

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.657(470.21)

© Д. чл. И. В. ПЕКОВ,* д. чл. Н. В. ЧУКАНОВ,** Н. А. ЯМНОВА,*
д. чл. Ю. К. ЕГОРОВ-ТИСМЕНКО,* А. Е. ЗАДОВ***

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 ЛОВОЗЕРИТА¹

I. V. PEKOV, N. V. CHUKANOV, N. A. YAMNOVA, Yu. K. EGOROV-TISMENKO,
A. E. ZADOV. 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
CRYSTALLOCHEMISTRY OF THE LOVOZERITE GROUP

* Московский университет, Геологический факультет, 119899, Москва, Воробьевы горы
** Институт Проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка
*** НПО «Регенератор», 127018, Москва, ул. Складочная, 6, к. 302

Kapustinite, a new mineral of the lovozerite group, was found in hyperagpaite pegmatite named the Palitra («Palette») at Kedykverpakhk Mt., Lovozero alkaline massif, Kola peninsula, Russia. It is associated with microcline, aegirine, ussingite, sodalite, analcime, natrosilite, villiaumite, serandite, lomonosovite, kazakovite, etc. Occurs as isometric grains up to 4 cm and clusters up to 8 cm. Transparent to translucent. Dark cherry-coloured. Streak pale-lilac. Lustre vitreous. Brittle, cleavage not observed, fracture conchoidal. Mohs' hardness 6. D (meas.) is 2.78, D (calc.) is 2.815 g/cm³. Optically biaxial, sometimes uniaxial (-), α 1.585, $\beta \approx \gamma$ 1.589, $2V$ (meas.) $< 5^\circ$. Chemical composition (electron probe, H₂O by modified Penfield method), wt.%: Na₂O 24.42, K₂O 0.02, MgO 0.02, CaO 0.18, MnO 2.36, ZnO 0.05, Fe₂O₃ 0.36, Y₂O₃ 0.17, Ce₂O₃ 0.20, Nd₂O₃ 0.24, SiO₂ 52.82, TiO₂ 0.54, ZrO₂ 16.38, UO₂ 0.28, H₂O 2.80, Total 100.84. The empirical formula calculated on Si₆ is: Na_{5.38}Y_{0.01}Ce_{0.01}Nd_{0.01}U_{0.01}Ca_{0.02}Mn_{0.23}Fe_{0.03}Ti_{0.05}Zr_{0.91}Si₆O_{15.91}(OH)_{2.12}. Simplified formula is: Na_{5.5}Mn_{0.25}ZrSi₆O₁₆(OH)₂ ($Z = 2$). Crystal structure was studied, $R = 0.075$. Monoclinic, $C2/m$. Unit cell dimensions: $a = 10.693(4)$, $b = 10.299(4)$, $c = 7.373(4)$ Å, $\beta = 91.91(5)^\circ$, $V = 812(1)$ Å³. The strongest lines of X-ray powder pattern (d , Å— hkl) are: 7.40—36[110, 001]; 5.313—51[200, 11—1]; 3.690—43[220, 002]; 3.342—84[22—1, 11—2]; 3.270—92[221, 112, 130], 2.652—100[400, 22—2], 2.580—91[222, 040], 1.849—39[440]. The IR spectrum is given. Kapustinite is named in the memory of Yu. L. Kapustin (1933—2002), mineralogist and petrologist who made great contribution to the study of alkaline massifs. Type specimen is deposited in Fersman Mineralogical Museum of Russian Academy of Sciences, Moscow. Cation and anion isomorphism, causes of instability of structures, mechanisms of decationization and hydration and genetic problems for lovozerite group minerals are discussed. It is shown that litvinskite is formed as a product of kapustinite hydrothermal alteration.

Новый минерал группы ловозерита установлен нами в ультраагпаитовых дифференциатах Ловозерского щелочного массива на Кольском полуострове. Он получил название **капустинит** в память о выдающемся минералоге и петрологе Юрии Леонидовиче Капустине (1933—2002), работавшем в Институте минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, а затем в Московском геологоразведочном институте, и внесшем огромный вклад в изучение комплексов щелочных пород. В частности, Ю. Л. Капустин детально исследовал группу ловозерита и открыл в ней три минерала — цирсианит, коашвит и тиссианит (Капустин и др., 1973, 1974а, б, 1980).

¹ Рассмотрено КНМНМ ВМО 11 марта 2003 г. Утверждено КНМНМ ММА 2 июня 2003 г.

