

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

ПУРПУРИТ ИЗ СПОДУМЕНОВЫХ ПЕГМАТИТОВ
МЕСТОРОЖДЕНИЯ КОЛМОЗЕРО,
КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ

© 2024 г. Д. чл. Л. М. Лялина¹ *, Е. А. Селиванова¹, д. чл. А. А. Золотарев (мл.)²,
д. чл. Е. Э. Савченко¹, д. чл. А. А. Компанченко¹

¹ Геологический институт, ФИЦ Кольский научный центр РАН,
ул. Ферсмана, 14, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербурге, 199034 Россия

*e-mail: l.lyalina@ksc.ru

Поступила в редакцию: 31.07.2024

После доработки: 09.10.2024

Принята к публикации: 09.10.2024

По результатам комплексного изучения пурпурита $Mn^{3+}(PO_4)$ из сподуменовых пегматитов Колмозерского месторождения, Кольский полуостров, методами порошковой рентгенографии, электронной микроскопии, монокристалльной рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния, получены данные о морфологии и ассоциации минерала, его химическом составе и кристаллической структуре. Пурпурит обычен в виде тонкозернистых агрегатов (присыпок) на сподумене, литиофилите, а также в составе сложных смесей вторичных минералов, выполняющих кавернозные полости в пегматите. Колмозерский пурпурит характеризуется высоким содержанием железа, его состав с отношением $Mn/(Mn+Fe) \approx 0.55$ близок к границе с изоморфным ему гетерозитом $Fe^{3+}(PO_4)$. Спектр комбинационного рассеяния света пурпурита не содержит полосы О-Н колебаний и сходен с опубликованными данными для гетерозита. Кристаллическая структура природного пурпурита расшифрована впервые в настоящей работе. Пурпурит ромбический, пр. гр. *Pbnm*, параметры элементарной ячейки: $a = 4.7783(3)$, $b = 9.7417(5)$, $c = 5.8388(4)$ Å, $V = 271.79(3)$ Å³, $R_1 = 2.42\%$. В основе кристаллической структуры пурпурита лежат слои из вершиносвязанных октаэдров $(Mn^{3+}, Fe^{3+})O_6$, соединенные друг с другом через PO_4 тетраэдры. Октаэдры $(Mn^{3+}, Fe^{3+})O_6$ сильно искажены.

Ключевые слова: пурпурит, кристаллическая структура, группа трифилина, сподуменовые пегматиты, Колмозерское месторождение, Кольский полуостров, Арктика

DOI: 10.31857/S0869605524050061, **EDN:** РСЕНQI

ВВЕДЕНИЕ

Сведения о первой находке в Северной Каролине, США, пурпурита $Mn^{3+}(PO_4)$, минерала группы трифилина, опубликованы в 1905 году (Graton, Schaller, 1905). Минерал оказался довольно редким. Наибольшей известностью пользуются месторождения США (Palache et al., 1951, Shigley, Brown, 1985), Намибии (Keller, 1991, von Bezing, 2007, von Bezing et al., 2016) и Австралии (Simpson, 1928, Jacobson et al., 2007).

К указанным на вебсайте www.mindat.org месторождениям пурпурита следует относиться с осторожностью, поскольку часто минерал диагностировался только

макроскопически, по характерному цвету — от темно-фиолетового до фиолетово-красного (лат. *purpura* — фиолетово-красный), либо по косвенным признакам (оптические характеристики, ассоциация минералов). Исходя из внешнего облика, пурпурит легко спутать с гетерозитом $\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)$, образующим с ним непрерывный изоморфный ряд.

Группа трифилина объединяет фосфаты оливинового типа с общей формулой $M1M2\text{TO}_4$, где $M1 = \square, \text{Na}, \text{Li}$ и $M2 = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$ — катионы в октаэдрической координации, а Т — тетраэдрически координированный катион P^{5+} . Принятые Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (Commission on New Minerals Nomenclature and Classification, CNMNC IMA) критерии выделения минеральных видов в группе трифилина основаны на правиле 50 % (Lyalina et al., 2023). Сиклерит — промежуточный вид ряда пурпурит $\text{Mn}^{3+}(\text{PO}_4)$ –литιοфилит $\text{LiMn}^{2+}(\text{PO}_4)$, дискредитирован. В связи с этим ранее опубликованные данные об образцах «сиклерита», в которых содержание лития составляет менее 0.5 атома на формулу (а. ф.), теперь соответствуют пурпуриту.

Кристаллическое строение и кристаллохимия минералов группы трифилина подробно рассмотрены в работах (Losey et al., 2004; Hatert et al., 2012, и ссылки в них). Что касается пурпурита, до настоящего времени кристаллическая структура была определена лишь для его синтетического аналога состава $(\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1.0}\text{PO}_4$ (Yamada et al., 2006). На вебсайте www.mindat.org приведена ссылка на работу Бьорлинга и Вестгрена (Björling, Westgren, 1938) как на статью, посвященную кристаллической структуре пурпурита, но это ошибочно, поскольку ее авторами был изучен гетерозит (с $\text{Fe} > \text{Mn}$). Отсутствие структурных данных для природного пурпурита, представителя фосфатов оливинового структурного типа, считающихся одними из наиболее эффективных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (Fehr et al., 2007; Hatert, 2012; Yakubovich et al., 2020, и ссылки в них), определило актуальность его кристаллохимического изучения.

В образцах «феррисиклерита» (соответствует гетерозиту по действующей номенклатуре группы трифилина) П. Фонтан с соавторами (Fontan et al., 1976) установили присутствие 1.2–1.5 мас.% воды, которую связывают с замещением $(\text{PO}_4)^{3-}$ на (ОН)-группы. Согласно данным (Libowitzky et al., 2012) минералы ряда трифилин–литιοфилит могут содержать до 3.7 wt. ppm H_2O . По мнению этих исследователей, геометрически и кристаллохимически правдоподобная модель расположения точечного дефекта ОН-групп может быть получена из предположения наличия вакансий в катионной подрешетке — в позиции $M1$ (литий) и/или Т (фосфор) (Libowitzky et al., 2012). Для пурпурита изоморфизм по схеме $\text{Li} \leftrightarrow \square$, является обязательным, а вакансии V_{M1} составляют от 0.5 до 1.0 а. ф. Следовательно, определение «воды» в составе минерала становится актуальным.

В настоящей работе приведены результаты исследования пурпурита, обнаруженного авторами в сподуменовых пегматитах Колмозерского месторождения.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СПОДУМЕНОВЫХ ПЕГМАТИТОВ КОЛМОЗЕРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ТРИФИЛИНА В НИХ

Пурпурит изучен в образцах сподуменовых пегматитов Колмозерского литиевого месторождения на Кольском полуострове (рис. 1, а). Дайки, жилы и линзовидные тела

сподуменных пегматитов залегают в метагббро-анортозитах массива Патчемварек (рис. 1, б). В качестве родительских пород для этих пегматитов рассматриваются турмалин-мусковитовые граниты, крупное тело которых располагается в 20 км от месторождения, в районе оз. Лица (рис. 1, а).

