ЗАПИСКИ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА 2024, Ч. СLIII, № 2, с. 89–104

= НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ ===

# ЛОБАНОВИТ С ГОРЫ КОАШВА В ХИБИНСКОМ МАССИВЕ (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ): КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ, ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ И МИНЕРАЛЬНАЯ АССОЦИАЦИЯ

© 2024 Д. чл. Г. С. Ильин<sup>1</sup>, д. чл. Н. В. Чуканов<sup>2</sup>, Д. В. Лисицин<sup>3</sup>, д. чл. Д. А. Варламов<sup>4</sup>, Ю. А. Вайтиева<sup>1</sup>, д. чл. С. Н. Бритвин<sup>5</sup>, почетный чл. И. В. Пеков<sup>7</sup>, д. чл. С. М. Аксенов<sup>1,6,\*</sup>

<sup>1</sup>Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, ФИЦ Кольский научный центр РАН ул. Ферсмана, 14, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

<sup>2</sup>ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН,

просп. Академика Семёнова, 1, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

<sup>3</sup>Музей Самоцветы, ул. Народного Ополчения, 29, корп. 1, Москва, 123154 Россия

<sup>4</sup>Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН,

ул. Академика Осипьяна, 4, Московская область, Черноголовка, 142432 Россия

<sup>5</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., д.7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>6</sup>Геологический институт, ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты <sup>7</sup>Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Воробьевы горы, Москва, 119991 Россия \*e-mail: aks.crys@gmail.com

> Поступила в редакцию: 15.12.2023 г. После доработки: 10.01.2024 г. Принята к публикации: 14.02.2024 г.

Методами рентгеноспектрального микроанализа, монокристальной рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии изучен лобановит из агпаитового пегматита на горе Коашва (Хибинский щелочной массив, Кольский п-ов). Параметры моноклинной ячейки лобановита: a = 5.3329(1), b = 23.1500(5), c = 10.3844(2) Å,  $\beta = 99.640(2)^{\circ}$ , V = 1263.92(4) Å<sup>3</sup>; пр. гр. C2/m; кристаллическая структура уточнена до R = 2.8% с использованием 1918 отражений с  $I > 3\sigma(I)$ . Кристаллохимическая формула имеет вид (Z = 2):  ${}^{A}(K_{0.93}Ba_{0.01}\Box_{0.06})_{2}$   ${}^{B}(Na_{0.95}Ca_{0.05})$   ${}^{M1}Na$   ${}^{M2}(Mn_{0.445}Fe^{2+}_{0.275}Na_{0.15}Fe^{3+}_{0.1}Ca_{0.065})_{2}$   ${}^{M3}(Fe^{2+}_{0.525}Mg_{0.375}Fe^{3+}_{0.1})_{2}$   ${}^{M4}(Mg_{0.57}Fe^{2+}_{0.33}Fe^{3+}_{0.1})_{2}$   $(OH)_{4}]$   ${}^{D}(Ti_{0.885}Fe^{3+}_{0.09}Nb_{0.025})O(Si_{4}O_{12})(OH)_{0.1}]_{2}$ . В целом, изученный образец лобановита близок к описанным ранее, но характеризуется дополнительными расщеплениями ряда полос ИК-спектра. В *D*-позиции, наряду с титаном, впервые установлена примесь железа и ниобия, а в межпакетном пространстве выявлено частичное замещение катионов калия и натрия на барий и кальций соответственно, что не отмечалось в предыдущих публикациях. Также в статье приведены химические и ИК-спектроскопические данные об ассоциирующих с лобановитом рентгеноаморфных карнасуртитоподобном силикате и фосфате редкоземельных элементов.

*Ключевые слова:* Хибинский щелочной массив, лобановит, надгруппа астрофиллита, магнезиоастрофиллит, кристаллическая структура, ИК-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0869605524020054, EDN: RMRWHL

## введение

Хибинский массив, являющийся крупнейшей в мире щелочной интрузией, расположен на Кольском полуострове. Подробное изучение геологии и минералогии Хибин началось в 1920 году экспедициями Российской академии наук под руководством академика А.Е. Ферсмана. В результате многолетних работ были найдены сотни пегматитов, обнаружены десятки редких минеральных видов, включая новые, а также открыты крупнейшие в мире месторождения апатит-нефелиновых руд. Согласно списку утвержденных минералов Международной минералогической ассоциацией (IMA), на начало 2023 года на территории Хибин открыто 127 новых минеральных видов, среди которых несколько десятков эндемиков. Один из них — лобановит, относящийся к группе астрофиллита.

Минералы группы астрофиллита широко распространены в агпаитовых породах Хибинского массива. Именно отсюда происходят лучшие в мире по музейно-коллекционному качеству образцы астрофиллита. Уже в 1930-х годах исследователи Хибин отмечали находки нескольких типов этого минерала. Так, Э.М. Бонштедт выделяла «первичный астрофиллит», дающий пластинчатые, радиально-лучистые, игольчатые и волокнистые агрегаты, и «вторичный астрофиллит», образующийся путем замещения энигматита или биотита-лепидомелана. Относительно химического состава хибинского астрофиллита Э.М. Бонштедт пишет следующее: «... он занимает промежуточное положение между норвежским и американским астрофиллитом, из которых первый обогащен марганцем и обеднен железом, а во втором соотношение Mn и Fe обратное» (Бонштедт, 1937).

Впервые тонковолокнистый Мд-содержащий титаносиликат, родственный астрофиллиту, был описан Е.И. Семеновым в 1959 году с г. Кукисвумчорр в Хибинах как необычная разновидность астрофиллита: «Минерал имеет светло-желтую, иногда зеленоватую окраску. ...По химическому составу астрофиллит с горы Кукисвумчорр отличается необычно высоким содержанием магния (6.39% MgO), титана (17.22% TiO<sub>2</sub>) и необычно низким для минерала из нефелин-сиенитовых пегматитов содержанием марганиа (1.84% MnO)» (Семенов, 1959). В 1963 году на образце с г. Юкспор в том же Хибинском массиве, привезенном Е.И. Семеновым в Пекин, Ч. Пэн и Ч. Ма установили моноклинную, в отличие от триклинного астрофиллита, симметрию этого минерала и обнаружили собственную позицию Мд в структуре, что позволило им выделить его как "Mg-астрофиллит": "исследуемый нами астрофиллит является богатой магнием разновидностью, ее можно назвать Мg-астрофиллитом" (Пэн, Ма, 1963). Впоследствии он многократно фигурировал в литературе как самостоятельный минерал под названиями Mg-астрофиллит, магнезиоастрофиллит или магнезиальный астрофиллит (см., например, обобщающие работы: Костылева-Лабунцова и др., 1978; Хомяков, 1990; Яковенчук и др., 1999) с идеализированной формулой K<sub>2</sub>Na(Fe<sup>2+</sup><sub>4</sub>Mg<sub>2</sub>Na)  $Ti_3(Si_4O_{12})_2O_3(OH)_4$ . В качестве *type localities* для него были приняты оба отмеченных выше проявления в Хибинском массиве – на горах Кукисвумчорр и Юкспор (Pekov, 1998). Кристаллическая структура этого минерала неоднократно уточнялась (Shi et al., 1998; Ямнова и др., 2002; Sokolova, Cámara, 2008), но принципиальных изменений по сравнению с моделью, предложенной в работе (Пэн, Ма, 1963), не возникало. Наконец, по заявке, поданной в 2015 г. Е. Соколовой с соавторами (IMA 15-В), минерал был формально одобрен Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (ММА) под названием лобановит (Sokolova et al., 2017b).