Условия нахождения и формирования. Капустинит найден в пегматитовом теле, которое было вскрыто летом 2002 г. в одной из подземных выработок на г. Кедыкверпах в северо-западной части Ловозерского массива и получило название «Палитра» за эффектное сочетание крупных ярких выделений минералов с контрастными окрасками. Это самый большой на сегодняшний день «сухой» ультраапатитовый пегматит Ловозера: поздняя гидротермальная деятельность в нем проявилась очень слабо и поэтому сохранились в свежем виде все ранние (высокотемпературные) безводные и низководные гиперщелочные минералы. Число минеральных видов, установленных нами в «Палитре», превышает четыре десятка.

Пегматит залегает в породах расслоенного уртит-фойяит-луявритового комплекса и имеет форму неправильной толстой линзы с апофизами. Протяженность ее составляет 7 м, мощность — более 1.5 м. Вскрытая верхняя часть «Палитры» целиком находится в фойяитах, а над пегматитом залегает пласт обогащенного лопаритом малиньита мощностью 10 см. Контакты пегматита с фойяитом и малиньитом резкие.

«Палитра» — зональное тело. Непосредственно от верхнего контакта начинается зона мощностью 5—12 см, сложенная в основном нефелином, чьи кристаллы растут от линии контакта вниз, образуя подобие друзовой корки, в которой ясно наблюдается явление геометрического отбора. Книзу нефелиновая оторочка сменяется зоной, главная особенность которой — обилие сферолитов зеленого тонкоиглового эгирина, достигающих 30 см в диаметре. Иногда наблюдаются полусферолиты, разрастающиеся сверху вниз от друзовой поверхности нефелиновой «корки». Также здесь присутствуют белые и зеленоватые призматические индивиды микроклина до 60 × 15 см, удлиненные зерна буровато-красного эвдиалита до 20 × 6 см и черные длиннопризматические кристаллы арфведсонита, нередко дающие радиально-лучистые сростки диаметром до 20 см. В промежутках находятся агрегаты более мелких выделений микроклина, эгирина, эвдиалита, нефелина, содалита, лоренценита, лампрофиллита, капустинита, виллиомита. Блоки микроклина содержат вросшие скелетные кристаллы-элатолиты ярко-красного виллиомита.

Мощность этой зоны колеблется от 30 см до более чем 1.5 м; она составляет не менее двух третей от всего вскрытого объема пегматита. Внутри нее локализованы гнезда, сложенные комплексом высокощелочных минералов. Самые крупные из таких гнезд, достигающие 1 × 0.7 м, расположены в центральной части пегматита и могут рассматриваться как его ядро. Главными их составляющими являются содалит, анальцит, уссингит, темно-красный виллиомит и натросилит (индивиды до 30 см!). В породообразующих количествах местами наблюдаются микроклин, ломоносовит, манаксит (кристаллы до 20 см!) и натролит, а в качестве второстепенных компонентов постоянно присутствуют черный эгирин, вуоннемит, серандит, сфалерит, стенструпин-(Ce) и капустинит. В небольших количествах встречены минералы группы нордита, витусит-(Ce), фосинаит-(Ce), казаковит, баритолампрофиллит, манганнептунит, чкаловит, налипоит, галенит, лёллингит и др. Поздняя минерализация развита незначительно и представлена захаровитом (он замещает манаксит), борнеманитом, ревдитом.

Судя по расположению, морфологии и строению пегматита, а также по взаимоотношениям минералов, образование «Палитры» происходило в замкнутой камере из остаточного пересыщенного щелочными (особенно Na), летучими и редкими элементами расплава (об особенностях кристаллизации в подобных системах см. у Л. Н. Когарко, 1977). Внутри этого «пузыря», скопившегося, вероятно, под малиньитовым «экраном», происходила глубокая дифференциация компонентов, что и породило наблюдаемое минеральное разнообразие и зональность. Температуры формирования большинства минералов «Палитры» можно оценить как лежащие в интервале 450—350 °С. Сначала возник нефелин, а уже на его кристаллах зародился и начал расти эгирин, сформировавший полусферолиты. В остальном объеме пегматитовой камеры в это время шел процесс кристаллизации эгирина, микроклина, эвдиалита, капустинита, арфведсонита, лоренценита, виллиомита-I. Полиминеральные гнезда, состоящие в основном из натровых алюмосиликатов — содалита, анальцима