Зональность в строении сподуменных пегматитов Колмозерского месторождения проявлена слабо. Исследователи сходятся в выделении трех основных типов агрегатов, сменяющих друг друга от контактов жил к центру — аплитовая оторочка мелкозернистого строения, среднезернистый кварц-мусковит-полевошпатовый пегматит и крупно- и гигантозернистый кварц-сподумен-полевошпатовый пегматит, однако оценки их объемов существенно разнятся (Гордиенко, 1970; Морозова, 2018). Кварцевое ядро установлено в единственном случае, в керне буровой скважины (Морозова, 2018). В зоне среднезернистого пегматита широко развиты агрегаты сахаровидного альбита («вторичные аплиты»), обычно образующие тонкие прожилки и мелкие гнезда. При значительном проникновении вглубь пегматитовых тел вторичные аплиты приобретают жилоподобную форму с нечеткими границами, достигая мощности 0.5—1.2 м (Гордиенко, 1970).

Породообразующие минералы представлены кварцем, альбитом, сподуменом, микроклином, мусковитом. Из второстепенных и аксессуарных наиболее распространены представители групп апатита, гранатов, колумбита и трифилина, а также берилл. Образование Li(Fe, Mn)-фосфатов группы трифилина наряду с фосфатами группы апатита обусловлено геохимической спецификой сподуменных пегматитов Колмозерского месторождения, а именно дефицитом кальция при высоком содержании лития и фосфора в этих породах.

Подробно вопросы геологии, геохимии, геохронологии, минералогии и рудоносности пегматитов Колмозера рассмотрены в опубликованных работах (Соседко, 1961; Гордиенко, 1970; Kudryashov, Mokrushin, 2011; Badanina et al., 2015; Морозова, 2018; Kudryashov et al., 2020; Morozova et al., 2021, 2022, и ссылки в них).

По оценке А. Ф. Соседко (Соседко, 1961), пурпурит широко распространен в пегматитах с литиевой минерализацией района Колмозеро-Воронья, но встречается в небольших количествах. Пурпурит был отмечен практически во всех зонах этих пегматитов, где ассоциирует со сподуменом, альбитом, бериллом и кварцем. Крупные выделения минерала, достигающие 10 см в поперечнике, имеют черный цвет с фиолетовым оттенком на плоскостях спайности, фиолетовую или темно-вишневую черту.

Нашими исследованиями были выявлены и изучены три морфологические разновидности крупнокристаллических (более 0.5 мм) индивидов Li(Fe, Mn)-фосфатов в пегматитах Колмозерского месторождения (Лялина и др., 2020, 2021). В рамках принятой классификации и номенклатуры группы трифилина (Lyalina et al., 2023) они диагностированы как (рис. 2): литиофилит — светлая и бурая разновидности с эмпирическими формулами $(\text{Li}_{0.91}\square_{0.09})_{1.00}(\text{Mn}^{2+}_{0.62}\text{Fe}^{2+}_{0.33}\text{Fe}^{3+}_{0.09}\text{Mg}_{0.01}\text{Ca}_{0.01})_{1.06}\text{P}_{1.00}\text{O}_4$ и $(\text{Li}_{0.63}\square_{0.37})_{1.00}(\text{Mn}^{2+}_{0.65}\text{Fe}^{3+}_{0.26}\text{Mn}^{3+}_{0.11}\text{Mg}_{0.02}\text{Ca}_{0.01})_{1.05}(\text{P}_{0.99}\text{Si}_{0.01})_{1.00}\text{O}_4$, соответственно, и гетерозит — черная разновидность состава $(\square_{0.58}\text{Li}_{0.42})_{1.00}(\text{Fe}^{3+}_{0.50}\text{Mn}^{2+}_{0.44}\text{Mn}^{3+}_{0.08}\text{Mg}_{0.02}\text{Ca}_{0.01})_{1.05}\text{P}_{1.00}\text{O}_4$. Таким образом, крупнокристаллический черный гетерозит из сподуменных пегматитов Колмозерского месторождения имеет в химическом составе значительное количество лития при соотношении железа и марганца близком к 1:1.

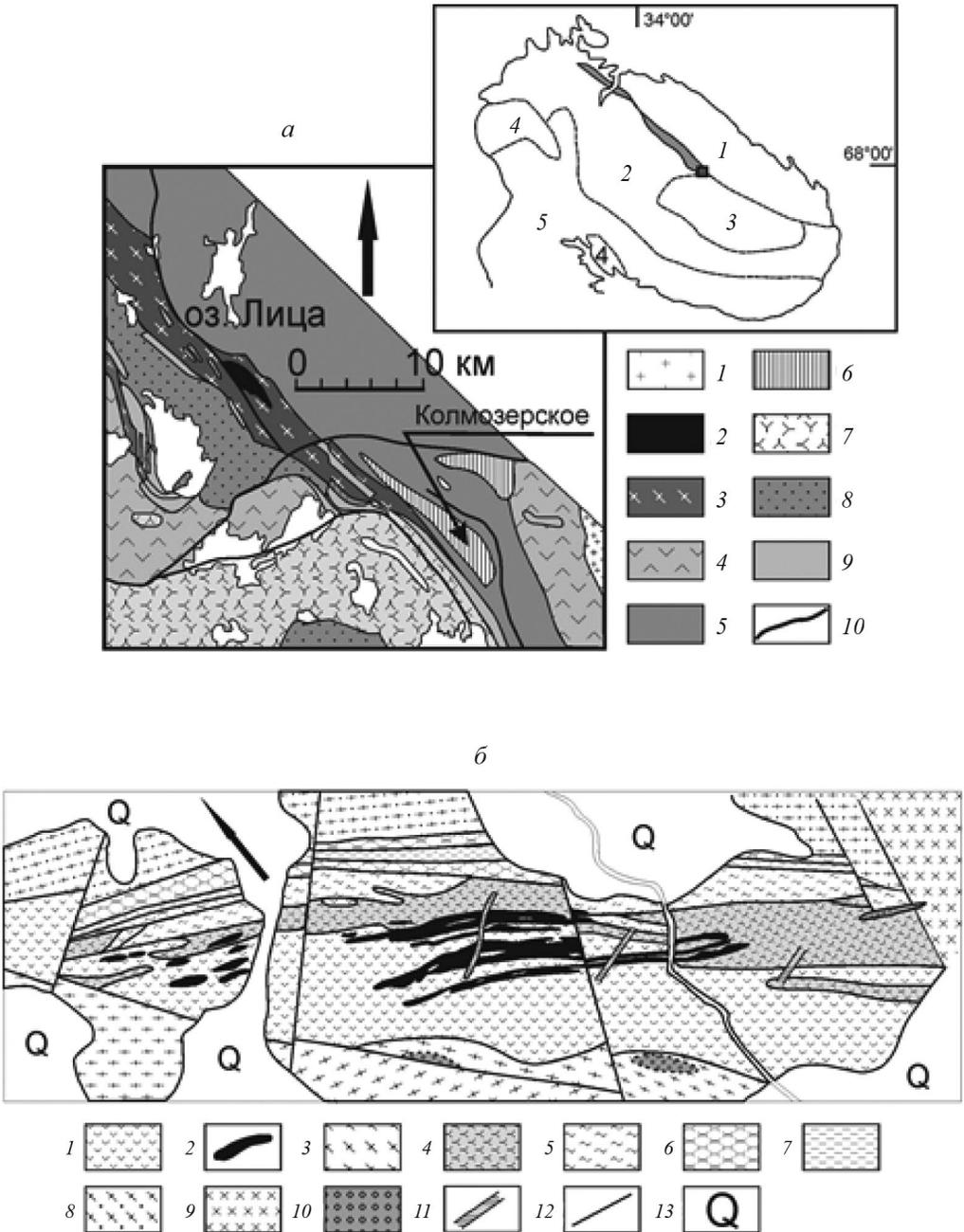


Рис. 1. (а) Расположение Колмозерского литиевого месторождения в пределах зоны Колмозеро-Воронья. Фрагмент геологической карты-схемы зоны Колмозеро-Воронья с упрощениями по (Пожиленко и др., 2002). 1 — микроклиновые лейкограниты, 2 — турмалиновые граниты, 3 — гранат-биотитовые и биотитовые гнейсы, гранат-кианит (андалузит)-биотитовые, гранат-кианит-ставролитовые сланцы гнейсо-сланцевого комплекса, 4 — кварцевые мондиориты и кварцевые диориты, 5 — плагиомикроклиновые граниты и гранит-мигматиты, 6 — габбро-анортозиты, амфиболиты и хлоритовые сланцы по ним, 7 — щелочные граниты и метасоматиты по ним, 8 — амфибол-биотитовые, биотитовые, мусковит-биотитовые гнейсы и сланцы лептитового комплекса, гнейсы лебяжинской свиты Кейв, 9 — амфиболиты с реликтами