Этот титаносиликат отличается от всех других представителей надгруппы астрофиллита топологическими особенностями строения трехслойных *HOH*-модулей (Аксенов и др. 2023; Расцветаева, Аксенов, 2011): в отличие от триклинного астрофиллита, где *H*-слои связаны центром инверсии, в моноклинной структуре эти слои связаны поворотной осью второго порядка, проходящей через плоскость *O*-слоя (Sokolova, Cámara, 2008; Ямнова, 2021; Ямнова, Аксенов, 2022). Интересно отметить, что подобный сдвиг внешних *H*-сеток относительно центрального октаэдрического *O*-слоя с формированием различных политипов был теоретически предсказан ранее (Звягин, Врублевская, 1976).



**Рис. 1.** Образец лобановита, найденный, согласно сохранившейся этикетке, в 1933 году в ущелье Ферсмана (современное название: перевал Щель), Хибины.

Fig. 1. A sample of lobanovite, found, according to the preserved label, in 1933 in the Fersman Gorge (modern name: Shchel Pass), Khibiny.

Стоит отметить, что находки минерала, известного сегодня как лобановит, происходили и во времена первых экспедиций под руководством А.Е. Ферсмана. Этот минеральный вид довольно широко распространен в рисчорритах и ийолит-уртитах центрального кольца Хибинской интрузии. В коллекции одного из авторов имеется образец, найденный (согласно сохранившейся этикетке) в 1933 году в ущелье Ферсмана (современное название: перевал Щель). Изначально минерал был определен как астрофиллит, но по современной классификации является лобановитом (рис. 1).

Лобановит входит в надгруппу астрофиллита, представители которой характеризуются общей формулой  $A_{2n}B_{r}C_{7}D_{2}(\text{Si}_{4}\text{O}_{12})_{2}IX^{0}_{D2}X^{0}_{A4}X^{p}_{Dn}W_{A2}$ , где  $C = \text{Fe}^{2+}$ , Mn, Na, Mg, Zn, Fe<sup>3+</sup>, Ca, Zr, Li – катионы, располагающиеся в *М*-позициях октаэдрического O-слоя; D = Ti, Nb, Zr, Sn<sup>4+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mg, Al – катионы, располагающиеся в L-позициях гетерополиздрического *H*-слоя; A = K, Cs, Ba, H<sub>2</sub>O, Li, Pb<sup>2+</sup>, Na,  $\Box$ ; p = 1, 2; B = Na, Ca, Ba, H<sub>2</sub>O,  $\Box$ ; p = 1, 2;  $X^o_D = O$ ;  $X^o_A = OH$ , F;  $X^p_{Dn} = O$ , OH, F, H<sub>2</sub>O,  $\Box$ ; n = 0, 1, 2;  $W_A = H_2O$ ,  $\Box$ ; I (в структуре девитоита) = (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>) (Sokolova et al., 2017a). Как было отмечено выше, основу кристаллических структур представителей данной надгруппы составляют трехслойные *HOH*-модули с общей формулой  $\{^{[6]}M_2 \mathcal{O}_4[^{[5-6]}LO(Si_4 O_{12})\}$  $\Theta_n]_2$ , где Ø-лиганды ( $X_A^o$ -анионы) принадлежат октаэдрическому O-слою, а  $\Theta$ -лиганды ( $X_{p}^{p}$ -анионы) — «апикальные» (n = 1) или «мостиковые» (n = 0.5) вершины  $L\phi_{c}$ -октаэдров соседних *НОН*-модулей. С учетом различной координации титана, а также возможных способов объединения НОН-модулей (напрямую через вершины Тіф,-октаэдров) можно выделить четыре структурных типа у минералов надгруппы астрофиллита (Ямнова, Аксенов, 2022; Аксенов и др., 2022; Sokolova et al., 2017а; Piilonen et al., 2003): структурный тип астрофиллита, в котором *НОН*-модули объединяются через «мостиковые»  $\Theta$ -лиганды  $L\phi_6$ -октаэдров (n = 0.5) (в данном структурном типе возможны два политипа – триклинный 1А-политип и моноклинный 2M-политип); структурный тип лобановита, в котором  $\Theta$ -лиганды отсутствуют (n = 0), а соседние *НОН*-модули объединяются с помощью *А*-катионов; структурный тип свейнбергеита, в котором  $\Theta$ -лиганды присутствуют (n = 1), но соседние *HOH*-модули объединяются с помощью А-катионов.

В то же время, согласно современной номенклатуре надгруппы астрофиллита, предложенной в работе (Sokolova et al., 2017а), лобановит относится к группе девитоита, для членов которой характерна тетрагонально-пирамидальная координация катионной L-позиции ( $LO_5$ -пятивершинник; n = 0) в гетерополиэдрической H-сетке.



**Рис. 2.** Агрегат кристаллов лобановита с включениями фторапатита (Fap) и пирротина (Pyh). **Fig. 2.** Aggregate of lobanovite crystals with inclusions of fluorapatite (Fap) and pyrrhotite (Pyh).



**Рис. 3.** Полиминеральный агрегат, сложенный редкоземельными фазами 1 и 2 и фторапатитом (Fap). **Fig. 3.** Polymineral aggregate composed of rare-earth mineral phases 1 and 2 and fluorapatite (Fap).

