИАН. **2015**. Т. 288. С. 120–132.

Пеков И.В. Генетическая минералогия и кристаллохимия редких элементов в высокощелочных постмагматических системах. Дис. 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.

Семенов Е.И. Минералогия Ловозерского щелочного массива. М.: Наука, 1972. 307 с.

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.

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

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.

Townendite, $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, an Indicator of Extremely High Agpaicity and Important Concentrator of Zirconium in Peralkaline Rocks of the Lovozero Pluton, Kola Peninsula

I. V. Pekov^{a, b, *}, A. A. Zolotarev^c, N. V. Chukanov^d, V. O. Yapaskurt^a, and A. G. Turchkova^a

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

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

^cDepartment of Crystallography, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

^dFederal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Moscow Oblast, Russia

*e-mail: igorpekov@mail.ru

Townendite, ideally $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, earlier considered as an extremely rare mineral, is found in large amount in a hyperagpaite pegmatoid aegirine-nepheline-sodalite-microcline rock with eudialyte, kazakovite, villiaumite, lomonosovite and alkali sulfides in deep levels at Mt. Karnasurt, Lovozero alkaline pluton, Kola peninsula, Russia. Townendite forms transparent lilac to light violet segregations up to 6×4 cm. Its crystal structure was studied on single-crystal XRD data, $R_1 = 2.29\%$. The mineral is trigonal, $R\bar{3}m$, $a = 10.2910(3)$, $c = 13.1577(4)$ Å, $V = 1206.77(7)$ Å³, and $Z = 3$. The simplified crystal chemical formula derived from the structure refinement is: ${}^A\text{Na}_3{}^B(\text{Na}_{2.7}\square_{0.3}){}^C{}^C(\text{Na}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}){}^D{}^D\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$. The IR spectrum shows only trace amount of OH groups. Townendite serves as a proto-phase for the formation in nature of Ca- and Mn-poor ($\text{Ca} + \text{Mn} < 0.5 \text{ apfu}$) OH-bearing lovozerite-group zirconosilicates. Two different in crystal chemical mechanism natural evolution series are found: (1) townendite ${}^A\text{Na}_3{}^B\text{Na}_3{}^C\text{Na}_2{}^D\text{ZrSi}_6\text{O}_{18} \rightarrow$ kapustinite ${}^A\text{Na}_3{}^B(\text{Na}_{2-3}\square_{0-1}){}^C\square_2{}^D\text{ZrSi}_6\text{O}_{15-16}(\text{OH})_{2-3} \rightarrow$ litvinskite ${}^A(\text{Na}_{2-3}\square_{0-1}){}^B(\square, \text{H}_2\text{O})_3{}^C\square_2{}^D\text{ZrSi}_6\text{O}_{13-14}(\text{OH})_{5-6}$; (2) townendite $\rightarrow$ zolotarevite ${}^A\text{Na}_3{}^B(\text{H}_2\text{O}, \square)_3{}^C\text{Na}_2{}^D\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3 \rightarrow$ litvinskite. The abundance of products of townendite alteration in near-surface rocks of the Lovozero complex shows that this mineral is widespread in deep levels of the pluton in “fresh” peralkaline intrusive rocks and pegmatites and is (1) a bright indicator of extremely high agpaicity and (2) an important, sporadically main concentrator of Zr and Hf in them. The major amount of townendite occurs in unaltered rocks of the fifth intrusive phase of the Lovozero pluton which are protholith rocks of the well-known porphyry-like lovozerite lujavrites.

Keywords: lovozerite group, townendite, kapustinite, litvinskite, zolotarevite, crystal structure, zeolite-like silicate with heteropolyhedral framework, peralkaline rock, extremely high apacity, Lovozero alkaline massif

REFERENCES

- Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Cryst.* **1991**. Vol. B47. P. 192–197.
- Bussen I.V. Lovozerite Lujavrites of Elemaraik River: Geological and Mineralogical characteristics. Report on the theme “Lovozero Complex Rare-Metal Deposit”. Kola Branch of USSR Acad.Sci., Aptity, **1958**. P. 221 (in Russian).
- Bussen I.V., Sakharov A.S. Petrology of Lovozero Alkaline Massif. Leningrad: Nauka, **1972**. 296 p. (in Russian).
- 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).
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.* **2009**. Vol. 42. P. 339–341.
- 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 Ilímaussaq alkaline complex, Southern Greenland. *Amer. Miner.* **2010**. Vol. 95. P. 646–650.
- Horváth L., Gault R., Pfenninger-Horváth E., Poirier G. Mont Saint-Hilaire: History, Geology, Mineralogy. *Canad. Miner. Spec. Publ.* **14**. **2019**. P 634.
- 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 $\text{NaOH}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1983**. Vol. 271. N 5. P. 1133–1136 (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. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1978**. Vol. 243. N 4. P. 1028–1031 (in Russian).
- Kogarko L.N., Lazutkina L.N., Krigman L.D. Conditions of Zirconium Concentration in Magmatic Processes. Moscow: Nauka, **1988**. 121 p. (in Russian).
- Kostyleva-Labuntsova E.E., Borutskiy B.E., Sokolova M.N., Shlyukova Z.V., Dorfman M.D., Dudkin O.B., Kozyreva L.V. Mineralogy of Khibiny Massif. Moscow: Nauka, **1978**. Vol. 2. 586 p. (in Russian).
- Krivovichev S.V. Local approach and the theory of lovozerite structures. *Proc. Steklov Inst. Mathematics*. **2015**. Vol. 288. P. 105–116.
- 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., Yakovenchuk V.N. The new mineral zolotarevite, $\text{Na}_5\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3]\cdot 2-3\text{H}_2\text{O}$, the first highly hydrated lovozerite-group member from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula, Russia. *Miner. Mag.* **2022**. Vol. 86. P. 263–271.
- 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., Chukanov N.V., Yamnova N.A., Egorov-Tismenko Yu.K., Zadov A.E. Kapustinite, $\text{Na}_{5.5}\text{Mn}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$, 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, $\text{Na}_7(\square, \text{Na}, \text{Mn})\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH}, \text{O})_6]$ – 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. Mineral.* **2009**. Vol. 21. N 5. P. 1061–1071.
- Semenov E.I. Mineralogy of the Lovozero Alkaline Massif. Moscow: Nauka, **1972**. 307 p. (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).
- 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.* **2001**. Vol. 46. P. 190–193.

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*).

Zolotarev A.A. Crystal chemistry of labuntsovite and lovozerite group minerals. PhD thesis. Saint Petersburg: Saint 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, Springer-Verlag, Berlin. **2008**. P. 79–86.

Zubkova N.V., Pekov I.V., Chukanov N.V., Grishin V.G., Koshlyakova N.N., Yapaskurt V.O., Ksenofontov D.A., Turchkova A.G., Pushcharovsky D.Yu. New data on mineralogy and crystal chemistry of the lovozerite group: unusual varieties of kazakovite and litvinskite. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2021**. N 5. P. 134–152 (*in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits*. **2022**. Vol. 64. P. 657–669).