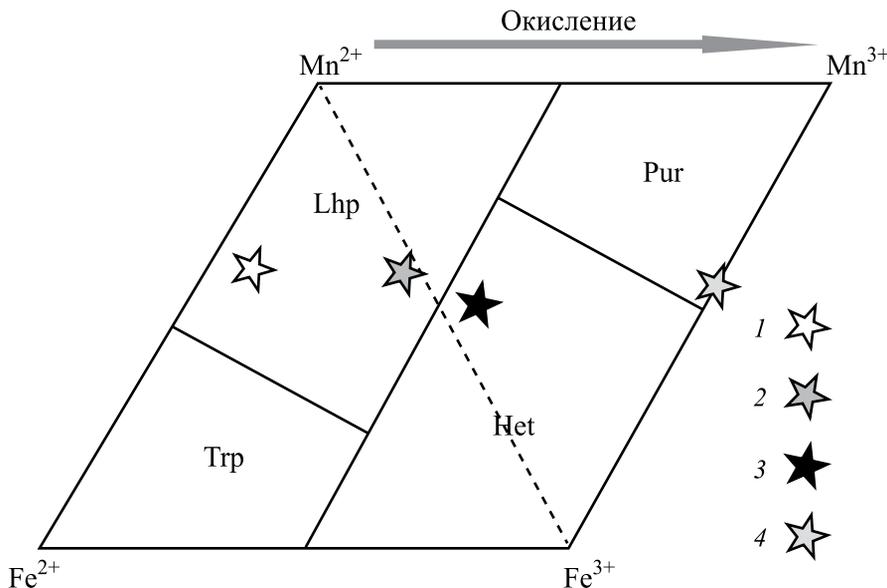


Рис. 2. Фигуративные точки составов минералов группы трифилина из сподуменовых пегматитов Колмозерского месторождения, Кольский полуостров: 1, 2 — светлый и бурый литиофилит, соответственно, 3 — гетерозит, 4 — пурпурит.

Fig. 2. Composition of tripohylite group minerals from Kolmozero deposit, Kola Peninsula, Russia: 1, 2 — lithiophilite, 3 — heterosite, 4 — purpurite.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Все диагностированные макроскопически по характерному бордово-фиолетовому цвету образцы предполагаемого пурпурита были подтверждены порошковыми рентгенографическими исследованиями (метод Дебая-Шерера), выполненными на аппарате УРС-1 при напряжении 40 кВ и токе 16 мА в камере РКУ-114.7 мм на FeK α -излучении. Из наиболее однородных агрегатов этой коллекции было отобрано вещество для исследования структуры и химического состава.

Монокристалльная съемка отобранного образца пурпурита проводилась в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка СПбГУ на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy S, оснащенный микрофокусным источником

←

ультраосновных (коматитовых) и основных метавулканитов, шаровые лавы, железистые кварциты амфиболитового комплекса, 10 — тектонические нарушения. На врезке — зона Колмозеро-Воронья (серое) на структурной схеме Кольского региона и участок геологической схемы района Колмозерского месторождения (квадрат). Цифрами обозначены: 1 — Мурманский блок, 2 — Кольско-норвежский блок, 3 — Кейвский блок, 4 — Лапландский гранулитовый пояс, 5 — Беломорский подвижный пояс.

(б) Геологическая схема Колмозерского месторождения по (Быховский, Потанин, 2009).

1 — габбро-анортозиты, 2 — пегматиты, 3 — ставролит-гранат-биотитовые гнейсы и сланцы, 4 — биотитовые плагиогнейсы и сланцы с холмквиститом и хлоритом, биотит-амфиболовые и гранат-амфиболовые гнейсы, мономинеральные амфиболиты, 5 — кварц-хлоритовые и ставролит-антофиллит-хлоритовые сланцы, 6 — плагиоамфиболиты, 7 — биотитовые плагиогнейсы, 8 — олигоклазовые гнейсо-граниты, 9 — амфибол-биотитовые гранодиориты, 10 — метаконгломераты, 11 — диабазы, 12 — разломы, 13 — четвертичные отложения.

Fig. 1. The location of the Kolmozero lithium deposit within the Kolmozero-Voronya zone (a) and geological scheme of deposit (b).

PhotonJet (50 кВ, 1 мА) и детектором рентгеновских лучей HyPix-6000HE, с использованием монокроматического $\text{MoK}\alpha$ излучения ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Интенсивности были скорректированы 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.

Химический состав минерала был изучен с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1450, оснащенного системой микроанализа AZtecLive Advanced Ultim Max 100. Непосредственного измерения содержания лития не проводилось, его оценку получили по данным монокристалльного рентгеноструктурного метода (Single Crystal X-Ray Diffraction, SCXRD), исходя из заселенности позиции $M1$. Такой подход основан на хорошей сходимостью содержаний лития, определенных с помощью вторично-ионной масс спектрометрии (Secondary-Ion Mass Spectrometry, SIMS) и SCXRD (Hatert et al., 2012).

КР-спектроскопическое исследование пурпурита из Колмозерского месторождения выполнено в Горном институте ФИЦ КНЦ РАН (г. Апатиты) с использованием спектрометра EnSpectr R532 (производство ООО «Спектр-М», ИФТТ РАН, г. Черноголовка, Россия), совмещенного с оптическим микроскопом Olympus BX-43. КР-спектры регистрировались на неориентированных полированных зернах минерала, смонтированных в шайбу из эпоксидной смолы. Мощность возбуждающего лазера с длиной волны 532 нм составляла 40% от максимальных 18 мВт, диаметр лазерного пятна около 2 мкм, диапазон регистрации 150—4000 см^{-1} , спектральное разрешение 5—8 см^{-1} , объектив микроскопа 100x (NA 0.8), время экспозиции — 500 миллисекунд, число повторений — 200, ошибка определения величины рамановского сдвига не превышала $\pm 1 \text{ см}^{-1}$.

При обработке полученных данных (поиске максимальных значений частот рамановских полос, выполнении разложения по Гауссу) использовалась программа Fitxk 1.3. 1 (Wojdyr, 2010).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Морфология пурпурита в сподуменовых пегматитах Колмозерского месторождения

Пурпурит обычен в виде присыпок — тонкозернистых (зерна менее 0.1 мм), порошковатых агрегатов, темного бордово-фиолетового цвета, образующих участки/пятна разной формы на поверхности индивидов и плоскостях спайности литиофилиита, сподумена, на контактах кристаллов сподумена и кварц-мусковит-полевошпатового агрегата в крупно- и среднезернистом пегматите. Линейные размеры таких пятен на плоскости не превышают 4 мм.