Нами изучен лобановит из пегматита, вскрытого Коашвинским карьером Восточного рудника АО «Апатит» на горе Коашва в юго-восточной части Хибинского целочного массива. В изученном образце лобановит образует округлые темно-коричневые агрегаты величиной до нескольких сантиметров, состоящие из отдельных хорошо сформированных длиннопризматических кристаллов размером до 1 мм (рис. 2) в массивном натролите. В ассоциации с лобановитом также присутствуют микроклин, шербаковит, содалит (гакманит), пектолит,  $CO_3$ -содержащий фторапатит, сфалерит и рентгеноаморфные высоководные Th,Ti,*REE*-силикат (фаза 1) и *REE*-фосфат (фаза 2). Последние две фазы совместно с фторапатитом образуют полиминеральные псевдоморфозы по шестоватым агрегатам неустановленного минерала (рис. 3).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Химический состав

Химический состав лобановита изучен методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, 20 кВ, 400 пА), оснащенного системой регистрации рентгеновского излучения и расчета состава INCA Energy 450. Диаметр электронного пучка составлял 157–180 нм, время накопления сигнала – 100 секунд.

Данные о химическом составе изученного образца лобановита приведены в табл. 1. Состав минерала довольно однородный. Эмпирическая формула, рассчитанная на 8 атомов кремния (Z = 2): (Na<sub>1.90</sub>K<sub>1.86</sub>Ca<sub>0.18</sub>Ba<sub>0.02</sub>)(Fe<sub>3.04</sub>Mg<sub>1.89</sub>Mn<sub>0.89</sub>Al<sub>0.05</sub>Cr<sub>0.01</sub>) (Ti<sub>1.77</sub>Nb<sub>0.05</sub>)Si<sub>8</sub>O<sub>24</sub>(OH,O)<sub>6+x</sub>.

В табл. 2 приведены типичные химические составы компонентов полиминеральных псевдоморфоз по неизвестному минералу. Ниже приведены их эмпирические формулы.

Фаза 1 (расчет на 2 атома Si+Al+P): (Ce<sub>0.50</sub>La<sub>0.29</sub>Nd<sub>0.15</sub>Sm<sub>0.01</sub>Eu<sub>0.01</sub>)<sub>©0.96</sub>Th<sub>0.09</sub>Ca<sub>0.34</sub>Zn<sub>0.07</sub> (Ti<sub>0.89</sub>Nb<sub>0.21</sub>)<sub>©1.11</sub>(Si<sub>1.83</sub>Al<sub>0.10</sub>P<sub>0.07</sub>)<sub>©2.00</sub>(O,OH)<sub>x</sub>·nH<sub>2</sub>O ( $x \approx 11$ ).

Фаза 2 (расчет на 5 атомов с атомными номерами > 10): ( $Ce_{0.57}La_{0.32}Nd_{0.17}Pr_{0.04}Sm_{0.03}$  Gd<sub>0.03</sub>Eu<sub>0.02</sub>)<sub>©1.18</sub>Ca<sub>1.06</sub>Na<sub>0.52</sub>Sr<sub>0.06</sub>K<sub>0.10</sub>[P<sub>1.92</sub>Si<sub>0.12</sub>(O,OH)<sub>x</sub>]·*n*H<sub>2</sub>O (*x* = 4–5).

Компонент	Среднее содержание	Пределы	Среднеквадратичное отклонение
Na <sub>2</sub> O	4.96	4.46-4.58	0.33
K <sub>2</sub> O	7.40 7.07–7.67		0.20
MgO	6.42	5.88-6.91	0.32
CaO	0.83	0.31-2.86	0.67
MnO	5.35	4.96-6.09	0.36
FeO	18.42	17.27-19.09	0.54
BaO	0.28	0-1.06	0.39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20	0-0.39	0.13
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0-0.34	0.09
TiO <sub>2</sub>	11.94	11.03-12.64	0.52
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.56	0-1.39	0.38
SiO <sub>2</sub>	40.58	39.00-41.36	0.65
Cl	0.03	0-0.11	0.04
F	0.02	0-0.15	0.04
-0 = (Cl,F)	-0.01		
Сумма	97.02		

 Table 1. Chemical composition of lobanovite (mean over 13 spot analyses, wt %)

Таблица 1. Химический состав лобановита (по данным 13 локальных анализов, мас.%)

**Таблица 2.** Типичный химический состав (мас.%) редкоземельных минеральных фаз и фторапатита, слагающих основной объем поликомпонентных псевдоморфоз по неустановленному минералу

 Table 2. Typical chemical composition (wt %) of rare-earth mineral phases and fluorapatite which mainly compose polycomponent pseudomorphs after an unidentified mineral

Компонент	Фаза 1	Фаза 2	Фторапатит
Na <sub>2</sub> O	-	0.23	1.02
K <sub>2</sub> O	1.09	0.99	-
CaO	3.36	12.56	53.02
SrO	-	2.29	1.69
ZnO	1.06	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.93	-	-
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.39	11.05	-
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.41	19.69	-
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	1.31	-
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.48	6.14	-
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.35	1.12	-
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20	0.71	-
$Gd_2O_3$	-	1.14	-
ThO <sub>2</sub>	4.00	-	-
TiO <sub>2</sub>	12.50	-	-
SiO <sub>2</sub>	19.22	1.54	-
$P_2O_5$	0.86	28.86	40.75
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.78	-	-
F	-	_	2.10
-0=F	-	_	-0.88
Сумма	75.73	87.63	97.70

Примечание: Прочерк означает, что указанный компонент присутствует в количествах ниже порога обнаружения электронно-зондовым методом.

Фторапатит (расчет на 5 катионов металлов и  $PO_4 + CO_3 = 3$ ):  $(Ca_{4.75}Na_{0.17}Sr_{0.08})_{\odot 5}$   $[(PO_4)_{2.89}(CO_3)_{0.11}]_{\odot 3}[F_{0.56}(OH)_{0.38}]_{\odot 0.94}$ .

Присутствие карбонатных групп во фторапатите подтверждается данными ИК-спектроскопии (см. ниже). Идеализированные формулы фаз 1 и 2 могут быть предположительно записаны в виде CeCa<sub>0.5</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·*n*H<sub>2</sub>O и CeCaNa(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O соответственно.

# ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

ИК-спектры образцов, предварительно растертых в агатовой ступке и запрессованных в таблетки с KBr, сняты на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360-3800 см<sup>-1</sup> при разрешающей способно-

сти 4 см<sup>-1</sup> и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка из чистого KBr.