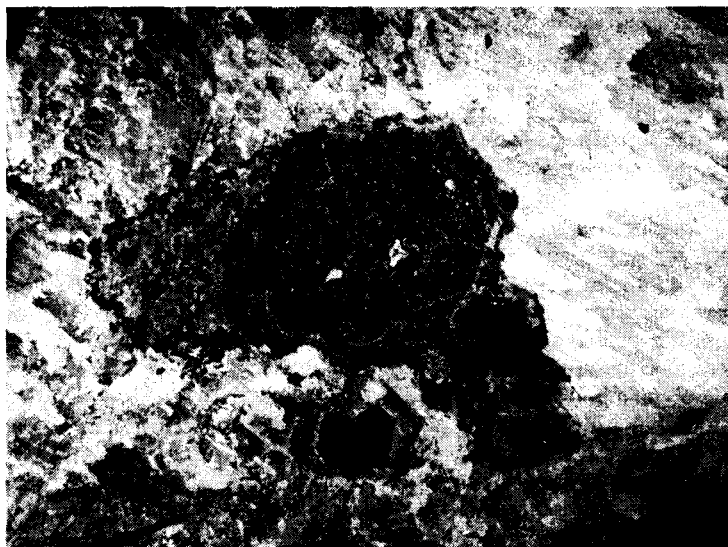


Рис. 1. Темные зерна капустинита (до 2.5 см в поперечнике) с оторочками, сложенными казаковитом, уссингитом и манганнептунитом, среди белого натросилита. Фото Н. А. Пековой.

Fig. 1. Dark kapustinite grains (up to 2.5 cm across) with rims consisting of kazakovite, ussingite, and manganese-neptunite among white natrosilite. Photo: N. A. Pekova.

и уссингита — образовались позже, о чем свидетельствует замещение блокового микроклина по трещинам прожилками содалита и уссингита. В парагенезис с ними входят вторые генерации эгирина и виллиомита, ломоносовит, серандит, вуоннелит, натролит, манаксит, стенструтин, фосинаит, чкаловит, казаковит, манганнептунит. Еще позже сформировались минералы, которые нарастают на поверхность уссингита и анальцима: нордит, витусит, налипоит, баритолампрофиллит, сфалерит и др. Оставшиеся полости были заполнены натросилитом и массивным виллиомитом последней генерации, между которыми наблюдаются индукционные поверхности, тогда как кристаллы врастающих в них других минералов — манаксита, чкаловита, нордита, казаковита, серандита, сфалерита и пр. — имеют грани гладкие или же с характерными ростовыми скульптурами.

Капустинит дает четкие индукционные поверхности совместного роста с блоковым микроклином. В случае нахождения в микроклине новый минерал не обнаруживает признаков изменения, тогда как его зерна, расположенные среди уссингита, анальцима или натросилита, всегда окружены коричневатой-желтой каймой казаковита толщиной до 2—3 мм (рис. 1). Иногда оторочка вокруг капустинита характеризуется более сложным строением: внутренняя ее часть образована казаковитом, а внешняя — агрегатом уссингита и манганнептунита.

Все изложенные факты говорят о высокотемпературном (не ниже 400 °С) образовании капустинита путем непосредственной кристаллизации из остаточного ультращелочного силикатного расплава, богатого фтором и бедного водой и углекислотой.

Морфология и физические свойства. Ограниченные кристаллы капустинита не наблюдались. Индивиды его изометричные, на сколе по большей части имеют форму четырехугольника (обычно ромба) или шестиугольника, нередко округлые зерна. Их размер колеблется от 0.5 до 4 см. В большинстве своем индивиды капустинита изолированы друг от друга, реже наблюдаются их сростки до 7—8 см в поперечнике.

Новый минерал — прозрачный до полупрозрачного, имеет густой темно-вишневый цвет, иногда с коричневатым оттенком. Черта бледно-сиреневая. Блеск стеклянный. В ультрафиолетовых и катодных лучах не флюоресцирует. Хрупкий, без

спайности, излом раковистый. Твердость по Моосу 6. Плотность, измеренная путем уравнивания зерен в тяжелых жидкостях, составляет 2.78(1), вычисленная — 2.815 г/см³.

Капустинит оптически отрицательный, двусный, некоторые зерна одноосные. Показатели преломления: $N_p = 1.585(2)$, $N_m \approx N_g = 1.589(2)$; $2V_{\text{изм}} < 5^\circ$, $2V_{\text{выч}} = 0^\circ$. Под микроскопом минерал бледный сизовато-коричневый, не плеохроирует.

Индекс сходимости состава и свойств, вычисленный по уравнению Гладстона—Дейла (Mandarino, 1981), составляет для измеренного значения плотности 0.016, для вычисленного 0.003, т. е. «superior» в обоих случаях.