Подобные порошковатые агрегаты пурпурита, размером до 2 мм, присутствуют в крайне неоднородных, местами кавернозных агрегатах вторичных минералов, сложенных смектитами (нонtronит?), гематитом, и содержащих реликты фторапатита, спессартина, гетерозита, литиофилиита.

Кристаллическая структура пурпурита

Пурпурит, как и остальные представители группы трифилина, имеет оливиновый тип структуры. Минерал ромбический, пр. гр. $Pbnm$, параметры элементарной ячейки: $a = 4.7783(3)$, $b = 9.7417(5)$, $c = 5.8388(4) \text{ \AA}$, $V = 271.79(3) \text{ \AA}^3$. Кристаллическая структура пурпурита была решена методом Intrinsic Phasing и уточнена до $R_1 = 0.0242$ для 711 независимых рефлексов с $|F_o| \geq 4\sigma F$ с помощью программного пакета ShelX (Sheldrick,

2015), инкорпорированного в оболочку Olex2 (Dolomanov et al., 2009). Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1. Координаты и параметры смещения атомов, заселенности позиций и суммы валентных усилий приведены в табл. 2 и 3. Основные межатомные расстояния (Å) представлены в табл. 4.

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры пурпурита

Table 1. Crystal data and structure refinement parameters for purpurite

Пр. гр.	<i>Pbnm</i>
<i>a</i> , Å	4.7783(3)
<i>b</i> , Å	9.7417(5)
<i>c</i> , Å	5.8388(4)
<i>V</i> , Å ³	271.79(3)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} (мг/мм ³)	3.664
Коэффициент поглощения (мм ⁻¹)	5.239
<i>F</i> (000)	288.0
Диапазон значений 2Θ , °	8.368–76.344
Диапазон значений <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-8 \leq h \leq 8, -16 \leq k \leq 16, -9 \leq l \leq 9$
Всего рефлексов	5051
Всего независимых рефлексов	765 [$R_{\text{int}} = 0.0598, R_{\text{sigma}} = 0.0259$]
Данные/фиксированные параметры/уточняемые параметры	765/0/34
<i>S</i>	1.082
$R_1 [I > 2\sigma(I)], wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0242, wR_2 = 0.0606$
R_1, wR_2 (по всем данным)	$R_1 = 0.0276, wR_2 = 0.0629$
Максимальный и минимальный пики на разностной карте электронной плотности, е Å ⁻³	0.95/-0.66

Таблица 2. Координаты, заселенности, эквивалентные тепловые параметры атомов (Å²) и суммы валентных усилий (СВУ, в валентных единицах) в структуре пурпурита

Table 2. Fractional coordinates, occupancies, equivalent displacement parameters for atoms (Å²) and bond valence sums (BVS, in v. u.) for purpurite

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Заселенность	U(eq)	СВУ**
Mn*	0.93608(6)	0.27854(3)	¼	Mn*	0.00948(8)	2.99
P	0.39490(10)	0.09389(4)	¼	P	0.00785(9)	4.97
O1	0.7083(3)	0.11990(14)	¼	O	0.0107(2)	2.00
O2	0.1592(3)	0.44024(13)	¼	O	0.0116(2)	1.98
O3	0.2471(2)	0.16621(9)	0.04545(17)	O	0.01093(17)	1.98

Примечание.

* — смешанная Mn-Fe позиция, ** — параметры согласно (Brown, Altermatt, 1985).

Таблица 3. Анизотропные параметры смещения атомов (Å²) в структуре пурпурита

Table 3. Anisotropic displacement parameters (Å²) of atoms for purpurite

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mn	0.01068(13)	0.00937(12)	0.00840(12)	0	0	-0.00288(8)
P	0.00795(18)	0.00716(16)	0.00844(18)	0	0	0.00041(12)

Таблица 3. Окончание

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1	0.0083(5)	0.0113(5)	0.0125(5)	0	0	-0.0014(4)
O2	0.0116(6)	0.0075(4)	0.0157(6)	0	0	0.0002(4)
O3	0.0108(4)	11.9(3)	0.0101(4)	0.0027(3)	-0.0005(3)	0.0016(3)

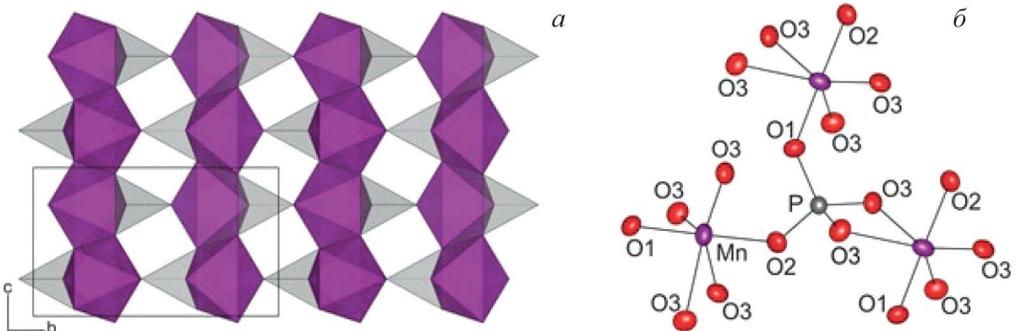
Таблица 4. Основные межатомные расстояния (Å) в структуре пурпурита**Table 4.** Selected bond lengths (Å) for purpurite

Mn-O1	1.8902(15)	P-O1	1.5188(16)
Mn-O2 ¹	1.9021(14)	P-O2 ⁵	1.5190(14)
Mn-O3 ³	2.0201(10)	P-O3	1.5561(11)
Mn-O3 ⁴	2.0201(10)	P-O3 ⁶	1.5561(11)
Mn-O3 ¹	2.1983(10)	<P-O>	1.5375
Mn-O3 ²	2.1983(10)		
<Mn-O>	2.0382		

Примечание.

¹1+X,+Y,+Z; ²1+X,+Y,1/2-Z; ³1/2+X,1/2-Y,-Z; ⁴1/2+X,1/2-Y,1/2+Z; ⁵1/2-X,-1/2+Y,+Z; ⁶+X,+Y,1/2-Z.

В основе кристаллической структуры пурпурита лежат слои из вершиносвязанных октаэдров $(\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_6$ (позиция *M2* согласно номенклатуре (Lyalina et al., 2023)) в плоскости (010) (рис. 3, *a*). Октаэдры $(\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_6$ сильно искажены, что, по всей видимости, связано главным образом с эффектом Яна-Теллера — четыре связи *M2*-O в пределах 1.8902—2.0201 Å и две удлиненные связи *M2*-O равные 2.1983 Å (табл. 4). Подобные искажения характерны для октаэдров Mn^{3+}O_6 разных соединений, включая Mn^{3+} -содержащие минералы (Burns et al., 1994; Armbruster et al., 2001; Cooper et al., 2009; Andrade et al., 2012; Zaitzev et al., 2017, и ссылки в них). Вдоль направления *b* слои соединяются друг с другом через тетраэдры PO_4 . Средняя длина связи P-O составляет 1.5375 Å (табл. 4). Тетраэдры PO_4 связаны с октаэдрами $(\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_6$ через общие вершины и ребра (рис. 3, *б*). Реберная связь PO_4 -тетраэдров и $(\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_6$ октаэдров (через O3 кислороды), по-видимому, также

**Рис. 3.** Кристаллическая структура пурпурита. Проекция на плоскость *bc*. Фиолетовым цветом обозначены октаэдры $(\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_6$, серым — тетраэдры PO_4 (*a*); координация $(\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_6$ октаэдров и PO_4 тетраэдров (*б*).**Fig. 3.** The crystal structure of purpurite. Projection to the *bc* plane. The $(\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_6$ octahedra are violet, PO_4 tetrahedra are grey (*a*); the coordination of $(\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_6$ octahedra and PO_4 tetrahedra (*b*).