В ИК-спектрах лобановита (рис. 4) присутствуют полосы валентных колебаний OH-групп (в диапазоне  $3600-3700 \text{ см}^{-1}$ ), Si–O-валентных, O–Si–O- и Si–O–Si-деформационных колебаний (в интервалах 900-1060, 600-700 и  $463-464 \text{ см}^{-1}$  соответственно) и Ti–O-валентных колебаний (при  $574 \text{ см}^{-1}$ ). Поглощение в диапазоне  $400-460 \text{ см}^{-1}$  обусловлено суперпозицией полос O–Si–O-деформационных колебаний и M–O-валентных колебаний (M = Fe, Mn, Mg). Полоса при  $800 \text{ см}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям углов М–O–H. Слабая полоса при  $1794 \text{ см}^{-1}$  является обертоном Si–O-валентной моды.

ИК-спектр лобановита, изученного в настоящей работе, отличается от ИК-спектров большинства других образцов этого минерала, включая образцы с гор Кукисвумчорр, Хибины (нижняя кривая на рис. 4) и Расвумчорр (Chukanov, 2014), присутствием дополнительных полос при 430 и 3670 см<sup>-1</sup>, что предположительно связано со смешанной заселенностью *М*-позиций, координируемых ОН-группой. В остальных отношениях ИК-спектры всех изученных образцов лобановита практически идентичны.

На рис. 5 приведены ИК-спектры двух фрагментов полиминеральной (сложенной фазой 1, фазой 2 и CO<sub>3</sub>-содержащим фторапатитом) псевдоморфозы по неизвестному минералу из ассоциации с лобановитом. Там же для сравнения приведен ИК-спектр карнасуртита-(Ce) — недостаточно изученного рентгеноаморфного минерала, состав которого по набору главных компонентов близок к составу этой псевдоморфозы.

Полосы ИК-спектра фрагмента псевдоморфозы с высоким содержанием карбонат-содержащего фторапатита (кривая 2 на рис. 4) относятся к деформационным (574 и 604 см<sup>-1</sup>) и валентным (1040 см<sup>-1</sup>) колебаниям  $PO_4^{3-}$ , а также деформационным (877 см<sup>-1</sup>) и валентным (1425 и 1458 см<sup>-1</sup>) колебаниям  $CO_3^{2-}$ . Аналогичные (но более



**Рис. 4.** ИК-спектры лобановита с г. Коашва, изученного в настоящей работе (верхняя кривая), и типичного лобановита с г. Кукисвумчорр, Хибинский массив (нижняя кривая).

Fig. 4. IR spectra of lobanovite from Koashva Mt. studied in this work (upper curve) and typical lobanovite from Kukisvumckorr Mt., Khibiny Massif (lower curve).



Рис. 5. ИК-спектры двух фрагментов полиминеральной псевдоморфозы по неустановленному минералу из ассоциации с лобановитом (1, 2) и карнасуртита-(Се) из пегматита № 62 (гора Карнасурт, Ловозерский массив), где был впервые описан этот минерал (Семенов, 1972) (3).

**Fig. 5.** IR spectra of two fragments of the polymineral pseudomorph after an unidentified mineral associated with lobanovite (1, 2) and of karnasurtite-(Ce) from its type locality, pegmatite #62, Karnasurt Mt., Lovozero massif, Kola Peninsula (Semenov, 1972) (3).

слабые) полосы присутствуют в ИК-спектрах большинства других фрагментов этих псевдоморфоз. Остальные полосы в ИК-спектрах псевдоморфоз близки к соответствующим полосам карнасуртита и относятся к колебаниям молекул H<sub>2</sub>O (в диапазонах 1630–1650 и ~3500 см<sup>-1</sup>), а также валентным (960–1040 см<sup>-1</sup>) и деформационным (ниже 700 см<sup>-1</sup>) колебаниям фосфатных и силикатных групп. В ИК-спектрах псевдоморфоз и карнасуртита в диапазоне 1400–1510 см<sup>-1</sup> присутствуют полосы валентных колебаний групп CO<sub>3</sub><sup>2–</sup>, не принадлежащих апатиту.

### Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурные исследования лобановита выполнены на монокристальном рентгеновском дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (МоКа-излучение). Параметры моноклинной элементарной ячейки: a = 5.3329(1), b = 23.1500(5), c = 10.3844(2) Å,  $\beta = 99.640(2)^\circ$ , V = 1263.92(4) Å<sup>3</sup>. Выбор пространственной группы (пр. гр.) для лобановита является дискуссионным (Ямнова, 2021; Ямнова, Аксенов, 2022) и связан с характером катионного упорядочения в октаэдрических позициях *HOH*-модуля. Так, кристаллическая структура может описываться пр. гр. C2/m или C2, которые характеризуются одним набором систематических погасаний и не могут быть различены напрямую из дифракционных данных. Исходя из последних данных о кристаллической структуре лобановита (Sokolova et al., 2017b) и продукта его высокотемпературного преобразования (Zhitova et al., 2019), для дальнейшего уточнения нами была выбрана высокосимметричная пр. гр. C2/m ( $R_{int} = 2.1\%$ ). Характеристики кристалла и экспериментов приведены в табл. 3.

Из-за сложного химического состава и большого числа структурных позиций распределение катионов проводилось на основе кристаллохимических критериев

**Таблица 3.** Кристаллоструктурные данные, характеристика эксперимента и результаты уточнения структуры для лобановита

 Table 3. Crystal parameters, data collection and structure refinement details for lobanovite

Кристаллоструктурные данные					
Формула	$(Na_{1.90}K_{1.86}Ca_{0.18}Ba_{0.02})(Fe_{3.04}Mg_{1.89}Mn_{0.89}Al_{0.05}Cr_{0.01})\\(Ti_{1.77}Nb_{0.05})Si_8O_{48}(OH,O)_6$				
Формульная масса (г)	1194.7				
Температура (К)	295.7				
Сингония	Моноклинная				
Пространственная группа	C2/m				
<i>a</i> (Å)	5.33290(10)				
<i>b</i> (Å)	23.1500(5)				
c (Å)	10.3844(2)				
β(°)	99.640(2)				
$V(\text{\AA}^3)$	1263.92(4)				
Z	2				
$D_x (\Gamma/cM^3)$	3.1391				
Размеры кристалла (мм)	0.12 · 0.15 · 0.14				
Форма кристалла	Зерно неправильной формы				
Характеристика эксперимента					
Дифрактометр	Rigaku XtaLAB Synergy, HyPix detector				
Излучение; λ, Å	$MoK_{\alpha}; 0.71073$				
Коэффициент поглощения, µ (мм <sup>-1</sup> )	3.66				
F (000)	1165				
Өмин – Өмакс (°);	3.52 - 33.44; -7 < h < 7,				
Пределы h, k, l	-35 < k < 32, -15 < l < 12				
Общее число отражений	10435				
Число усредненных (N <sub>2</sub> ) / независимых (N <sub>1</sub> ) отражений	2239 / 1918				
Критерий для отбора отражений	$I > 3 \setminus s(I)$				
$R_{\rm ycp}(\%) / R_{\rm r}, (\%)$	2.1 / 1.85				
Результаты уточнения					
Метод уточнения	МНК по <i>F</i>				
Весовая схема	$1/(\sigma^2 F  + 0.0016F^2)$				
$R_1 / wR_1, (\%)$	2.8 / 6.12				
$R_2 / wR_2, (\%)$	3.32 / 6.34				
GOF	1.27				
$\Delta ho_{_{ m MAKC}}$ / $\Delta ho_{_{ m MHH}}$ ( $e m \AA^{-3}$ )	0.73 / -0.72				