ИК-спектроскопия. Инфракрасные спектры минералов группы ловозерита (за исключением петарасита, существенно отличающегося по структуре от других членов группы) четко распадаются на два типа (рис. 2 и 3). К первому из них относятся спектры высоконатриевых минералов с низким содержанием, вплоть до полного отсутствия, водородсодержащих групп ($\text{Na} \approx 5\text{--}6$ и $\text{H} < 3$ атомов на формулу, т. е. для Si_6) — цирсиалита, казаковита, коашвита, имандрита и капустинита. Второй тип объединяет спектры низконатриевых гидратированных минералов ($\text{Na} \leq 3$, $\text{H} \geq 3$ атомов на формулу) — ловозерита, тисиналита и литвинскита. ИК-спектры первого типа характеризуются обычным для кольцевых силикатов четким разделением валентных колебаний апикальных связей Si—O (сильная полоса в диапазоне

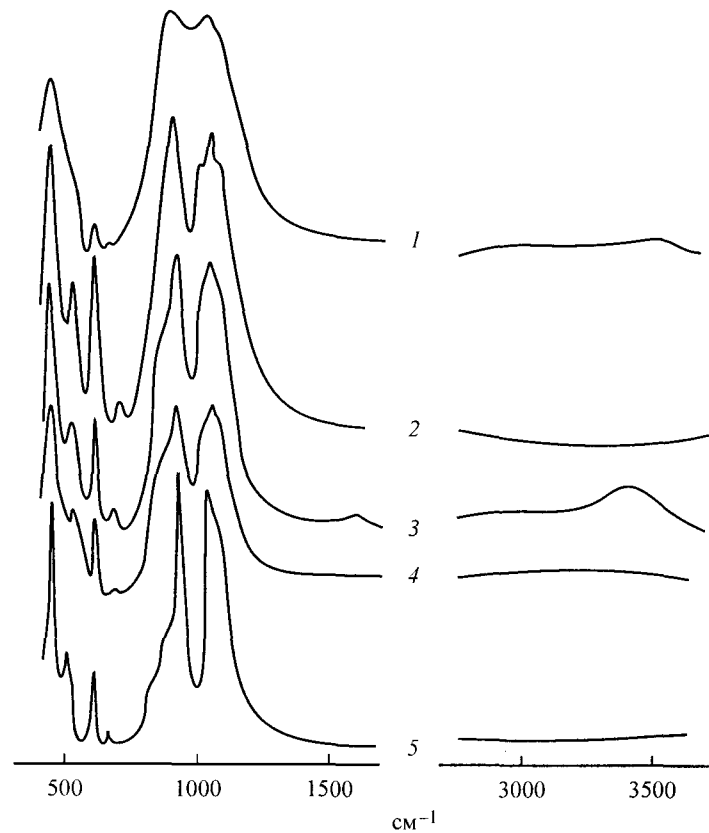


Рис. 2. ИК-спектры высоконатриевых минералов группы ловозерита с низким содержанием водородсодержащих группировок.

1 — капустинит, 2 — цирсиалит, 3 — коашвит, 4 — казаковит, 5 — имандрит.

Fig. 2. IR spectra of Na-rich minerals of the Lovozeroite group with low contents of H-bearing groups: 1 — kapustinite, 2 — zirsinalite, 3 — koashivite, 4 — kazakovite, 5 — imandrite.