вносит вклад в искажение последних (табл. 4). Согласно номенклатуре (Lyalina et al., 2023), заполнение позиции *M1* литием у пурпурита не превышает $\frac{1}{2}$, а в предельно окисленных составах, к которым относится и колмозерский пурпурит, эта позиция полностью вакантна.

*Химический состав пурпурита из сподуменовых пегматитов
Колмозерского месторождения*

Поскольку позиция *M1* в кристаллической структуре образца оказалась незаселенной, то согласно алгоритму расчета формул для группы трифилина в работе (Lyalina et al., 2023), количество лития принимается нулевым, а железо и марганец рассчитываются как трехвалентные.

Химический состав пурпурита довольно выдержан по содержанию как видообразующих, так и примесных элементов (табл. 5). По соотношению марганца и железа ($Mn/(Mn+Fe)=0.53-0.56$) минерал близок к границе с гетерозитом.

Таблица 5. Химический состав пурпурита (мас. %) из сподуменовых пегматитов Колмозерского литиевого месторождения, Кольский полуостров

Table 5. Chemical composition (wt %) of purpurite from spodumene pegmatite of Kolmozero deposit, Kola Peninsula

Компонент	Номер анализа						
	1319	1320	1321	1322	1323	1318	1089*
Li ₂ O	-	-	-	-	-	-	1.47
Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	0.45
K ₂ O	-	-	-	-	-	-	0.06
MgO	0.58	0.55	0.61	0.60	0.54	0.54	1.73
Al ₂ O ₃	-	0.11	0.16	0.16	0.18	0.40	0.70
SiO ₂	-	-	-	0.19	0.08	0.11	0.37
P ₂ O ₅	45.45	45.14	46.86	46.68	46.51	46.71	42.36
CaO	0.06	0.09	0.11	0.07	0.09	0.07	0.93
Mn ₂ O ₃	29.00	28.54	28.19	28.98	28.97	29.09	26.80
Fe ₂ O ₃	24.12	23.49	22.88	23.29	23.04	23.09	23.69
ZnO	0.13	0.17	0.19	-	-	0.19	-
H ₂ O ⁺	-	-	-	-	-	-	1.16
H ₂ O ⁻	-	-	-	-	-	-	1.32
Сумма	99.33	98.09	98.99	99.97	99.40	100.20	101.04
Коэффициенты в формулах (O = 4)							
Mg	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.07
Mn ³⁺	0.56	0.56	0.54	0.55	0.56	0.55	0.52
Fe ³⁺	0.46	0.45	0.43	0.44	0.44	0.43	0.46
Al ³⁺	-	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02
Сумма	1.04	1.03	0.99	1.01	1.03	1.01	1.07
P	0.98	0.98	1.00	0.99	0.99	0.99	0.92
Si ⁴⁺	-	-	-	-	-	-	0.01
Сумма	0.98	0.98	1.00	0.99	0.99	0.99	0.93
Mn/(Mn+Fe)	0.55	0.55	0.56	0.56	0.56	0.56	0.53

Примечание. Анализы №№ 1318—1323 — настоящая работа, AZtec; № 1089 (Соседко, 1961). * Для анализа 1089 содержания (к.ф.): Li 0.15, Na 0.02, Ca 0.03.

Для пурпурита, состав которого был определен классическими методами «мокрой химии», А. Ф. Соседко (Соседко, 1961) предполагает неоднородность материала: наличие «...лития говорит о загрязнении материала сиклеритом», что подтверждается сравнением этого валового состава (табл. 5, ан. № 1089) с результатами локальных анализов.

КР-спектроскопия пурпурита

Подобно литиофилиту, большинство полос в КР-спектре пурпурита (рис. 4) связано с различными колебаниями анионной группы $[\text{PO}_4]^{3-}$ (Frost et al., 2013). Наиболее интенсивные полосы 1004 см^{-1} и 953 см^{-1} (плечо), соответствуют симметричному колебанию ν_1 . Полосы 1038 см^{-1} и 1156 см^{-1} отвечают асимметричным колебаниям ν_3 , полосы в диапазоне $400\text{—}500 \text{ см}^{-1}$ — деформационным колебаниям ν_2 , область $550\text{—}660 \text{ см}^{-1}$ — деформационным колебаниям ν_4 . Полосы в диапазоне $300\text{—}400 \text{ см}^{-1}$ соответствуют растяжению связей Mn—O. Низкочастотные полосы (300 см^{-1} и ниже) в спектрах отвечают трансляционным и либрационным (вращательным) колебаниям «катион-кислород» и решеточным модам. В диапазоне $2800\text{—}3600 \text{ см}^{-1}$ полосы, которые отвечали бы колебаниям O—H, не зафиксированы.

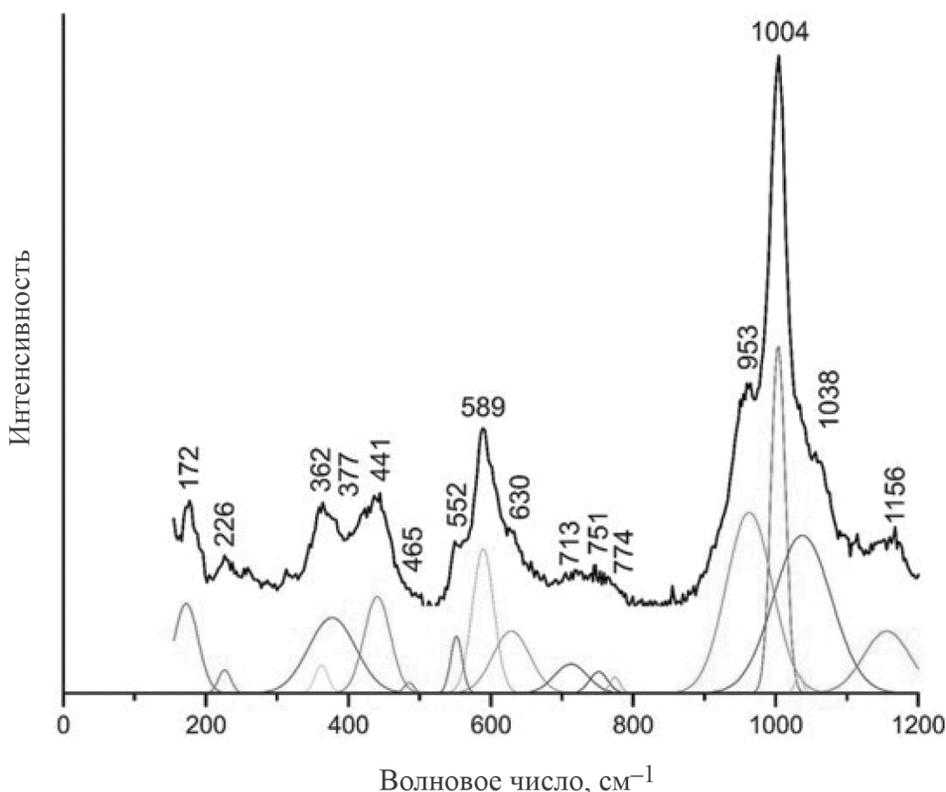


Рис. 4. КР-спектр пурпурита из сподуменовых пегматитов месторождения Колмозеро, Кольский полуостров.