<b>Таблица 4.</b> Координаты и эквивалентные параметры смещений ( $U_{2KB}$ , Å <sup>2</sup> ) атомов, кр	ратность ( $Q$ )
и состав позиций в кристаллической структуре лобановита	

Позиция	x/a	y/b	z/c	Q	$U_{_{ m ЭКВ}}$	Состав
А	1/2	0.1381(1)	0	4	0.0251(3)	$K_{0.93}Ba_{0.01}\square_{0.06}$
В	0	0	0	2	0.0125(5)	Na <sub>0.95</sub> Ca <sub>0.05</sub>
<i>M</i> 1	0	0	1⁄2	2	0.0131(5)	Na
M2	1⁄2	0.0742(1)	1⁄2	4	0.0058(1)	$Mn_{0.445}Fe^{2+}{}_{0.275}Na_{0.115}Fe^{3+}{}_{0.1}Ca_{0.065}$
<i>M</i> 3	0	0.1449(1)	1⁄2	4	0.0080(2)	$Fe^{2^+}_{0.525}Mg_{0.375}Fe^{3^+}_{0.1}$
M4	1⁄2	0.2138(1)	1⁄2	4	0.0082(2)	$Mg_{0.57}Fe^{2+}_{0.33}Fe^{3+}_{0.1}$
Si1	0.0783(1)	0.2177(1)	0.2357(1)	8	0.0072(2)	Si
Si2	0.0755(1)	0.0855(1)	0.2290(1)	8	0.0077(2)	Si
D	0.5632(1)	0	0.2124(1)	4	0.0079(1)	$Ti_{0.885}Fe^{3+}_{0.09}Nb_{0.025}$
01	0.3125(3)	0.2489(1)	0.1778(1)	8	0.0131(4)	0
O2	0.1291(3)	0.2177(1)	0.3929(2)	8	0.0097(4)	0
O3	0.2973(3)	0.0575(1)	0.1608(2)	8	0.0147(4)	0
O4	0.1390(3)	0.0818(1)	0.3865(1)	8	0.0110(4)	0
05	0.5971(4)	0	0.3817(2)	4	0.0107(6)	0
O6	-0.1968(3)	0.0575(1)	0.1708(2)	8	0.0170(5)	0
07	0.6344(3)	0.1473(1)	0.3970(2)	8	0.0122(5)	0
08	0.0529(3)	0.1531(1)	0.1771(2)	8	0.0152(5)	0
$X^{P}_{D}$	1/2	0	0	2	0.012(4)	O <sub>0.2</sub>

**Table 4.** Fractional site coordinates, equivalent displacement parameters  $(U_{eq}, Å^2)$  of atoms and site multiplicities (Q) and composition for lobanovite

(средние расстояния катион — анион), а также с учетом рассеивающей способности каждой позиции (Hawthorne et al., 1995). Структура уточнена до итогового значения R = 2.8% в анизотропном приближении атомных смещений с использованием 1918 отражений с  $I > 3\sigma(I)$  с помощью программы JANA2006 (Petříček et al., 2014). Окончательные координаты позиций, заселенности и параметры атомных смещений приведены в табл. 4, а основные межатомные расстояния — в табл. 5.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кристаллическая структура изученного лобановита в целом аналогична структуре образцов, описанных ранее (Ямнова, 2021), а уточненная кристаллохимическая формула имеет вид (Z = 2): <sup>*A*</sup>( $K_{0.93}Ba_{0.01}\square_{0.06}$ )<sup>*B*</sup>( $Na_{0.95}Ca_{0.05}$ ) [<sup>*M*1</sup>Na <sup>*M*2</sup>( $Mn_{0.445}Fe^{2+}_{0.275}Na_{0.115}Fe^{3+}_{0.1}Ca_{0.065}$ )<sup>*M*3</sup>( $Fe^{2+}_{0.525}Mg_{0.375}Fe^{3+}_{0.1}$ )<sup>*A*4</sup>( $Mg_{0.57}Fe^{2+}_{0.33}Fe^{3+}_{0.1}$ )<sup>*C*</sup>(OH)<sub>4</sub>] [<sup>*D*</sup>( $Ti_{0.885}Fe^{3+}_{0.09}Nb_{0.025}$ ) O(Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>)(OH)<sub>0.1</sub>]<sub>2</sub>, где квадратными скобками последовательно выделены основные ключевые фрагменты структуры — центральный октаэдрический *O*-слой и внешние гетерополиздрические *H*-сетки (рис. 6). Таким образом, формула образца лобановита с горы Коашва с учетом распределения катионов по позициям и правила

Позг	иция	Расстояние	Позиция		Расстояние
В	03	2.488 × 4		03	1.954 × 2
Cpe	днее	2.488	D	05	1.736
1/1	04	2.412 × 4		06	1.944 × 2
MI 1	05	2.290 × 2		X	2.175
Cpe	днее	2.371	Среднее		1.951
	04	2.090 × 2		01	1.640 × 2
M2	05	2.222 × 2	Si1	O2	1.610
	07	2.187 × 2		O8	1.611
Cpe	днее	2.166	Среднее		1.625
	02	2.193 × 2		03	1.613
M3	04	2.089 × 2	Si2 -	04	1.616
	07	2.062 × 2		06	1.613
Cpe	днее	2.115		08	1.653
	02	2.103 × 2	Среднее		1.624
<i>M</i> 4	02	2.117 × 2			
	07	2.069 × 2			
Cpe	днее	2.096			

**Таблица 5.** Избранные межатомные расстояния в структуре лобановита **Table 5.** Selected bond lengths (Å) for lobanovite



**Рис. 6.** Общий вид кристаллической структуры лобановита. **Fig. 6.** General view of the crystal structure of lobanovite.



**Рис. 7.** Особенности строения трехслойного *HOH*-модуля в структуре лобановита. **Fig. 7.** A three-layer *HOH* module in the structure of lobanovite.

50% будет иметь следующий вид:  ${}^{A}(K)_{2} {}^{B}(Na) [{}^{M1}Na {}^{M2}(Mn, Fe^{2+})_{2} {}^{M3}(Fe^{2+})_{2} {}^{M4}(Mg)_{2}(OH)_{4}]$ [ ${}^{D}(Ti) O(Si_{4}O_{12})]_{2}$  или  $K_{2}Na((Fe^{2+}, Mn)_{4}Mg_{2}Na)\Sigma7 Ti_{2}(Si_{4}O_{12})_{2}O_{2}(OH)_{4}$ , что несколько отличается от утвержденной идеализированной формулы. Отсутствие Mn в *M*-позициях утвержденной формулы, имеющей вид:  $K_{2}Na(Fe^{2+}_{4}Mg_{2}Na)Ti_{2}(Si_{4}O_{12})_{2}O_{2}(OH)_{4}$ , говорит, что это крайний член ряда. В реальных образцах лобановита практически всегда наблюдается небольшое количество Mn, замещающего Fe<sup>2+</sup>.

В кристаллической структуре изученного лобановита в центральном октаэдрическом слое *HOH*-модуля (рис. 7) *M*1-позиция, характеризующаяся наибольшим средним расстоянием катион – анион (<M1-O> = 2.371 Å), полностью заселена атомами натрия. По аналогии с другими изученными образцами лобановита, *M*2-позиция принята заселенной атомами марганца (0.445 атома на формульную единицу, а. ф.) и двухвалентного железа (0.375 а. ф.) с примесью натрия (0.115 а. ф.) и кальция (0.065 а. ф.). *M*3- и *M*4-позиции заселены атомами двухвалентного железа и магния (0.625 а. ф. железа и 0.375 а. ф. магния в *M*3-позиции; 0.57 а. ф. магния и 0.43 а. ф. железа в *M*4-позиции). Средние значения расстояний катион – анион в  $M\phi_6$ -октаэдрах (где  $\phi = O$ , OH) соответствуют известной последовательности (Ямнова, 2021): *M*1 > *M*2 > *M*3 > *M*4 (2.371 Å > 2.166 Å > 2.115 Å > 2.096 Å соответственно) и укладываются в диапазон расстояний  $\Delta I_1 \sim 0.3$  Å. Анионные Ø-позиции заселены OH-группами, что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

В *L*-позиции внешних *H*-сеток *HOH*-модуля, заселенных *D*-катионами, помимо преобладающего титана (0.885 а. ф.), установлено также присутствие железа (0.090 а. ф.) и ниобия (0.025 а. ф.). На разностных синтезах нами был локализован пик электронной плотности, соответствующий  $\Theta$ -позиции, которая заселена OH-группой (0.1 а. ф. кислорода), что свидетельствует о статистическом объединении соседних *HOH*-модулей через общие вершины  $L\phi_6$ -октаэдров (по аналогии со структурными типами астрофиллита-1*T* и -2*M*) (рис. 8). В пространстве между *HOH*-модулями в *A*-позиции преобладает калий (0.93 а. ф.), а его недостаток частично компенсируется барием (0.01 а. ф.). В *B*-позиции преобладает натрий (0.95 а. ф.), а также установлена примесь кальция (0.05 а. ф.).

Интересной особенностью кристаллохимии изученного лобановита является присутствие примеси Nb в L-позиции, а также примесных Ba и Ca в пространстве между модулями, что ранее не отмечалось (Shi et al., 1998; Sokolova, Cámara, 2008; Sokolova et al., 20176; Zhitova et al., 2019).



**Рис. 8.** Статистическое объединение соседних трехслойных *НОН*-модулей через общую ОН-группу в структуре лобановита с г. Коашва.

**Fig. 8.** Statistical connection of neighboring three-layer *HOH* modules *via* a common OH group in lobanovite from Koashva Mt.

Рентгеноаморфные фазы 1 и 2, составляющие основную массу полиминеральных псевдоморфоз по неустановленному минералу в ассоциации с лобановитом, не имеют аналогов среди известных минеральных видов по химическому составу. Учитывая низкую подвижность Th, Ti, Nb и лантаноидов в отсутствие комплексообразователей (Вернадский, 1954; Ермолаева и др., 2007, 2008), можно предположить, что эти компоненты псевдоморфоз унаследованы от первичного минерала. В связи с этим важно отметить, что карнасуртит-(Се), для которого сегодня принята формула (Се,La,Th) (Ti,Nb)(Al,Fe<sup>3+</sup>)(Si,P)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (Back, 2014), – единственный среди известных минералов водный силикат, в составе которого одновременно присутствуют значительные количества Ce, Th и Ti. C карнасуртитом обсуждаемые псевдоморфозы сближают также присутствие P и Nb, высокое содержание воды, низкое содержание Na, рентгеноаморфность и сходство ИК-спектров (рис. 4). В составе ловозерского карнасуртита содержание железа незначительно (около 1.1 мас.% Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в образце с горы Малый Пункаруайв и около 3.5 мас.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в образце с горы Карнасурт (Семенов, 1972)), а алюминий (компонент, не характерный для подавляющего большинства титаносиликатов из агпаитовых пород) мог быть привнесен на стадии низкотемпературного преобразования первичного минерала или относиться к примеси гиббсита, который присутствует в ассоциации с карнасуртитом.

### выводы

В настоящей работе изучены особенности кристаллохимии лобановита из пегматита на горе Коашва в юго-восточной части Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров). В целом, этот образец по химическому составу близок к изученным ранее, но отличается особенностями распределения катионов по позициям. Так, в *L*-позиции, наряду с титаном, впервые установлена примесь железа и ниобия. В межпакетном пространстве выявлено частичное замещение катионов калия и натрия на барий и кальций соответственно, что не отмечалось в предыдущих публикациях. Присутствие в структуре  $\Theta$ -позиции содержащей ОН-группы (заселенность 0.1) свидетельствует о статистическом объединении соседних *HOH*-модулей через общие вершины  $L\phi_6$ -октаэдров (по аналогии со структурным типом астрофиллита).