Fig. 4. Raman spectrum of purpurite from spodumene pegmatite of Kolmozero deposit, Kola Peninsula, Russia.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Частично и полностью окисленные и выщелоченные фосфаты группы трифилина признаются большинством исследователей продуктами гидротермального изменения первичных полнокатионных соединений (Беус, 1951, Гинзбург, 1951, Baijot et al., 2012, Shigley, Brown, 1985, Franolet et al., 1986, Vignola et al., 2008, Kosals, 1968, Hatert et al., 2012). Само существование этих окисленных минералов трактуется как положительное свидетельство первоначальной кристаллизации трифилина-литофилиита, даже если исходный минерал не сохранился (Baijot et al., 2012). Считается, что рассматриваемые фосфаты являются ярким примером твердофазных топотактических переходов (Keller, 1991, Vignola et al., 2011, Schmid-Beurmann et al., 2013). Также существует и альтернативное мнение о первичном генезисе «феррисиклерита» (дискредитированный вид, частично окисленный трифилин) (Roda et al., 1996, 2004).

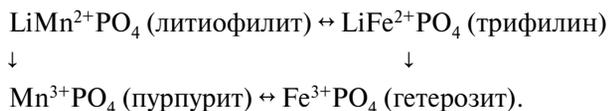
Изменения первичного литофилиита начинается, по мнению Дж. Шигли и Г. Браун (Shigley, Brown, 1985), на поздней гидротермальной стадии при 350—275 °С и продолжается вплоть до стадии близповерхностного выветривания (Shigley, Brown, 1985, Keller, von Knorring, 1989, Franolet et al., 1986, Fontan et al., 1976). В.В. Гордиенко относит образование вторичных фосфатов, в том числе пурпурита, к стадии выщелачивания гидротермального этапа, самой поздней стадии минералообразования в сподуменовых пегматитах Колмозерского месторождения. Для нее характерен высокий кислородный потенциал, воздействие на пегматиты остаточных низкотемпературных (100 °С) гидротермальных растворов с возможным участием грунтовых вод глубокой циркуляции, поскольку «преобразование отдельных минералов очень сходно с их изменениями в условиях современного выветривания...» (Гордиенко, 1970).

Исходя из опубликованных материалов и собственных наблюдений, можно предполагать, что колмозерский пурпурит образовался в результате топотактических процессов замещения литофилиита при окислении марганца и железа и выщелачивании лития. Такой пурпурит развит на кристаллах и поверхностях спайности бурого литофилиита. Впоследствии пурпурит мог подвергаться механической дезинтеграции, переносу и переотложению, образовав порошокатые агрегаты (присыпки) на плоскостях спайности сподумена и в смесях вторичных минералов, выполняющих полости в пегматитах.

По соотношению Mn/Fe, унаследованному от литофилиита (рис. 2), пурпурит из месторождения Колмозеро близок к границе составов с гетерозитом Fe(PO₄). Похожий высокожелезистый пурпурит (Mn/(Mn+Fe) = 0.57) установлен в гранитных пегматитах месторождения Фрегенед (Fregeneda), Саламанка, Испания (Roda et al., 1996). В месторождении Фейрис Майн (Faires Mine), Северная Каролина, США, где пурпурит был открыт, его состав характеризуется более высоким значением Mn/(Mn+Fe) = 0.65 (Graton, Schaller, 1905). Наиболее близок к конечному члену Mn(PO₄) пурпурит из пегматита Стюарт (Stewart Pegmatite), Калифорния, США (Shigley, Brown, 1985), у которого Mn/(Mn+Fe) = 0.84.

Отсутствие в составе минерала воды (ОН, Н₂О) подтверждено результатами КР-спектроскопии.

Главные кристаллохимические особенности фосфатов группы трифилина обусловлены изоморфизмом, вызванным окислением двухвалентных катионов железа и марганца до трехвалентного состояния с одновременным выщелачиванием лития:



С процессами окисления связано изменение длин связей в октаэдрах и перераспределение локального баланса валентностей: происходит уменьшение средней длины связи $M2-O$ (Natert et al., 2012). Для минералов ряда литиофилит — пурпурит наблюдается строгая корреляция параметров элементарной ячейки с содержанием катионов Li в позиции $M1$: отрицательная для параметра a и положительная для параметров b и c .

Также было показано (Losey et al., 2004), что в ряду трифилин $LiFe^{2+}PO_4$ — литиофилит $LiMn^{2+}PO_4$ происходит изменение параметров элементарной ячейки, связанное с разными ионными радиусами Fe^{2+} и Mn^{2+} : параметры элементарной ячейки увеличиваются с уменьшением величины $Fe/(Fe + Mn)$. В ряду гетерозит $Fe^{3+}PO_4$ — пурпурит $Mn^{3+}PO_4$ наблюдается та же закономерность.

Данные монокристалльных исследований пурпурита из сподуменовых пегматитов месторождения Колмозеро укладываются в перечисленные зависимости структурных параметров от изоморфных замещений $Mn \leftrightarrow Fe$ и процессов окисления $Mn^{2+} + Li \leftrightarrow Mn^{3+}$, $Fe^{2+} + Li \leftrightarrow Fe^{3+}$, установленные для $Li(Fe, Mn)$ -фосфатов группы трифилина.

Процессы окисления, идущие в гидротермальных условиях, имеют постепенный характер (Natert et al., 2012), хорошо выраженный для минералов с высоким содержанием марганца. Для высокожелезистых видов ряда трифилин—гетерозит, напротив, характерны резкие границы между продуктами изменения (Fontan et al., 1976; Fransolet et al., 1986). Причиной наблюдаемых различий является разница окислительных потенциалов и характера окисления железа и марганца (Schmid-Beurmann et al., 2013), в результате чего сначала окисляется железо, и только затем — марганец, что делает смену составов более плавной.

В принятой номенклатуре группы трифилина (Lyalina et al., 2023) утверждены четыре минеральных вида $Li(Fe, Mn)$ -фосфатов: полнокатионные — литиофилит и трифилин, и окисленные — пурпурит и гетерозит. Интересно, что гетерозит может оказаться промежуточным продуктом при окислении литиофилита в пурпурит. Эту ситуацию иллюстрирует рис. 2, где стрелкой показано направление процесса окисления.

Финансирование. Работа выполнена в рамках темы НИР FMEZ-2024-0008. Исследование кристаллической структуры проведено в центре рентгенодифракционных методов исследования Научного парка СПбГУ в рамках проекта АААА-А19-119091190094-6.

Благодарности. Авторы выражают благодарность Н. М. Кудряшовой за предоставленные образцы пород, а М. Ю. Глазуновой за помощь в подготовке материалов для исследований и публикации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Беус А. А. Новые фосфаты из пегматитов Туркестанского хребта // Труды Минералогического музея АН СССР. **1951**. Вып. 3. С. 19—36.

Быховский Л. З., Потанин С. Д. Геолого-промышленные типы редкометалльных месторождений / Минеральное сырье. Серия геолого-экономическая. № 28. **2009**. М.: РИС ВИМС. 157 с.

Гинзбург А. И. Трифилин в пегматитах Калбинского хребта и процессы его изменения // Труды Минералогического музея АН СССР. **1951**. Вып. 3. С. 37—72.

Гордиенко В. В. Минералогия, геохимия и генезис сподуменовых пегматитов. Л.: Недра, 1970. 240 с.