### БЛАГОДАРНОСТИ

Первичная диагностика минералов и их ИК-спектроскопическое исследование выполнены в соответствии с темой Государственного задания, номер государственного учета **АААА-А19-119092390076-7**. Рентгеноструктурный и кристаллохимический анализ выполнен при финансовой поддержке гранта **РНФ № 20-77-10065-П**. Микроанализ и микрофото образцов выполнены в соответствии с темой НИР ИЭМ РАН **FMUF-2022-0002**.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аксенов С.М., Чаркин Д.О., Банару А.М., Банару Д.А., Волков С.Н., Дейнеко Д.В., Кузнецов А.Н., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Шкурский Б.Б., Ямнова Н.А. Модулярность, политипия и сложность кристаллических структур неорганических соединений (обзор) // Журнал структурной химии. **2023**. Т. 64. № 10. Статья 117102 (С. 1–238).

Аксенов С.М., Ямнова Н.А., Чуканов Н.В., Кабанова Н.А., Кобелева Е.А., Дейнеко Д.В., Кривовичев С.В. Теоретический анализ путей миграции катионов в микропористых гетерофиллосиликатах со структурами астрофиллитового и вебленитового типов // Журнал структурной химии. 2022. Т. 63. № 2. С. 224.

*Бонштедт Э.М.* Астрофиллит // Минералы Хибинских и Ловозерских тундр / под ред. акад. А.Е. Ферсмана, проф. Н.А. Смольянинова и Э.М. Бонштедт. М., Л.: Изд-во АН СССР, **1937**. С. 328–343.

Вернадский В.И. Избранные сочинения. М.: Изд-во АН СССР, 1954. Т. 1. 696 с.

*Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Пеков И.В., Шлюкова З.В.* Минералообразование с участием битуминозных веществ в пегматитах Хибинского массива: новые данные // Новые данные о минералах. **2007**. Т. 42. С. 33–42.

*Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Пеков И.В., Когарко Л.Н.* Геохимическая и генетическая роль органических веществ в постмагматических дифференциатах щелочных массивов // ЗРМО. **2008.** Ч. 137. № 5. С. 17–33.

Звягин Б.Б., Врублевская З.В. Политипные модификации астрофиллита // Кристаллография. **1976**. Т. 21. № 5. С. 949–954.

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.

Пэн Чжи-чжун, Ма Чжэ-шэн. Открытие новотипного ленточного кремне-кислородного радикала – кристалло-структурный анализ астрофиллита // Scientifica Sinica. Т. 12. № 2. **1963**. С. 272–276 (*на русском языке*).

Расцветаева Р.К., Аксенов С.М. Кристаллохимия силикатов с трехслойными ТОТ- и НОНмодулями слоистого, ленточного и смешанного типа // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 6. С. 975–1000.

*Семенов Е.И.* Литиевые и другие слюды и гидрослюды в щелочных пегматитах Кольского полуострова // Тр. Мин. музея АН СССР. **1959**. Вып. 9. С. 107–137.

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

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

Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. Минералы хибинского массива. М.: Изд. «Земля», **1999**. 326 с.

*Ямнова Н.А.* Кристаллохимия новых природных и синтетических соединений с гетерополиэдрическими комплексами. М.: ГЕОС, **2021**. 376 с.

*Ямнова Н.А., Аксенов С.М.* Новые данные о минералах надгруппы астрофиллита // Кристаллография. **2022**. Т. 67. № 4. С. 153–169.

Ямнова Н.А., Пущаровский Д.Ю., Егоров-Тисменко Ю.К., Ши Ниченг, Ма Чжэ-шен, Ли Гуоу, Е Даньян. Новые данные о кристаллохимии минералов группы астрофиллита // Вестник МГУ. Сер. 5. Геология. **2002**. Т. 57. № 4. С. 84–86.

## Lobanovite from the Koashva Mountain in the Kibiny Massif (Kola Peninsula): Crystal-Chemical Features, IR-Spectroscopy and Mineral Assemblage

## Ilyin G.S., Chukanov N.V., Lisitsin D.V., Varlamov D.A., Vaitieva Yu.A., Britvin S.N., Pekov I.V., Aksenov S.M.

<sup>1</sup>Laboratory of the Arctic mineralogy and material engineering, Kola Scientific Center RAS, Apatity, Russia <sup>2</sup>Center of problems of chemical physics and medical chemistry RAS, Chernogolovka, Russia <sup>3</sup>«Gem-stones Museum», Moscow, Russia

<sup>4</sup>Institute of experimental mineralogy, named after D.S. Korzhinsky, Chernogolovka, Russia <sup>5</sup>Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia <sup>6</sup>Geological Institute Kola Scientific Center RAS, Apatity, Russia <sup>7</sup>Moscow State University, Saint-Petersburg, Russia \*e-mail: aks.crys@gmail.com

Lobanovite from the Koashva mountain in the Kibiny massif (Kola Peninsula) has been studied by methods of X-ray-spectral microanalysis, monocrystal X-ray diffractometry and IR-spectroscopy. Parameters of the lobanovite monoclinic unit cell: a = 5.3329(1), b = 23.1500(5), c = 10.3844(2) Å,  $\beta = 99.640(2)^{\circ}$ , V = 1263.92(4) Å<sup>3</sup>; space group C2/m; crystal structure was refined to R = 2.8% with use of 1918 reflections with  $I > 3\sigma(I)$ .

Crystal-chemical formula is as following (Z = 2):  ${}^{A}(K_{0,93}Ba_{0,01}\Box_{0,06})_{2} {}^{B}(Na_{0,95}Ca_{0,05}) [{}^{M1}Na {}^{M2}(Mn_{0,445}Fe^{2+}_{0.275}Na_{0,115}Fe^{3+}_{0,1}Ca_{0,065})_{2} {}^{M3}(Fe^{2+}_{0.525}Mg_{0,375}Fe^{3+}_{0,1})_{2} {}^{M4}(Mg_{0,57}Fe^{2+}_{0,33}Fe^{3+}_{0,1})_{2} (OH)_{4}] [{}^{D}(Ti_{0,885}Fe^{3+}_{0,09}Nb_{0,025})O(Si_{4}O_{12})(OH)_{0,1}]_{2}$ . In general, the studied sample of lobanovite is close to previously described ones, but it characterized by supplementary splitting in several bands if IR-spectrum. In *D*-position, together with titanium, there were for the first time revealed admixtures of iron and niobium, and in the inter-packet space – the partial replacement of sodium and potassium cations by barium and calcium. These facts were not mentioned in earlier publications. The article displays also some chemical and IR-spectroscopic data about {-ray-amorphous karnasurtite-like silicate and a rare-earths phosphate associated with lobanovite.