Лялина Л. М., Кудряшов Н. М., Селиванова Е. А., Савченко Е. Э. Минералы группы трифилина из сподуменовых пегматитов Колмозерского месторождения (Кольский полуостров) / Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2020. № 17. С. 339—343.

Лялина Л. М., Селиванова Е. А., Золотарев А. А. (мл.), Савченко Е. Э. Правила или традиции — основа для номенклатуры минералов группы трифилина / Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2021. № 18. С. 282—286.

Морозова Л. Н. Колмозерское литиевое месторождение редкометалльных пегматитов: новые данные по редкоэлементному составу (Кольский полуостров) // Литосфера. 2018. Т. 8. № 1. С. 82—98.

Пожиленко В. И., Гавриленко Б. В., Жиров Д. В., Жабин С. В. Геология рудных районов Мурманской области. Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2002. 359 с.

Соседко А. Ф. Материалы по минералогии и геохимии гранитных пегматитов. Л.: Госгеолтехиздат, 1961. 154 с.

Purpurite from Spodumene Pegmatite of Kolmozero Deposit, Kola Peninsula, Russia

L. M. Lyalina¹, E. A. Selivanova¹, A. A. Zolotarev (jr)², Ye. E. Savchenko¹,
A. A. Kompanchenko¹

¹Geological Institute, Federal Research Centre Kola Science Centre, RAS, Apatity, Russia

²Saint Petersburg State University, Institute of Earth Sciences, Saint Petersburg, Russia

Purpurite $\text{Mn}^{3+}(\text{PO}_4)$ from the spodumene pegmatite of the Kolmozero deposit, Kola Peninsula, Russian Arctic, was studied comprehensively, which allowed to obtain the data about its morphology, mineral assemblage, chemical composition and crystal structure. The Raman spectrum of the mineral was also obtained. Purpurite occur as powdery aggregates on crystal surfaces and cleavage planes of lithiophilite and spodumene, as well as patches among of secondary mineral masses filling the cavities in pegmatite. Purpurite from Kolmozero has high iron content with $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Fe}) \approx 0.55$. Its composition is close to the isomorphous heterosite $\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)$. The crystal structure of natural purpurite has been studied for the first time in this work. Purpurite is orthorhombic, space group *Pbnm*, unit cell parameters: $a = 4.7783(3)$, $b = 9.7417(5)$, $c = 5.8388(4)$ Å, $V = 271.79(3)$ Å³, $R_f = 2.42\%$. The crystal structure of purpurite is based upon layers of vertex-sharing octahedra (Mn^{3+} , Fe^{3+})O₆ that linked via PO₄ tetrahedra. The (Mn^{3+} , Fe^{3+})O₆ octahedra are strongly distorted.

Keywords: purpurite, triphylite group minerals, crystal structure, spodumene pegmatite, Kolmozero deposit, Kola Peninsula, Russian Arctic

REFERENCES

Andrade M. B., Morrison S. M., Di Domizio A. J., Feinglos M. N., Downs R. T. Robertsite, $\text{Ca}_2\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Acta Cryst.* 2012. E68, i74–i75.

Armbruster T., Kohler T., Libowitzky E., Friedrich A., Miletich R., Kunz M., Medenbach O., Gutzmer J. Structure, compressibility, hydrogen bonding, and dehydration of the tetragonal Mn^{3+} hydrogarnet, henritermierite. *Amer. Miner.* 2001. Vol. 86. P. 147—158.

Badanina E. V., Sitnikova M. A., Gordienko V. V., Melcher F., Gabler H.-E., Lodziak J., Syritso L. F. Mineral chemistry of columbite-tantalite from spodumene pegmatites of Kolmozero, Kola Peninsula (Russia). *Ore Geol. Rev.* 2015. Vol. 64. P. 720—735.

Bajot M., Hatert F., Philippo S. Mineralogy and geochemistry of phosphates and silicates in the Sapucaia pegmatite, Minas Gerais, Brazil: genetic implications. *Canad. Miner.* **2012**. Vol. 50. N 6. P. 1531—1554.

Beus A. A. New phosphates from pegmatites of the Turkestan ridge. *Proc. Miner. Museum USSR Acad. Sci.* **1951**. Iss. 3. P. 19—36 (in Russian).

Björfling C. O., Westgren A. Minerals of the Varusträsk Pegmatite. IX. X-ray studies of triphylite, varulite and their oxidation products. *Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar.* **1938**. Vol. 60. P. 67—72.

Brown I. D., Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Cryst. Section B: Structural Sci.* **1985**. Vol. 41. N 4. P. 244—247.

Burns P. C., Cooper M. A., Hawthorne F. C. Jahn—Teller-distorted $Mn^{3+}O_6$ octahedra in fredrikssonite, the fourth polymorph of $Mg_2Mn^{3+}(BO_3)O_2$. *Canad. Miner.* **1994**. Vol. 32. P. 397—403.

Cooper M. A., Hawthorne F. C., Černý P. The crystal structure of ercicite, $Na_2(H_2O)_4[Mn^{3+}_2(OH)_2(PO_4)_2]$, and its relation to bermanite, $Mn^{2+}(H_2O)_4[Mn^{3+}_2(OH)_2(PO_4)_2]$. *Canad. Miner.* **2009**. Vol. 47. P. 173—180.

Bykhovskiy L. Z., Potanin S. D. Geology-Industrial Types of Rare-metal Deposits. *Mineral products. Geology-and-economic series.* N 28. Moscow: VIMS Publishing house. **2009**. 157 p. (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. Crystall.* **2009**. Vol. 42. Part 2. P. 339—341.

Ginzburg A. I. Triphylite from the pegmatite of the Kalbinsky ridge and its alteration. *Proc. Miner. Museum USSR Acad. Sci.* **1951**. Iss. 3. P. 37—72 (in Russian).

Gordienko V. V. Mineralogy, geochemistry and origin of spodumene pegmatites. Leningrad: Nedra, **1970**. 240 p. (in Russian).

Graton L. C., Schaller W. T. Purpurite, a new mineral. *Amer. J. Sci. 4th. Series.* **1905**. Vol. 20. P. 146—151.

Fehr K. Y., Hochleitner R., Schmidbauer E., Schneider J. Mineralogy, Mössbauer spectra and electrical conductivity of triphylite $Li(Fe^{2+}, Mn^{2+})PO_4$. *Phys. Chem. Miner.* **2007**. 34. P. 485—494.

Fontan P. F., Huvelin P., Orliac M., Permingeat F. La ferrisicklerite des pegmatites de Sidi Bou Othmane (Jebilet, Maroc) et le groupe des minéraux à structure de triphylite. *Bull. de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie.* **1976**. Vol. 99. P. 274—286.

Fransolet A. M., Keller P., Fontan F. The phosphate mineral associations of the Tsaobismund pegmatite, Namibia. *Contrib. Miner. Petrol.* **1986**. Vol. 92. P. 502—517.

Frost R. L., Xi Yu., Scholz R., López A., Belotti F. M., Chaves M. Raman and Infrared Spectroscopic Characterization of the Phosphate Mineral Lithiophilite — $LiMnPO_4$. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.* **2013**. Vol. 188. N 11. P. 1526—1534.

Hatert F. Iron-Manganese Phosphates with the Olivine — and Alluaudite-Type Structures: Crystal Chemistry and Applications. In: *Minerals as Advanced Materials II*. Ed. by Krivovichev S. New York, Dordrecht, London: Springer Heidelberg, **2012**. P. 279—291.

Hatert F., Ottolini L., Wouters J., Fontan F. A structural study of the lithiophilite-sicklerite series. *Canad. Miner.* **2012**. Vol. 50. P. 843—854.

Jacobson M. I., Calderwood M. A., Grguric B. A. Guidebook to the pegmatites of Western Australia. Perth, Western Australia: Hesperian Press, **2007**. 394 p.

Keller P., von Knorring O. Pegmatites at the Okatjimukuju farm, Karibib, Namibia Part I: Phosphate mineral associations of the Clementine II pegmatite. *Eur. J. Miner.* **1989**. Vol. 1. P. 567—593.

Keller P. The occurrence of Li-Fe-Mn phosphate minerals in granitic pegmatites of Namibia. *Com-muns geol. Surv. Namibia.* **1991**. Vol. 7. P. 21—35.

Kosals Y. A. Discoveries of lithiophilite, manganotantalite-columbite, and beryl in zones of albitization of gneisses. *Int. Geol. Rev.* **1968**. Vol. 10. P. 23—25.

Kudryashov N. M., Mokrushin A. V. Mesoarchean Gabbroanorthosite Magmatism of the Kola Region: Petrochemical, Geochronological, and Isotope Geochemical Data. *Petrology.* **2011**. Vol. 19. N 2. P. 169—184.

Kudryashov N. M., Udoratina O. V., Coble M., Steshenko E. N. Geochronological and geochemical study of zircon from tourmaline-muscovite granites of the Archaean Kolmozero–Voronya greenstone belt: Insights into sources of the rare-metal pegmatites. *Minerals*. **2020**. Vol. 10. N 9. Paper 760.

Libowitzky E., Beran A., Wieczorek A. K., Wirth R. On the presence of a hydrous component in a gemstone variety of intermediate olivine-type triphylite-lithiophilite, $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{PO}_4$. *Miner. Petrol.* **2012**. Vol. 105. P. 31–39.

Losey A., Rakovan J., Hughes J. M., Francis C. A., Dyar M. D. Structural variation in the lithiophilite-triphylite series and other olivine-group structures. *Canad. Miner.* **2004**. Vol. 42. P. 1105–1115.

Lyalina L. M., Kudryashov N. M., Selivanova E. A., Savchenko Ye. E. Triphylite group minerals from spodumene pegmatite of the Kolmozero deposit. *Proc. Fersman Sci. session of the GI KSC RAS*. **2020**. N 17. P. 339–343 (in Russian).

Lyalina L. M., Selivanova E. A., Zolotarev A. A. (jr), Savchenko Ye. E. Rules or traditions are the basis for the nomenclature of the triphylite group minerals. *Proc. Fersman Sci. session of the GI KSC RAS*. **2021**. N 18. P. 282–286.

Lyalina L. M., Selivanova E. A., Hatert F. Nomenclature of the triphylite group of minerals. *Eur. J. Miner.* **2023**. Vol. 35. P. 427–437.

Morozova L. N. Lithium Kolmozero deposit of rare metal pegmatites: New data on rare element composition (Kola Peninsula). *Lithosphere*. **2018**. Vol. 18. N 1. P. 82–98 (in Russian).

Morozova L. N., Sokolova E. N., Smirnov S. Z., Balagansky V. V., Bazai A. V. Spodumene from rare-metal pegmatites of the Kolmozero lithium world-class deposit on the Fennoscandian shield: trace elements and crystal-rich fluid inclusions. *Miner. Mag.* **2021**. Vol. 85. N 2. P. 149–160.

Morozova L. N., Zozulya D. R., Selivanova E. A., Serov P. A., Bazai A. A. Distribution of Trace Elements in K-Feldspar with Implications for Tracing Ore-Forming Processes in Pegmatites: Examples from the World-Class Kolmozero Lithium Deposit, NW Russia. *Minerals*. **2022**. Vol. 12. P. 1448.

Palache C., Berman H., Frondel C. The System of Mineralogy (7th ed.) Vol. 2 — Halides, Nitrates, Borates, Carbonates, Sulfates, Phosphates, Arsenates, Tungstates, Molybdates, Ect. New York: John Wiley and Sons, **1951**. 1124 p.

Pozhilenko V. I., Gavrilenko B. V., Zhirov D. V., Zhabin S. V. Geology of mineral areas of the Murmansk Region: Apatity: Kola Science Centre RAS, Publ, **2002**. 359 p. (in Russian).

Roda E., Fontan F., Pesquera A., Velasco F. The phosphate mineral association of the granitic pegmatites of the Fregeneda area (Salamanca, Spain). *Miner. Mag.* **1996**. Vol. 60. P. 767–778.

Roda E., Pesquera A., Fontan F., Keller P. Phosphate mineral associations in the Cañada pegmatite (Salamanca, Spain): Paragenetic relationships, chemical compositions, and implications for pegmatite evolution. *Amer. Miner.* **2004**. Vol. 89. P. 110–125.

Schmid-Beurmann P., Ottolini L., Hatert F., Geisler T., Huyskens M., Kahlenberg V. Topotactic formation of ferrisicklerite from natural triphylite under hydrothermal conditions. *Miner. Petrol.* **2013**. Vol. 107. N 4. P. 501–515.

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

Shigley J. E., Brown G. E. Occurrence and alteration of phosphate minerals at the Stewart Pegmatite, Pala District, San Diego County, California. *Amer. Miner.* **1985**. Vol. 70. N 3–4. P. 395–408.

Simpson E. S. Famous mineral localities: Wodgina north west Australia. *Amer. Miner.* **1928**. Vol. 13. N 9. P. 457–468.

Sosedko A. F. Materials on mineralogy and geochemistry of granite pegmatites. Leningrad: Gosgeoltechizdat, **1961**. 154 p. (in Russian).

Vignola P., Diella V., Oppizzi P., Tiepolo M., Weiss S. Phosphate assemblages from the Brissago granitic pegmatite, Western Southern Alps, Switzerland. *Canad. Miner.* **2008**. Vol. 46. N 3. P. 635–650.

Vignola P., Diella V., Ferrari E. S., Fransolet A. M. Complex mechanisms of alteration in a graffonite + sarcopside + triphylite association from the Luna pegmatite, Piona, Lecco province, Italy. *Canad. Miner.* **2011**. Vol. 49. N 3. P. 765–776.

- von *Bezing L.* Namibia — Minerals and Localities. Haltern: Bode Verlag GmbH, **2007**. 608 p.
- von *Bezing L., Bode R., Jahn S.* Namibia. Minerals and Localities II. Edition Krüger-Stiftung. Haltern: Bode Verlag GmbH, **2016**. 661 p.
- Wojdyr M.* Fityk: a general-purpose peak fitting program. *J. Appl. Cryst.* **2010**. Vol. 43. P. 1126—1128.
- Yamada A., Takei Y., Koizumi H., Sonoyama N., Kanno R.* Electrochemical, Magnetic, and Structural Investigation of the $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ Olivine Phases. *Chem. Mater.* **2006**. Vol. 18. P. 804—813.
- Yakubovich O., Khasanova N., Antipov E.* Mineral-Inspired Materials: Synthetic Phosphate Analogues for Battery Applications. *Minerals.* **2020**. Vol. 10. Paper 524.
- Zaitzev A. N., Britvin S. N., Kearsley A., Wenzel T., Kirk C.* Jörgkellerite, $\text{Na}_3\text{Mn}^{3+}_3(\text{PO}_4)_2(\text{CO}_3)\text{O}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a new layered phosphate-carbonate mineral from the Oldoinyo Lengai volcano, Gregory rift, northern Tanzania. *Miner. Petrol.* **2017**. Vol. 111. P. 373—381.