*Keywords:* Kibiny alkaline massif, lobanovite, astrophyllite super-group, magnesioastrophyllite, crystal structure, IR-spectroscopy

### REFERENCES

Aksenov S.M., Charkin D.O., Banaru A.M., Banaru D.A., Volkov S.N., Deyneko D.V., Kuznetsov A.N., Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Shkurskii B.B., Yamnova N.A. Modularity, polytypism, topology, and complexity of crystal structures of inorganic compounds (review). J. Struct. Chem. 2023. Vol. 64. N 10. P. 1797–2028.

Aksenov S.M., Yamnova N.A., Chukanov N.V., Kabanova N.A., Kobeleva E.A., Deineko D.V., Krivovichev S.V. Theoretical analysis of cation migration pathways in microporous heterophyllosilicates with astrophyllite and weblenite structures, J. Struct. Chem. **2022**. Vol. 63, N 2, P. 224 (in Russian).

*Back M.E.* Fleischer's Glossary of Mineral Species. Tucson: The Mineralogical Record Inc., **2014**. 420 p.

Bonstedt E.M. Astrophyllite. In: Minerals of the Khibiny and Lovozero Tundras. Moscow, USSR Acad. Sci., 1937. P. 328–343 (in Russian).

*Chukanov N.V.* Infrared spectra of mineral species: Extended library. Dordrecht–Heidelberg–New York–London: Springer-Verlag GmbH, **2014**. 1716 pp.

*Ermolaeva V.N., Chukanov N.V., Pekov I.V., Shlyukova Z.V.* New data on mineral assemblages with bituminous matter in pegmatites of the Khibiny massif. *New Data on Minerals.* **2007**. Vol. 42. P. 33–42 (*in Russian*).

*Ermolaeva V.N., Chukanov N.V., Pekov I.V., Kogarko L.N.* The geochemical and genetic role of organic substances in postmagmatic derivatives of alkaline plutons. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. Vol. 137. N 5. P. 17–33 (*in Russian*, English translation: Geol. Ore Deposits. **2009**. Vol. 51. N 7. P. 513–524).

Hawthorne F.C., Ungaretti L., Oberti R. Site populations in minerals: Terminology and presentation of results of crystal-structure refinement. *Canad. Miner.* **1995**. Vol. 33. P. 907–911.

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

Kostyleva-Labuntsova E.E., Borutsky B.E., Sokolova M.N., Shlyukova Z.V., Dorfman M.D., Dudkin O.B., Kozyreva L.V. Mineralogy of the Kjibiny massif, vol. 2. Moscow: Nauka, **1978**. 586 p.

*Pekov I.V.* Minerals First Discovered on the Territory of the Former Soviet Union. Moscow: Ocean Pictures Ltd, **1998**. 369 p.

*Peng C.C., Ma C.S.* The discovery of a new type of Si-O chain radical – X-ray analysis of astrophyllite. *Scientia Sinica.* **1963**. Vol.12. P. 272–276 (*in Russian*).

Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: General features. Z. Krist. 2014. Vol. 229. N 5. P. 345–352.

*Piilonen P.C., McDonald A.M., Lalonde A.E.* Insights into astrophyllite-group minerals. II. Crystal chemistry. *Canad. Miner.* **2003**. Vol. 41. P. 27–54.

*Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M.* Crystal Chemistry of Silicates with Three-Layer TOT and HOH Modules of Layered, Chainlike, and Mixed Types. *Cryst. Rep.* **2011**. Vol. 56. N 6. P. 910–934.

Semenov E.I. Lithian and other micas and hydro-micas in alkaline pegmatites of Kola Peninsula. Proc. Miner. Museum. USSR Acad. Sci. 1959. 9. P. 107–137 (in Russian).

Semenov E.I. The mineralogy of the Lovozero alkaline massif. Moscow: Nauka, 1972. 307 p. (in Russian).

Shi N., Ma Z., Li G., Yamnova N.A., Pushcharovsky D.Yu. Structure refinement of monoclinic astrophyllite. Acta Cryst. B. 1998. Vol. 54. P. 109–114.

Sokolova E., Cámara F. Re-investigation of the crystal structure of magnesium astrophyllite. Eur. J. Miner. 2008. Vol. 20. P. 253–260.

Sokolova E., Cámara F., Hawthorne F.C., Ciriotti M.E. The astrophyllite supergroup: nomenclature and classification. *Miner. Mag.* **2017a**. Vol. 81. P. 143–153.

Sokolova E., Cámara F., Hawthorne F.C., Semenov E.I., Ciriotti M.E. Lobanovite,  $K_2Na(Fe^{2+}_4Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$ , a new mineral of the astrophyllite supergroup and its relation to magnesioastrophyllite. *Miner. Mag.* **2017b**. Vol. 81. P. 175–181.

Vernadsky V.I. Selected works in five volumes. Moscow: Publ. House USSR Acad. Sci. 1954. Vol. 1. 696 p. (in Russian).

Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Men'shikov Yu.P. Khibiny. Apatity: Laplandia Minerals, 2005. 463 p.

Yamnova N.A. Crystal chemistry of new natural and synthetic compounds with heteropolyhedral complexes. Moscow: GEOS, 2021. 376 p. (*in Russian*).

*Tamnova*, *N.A.*, *Aksenov*, *S.M.* New data on minerals of the astrophyllite supergroup. *Crystallography*. **2022.** Vol. 67. N 4. P. 153–169 (*in Russian*).

Yamnova N.A., Pushcharovskii D.Yu., Egorov-Tismenko Yu.K., Shi Nicheng, Ma Zhe-sheng, Li Guou, Ye Danyang. New data on the crystal chemistry of astrophyllite group minerals. Bull. Moscow State University. Ser. 5. Geology. 2002. Vol. 57. N 4. P. 84–86 (in Russian).

*Zhitova E.S., Zolotarev A.A., Hawthorne F.C., Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Goncharov A.G.* High-temperature Fe oxidation coupled with redistribution of framework cations in lobanovite,  $K_2Na(Fe^{2+}_4Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$  – the first titanosilicate case. *Acta Cryst. B.* **2019**. Vol. 75. P. 578–590.

*Zvyagin B.B., Vrublevskaya Z.V.* Polytype modifications of astrophyllite. *Crystallography.* **1976**. Vol. 21. N 5. P. 949–954 (*in Russian*).