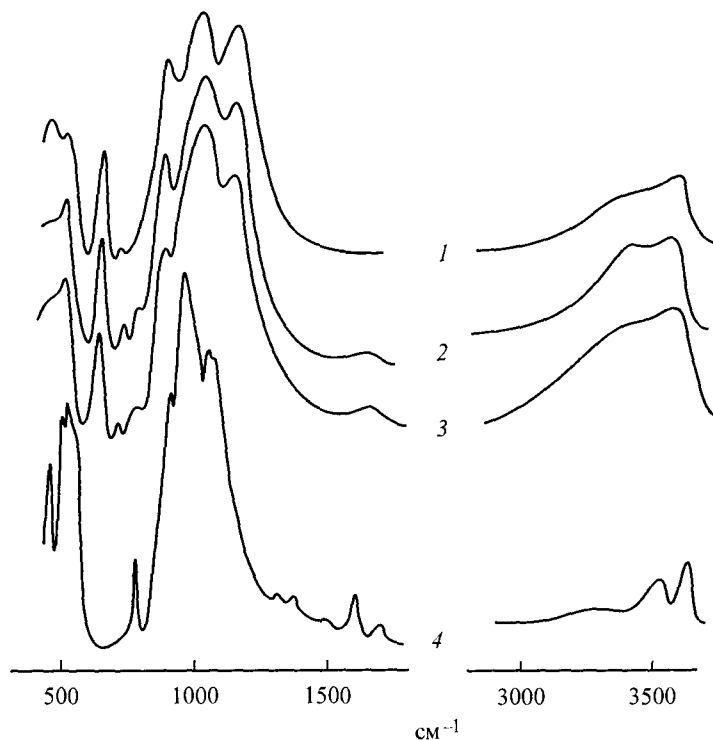


Рис. 3. ИК-спектры гидратированных минералов группы ловозерита.

1 — тисиналит, 2 — ловозерит, 3 — литвинскит, 4 — петарасит.

Fig. 3. IR spectra of hydrated minerals of the lovozerite group: 1 — tisinalite, 2 — lovozerite, 3 — litvinskite, 4 — petarasite.

911—937 cm^{-1}) и валентных колебаний мостиков Si—O—Si (группа полос в диапазоне 1020—1095 cm^{-1}). В спектрах второго типа в области Si—O-валентных колебаний наблюдаются три полосы, самая сильная из которых имеет максимум поглощения при 1005—1025 cm^{-1} , что является аномальным для кольцевых силикатов (Чуканов, 1995). Наиболее вероятная причина этой аномалии — искажение кремнекислородного кольца, в чем заметную роль играют группы Si—OH.

Минералы группы ловозерита служат прекрасной иллюстрацией некоторых интересных особенностей поведения водорода в структурах силикатов. Так, необычным уже является тот факт, что, хотя гидратированные члены группы формально являются кислыми солями, ослабления ковалентной связи O—H, характерного для таких солей, не происходит, о чем свидетельствует высокая частота $\nu_{\text{O—H}} \geq 3500 \text{ cm}^{-1}$. Как следствие, не происходит и диссоциации группы Si—OH с отщеплением H^+ . Исключением является петарасит, в спектре которого присутствуют полосы колебаний ионов H^+ , образующих прочные водородные связи (1307 и 1370 cm^{-1}). Аналогичные полосы известны для нектолита—серандита (1395—1398 cm^{-1}), розенханита (1332 cm^{-1}), бабингтонита—манганбабингтонита (1271—1275 cm^{-1}), намбулита—натронамбулита (1395 cm^{-1}), полдверваартита (1333 cm^{-1}), афвиллита (1284 и 1327 cm^{-1}) и ряда других минералов. Полоса при 1380 cm^{-1} , связанная с H^+ , наблюдается также в ИК-спектрах некоторых разновидностей ловозерита (Минералы, 1981: см. рис. на стр. 200). Нередко наряду с изолированным ионом H^+ наблюдается «преддиссоциационное состояние» с разрыхленной полярной связью $\text{O}^{\delta-} \cdots \text{H}^{\delta+}$, порождающее в ИК-спектре полосы в диапазоне 2200—3200 cm^{-1} : розенханит, афвиллит и др., — более подробно этот вопрос обсуждается в работе А. Е. Задова с соавторами (2000).

Широкое плечо при 3050 см^{-1} присутствует и в ИК-спектре капустинита наряду со слабой полосой при 3500 см^{-1} . Частоты остальных полос в спектре нового минерала (см^{-1}): 1085 (плечо), 1056, 915, 685 (слабая), 613, 540 (плечо), 446. Таким образом, ИК-спектр капустинита относится к первому типу: он ближе к спектрам безгидроксильных членов группы ловозерита, чем гидроксилсодержащих. В частности, в области Si—O-валентных колебаний у капустинита наблюдается лишь дублет 915 и 1056 см^{-1} , а характерные для ловозерита, тисиналита и литвинскита полосы в диапазонах $980\text{—}1025\text{ см}^{-1}$ (слабая) и $760\text{—}790\text{ см}^{-1}$ (слабая) отсутствуют (рис. 2 и 3). В то же время от цирциналита, казаковита и коашвита капустинит отличается по спектру (рис. 2) сильным уширением полос, очевидно связанным со структурной неупорядоченностью (совместное вхождение Zr и Mn в C-позиции, существенная вакансионность M-октаэдра, — см. ниже), и повышенной интенсивностью поглощения в области $1005\text{—}1025\text{ см}^{-1}$ (возмущающее воздействие групп Si—OH на колебания кремнекислородного кольца?).

Химический состав и химические свойства. Катионный состав капустинита изучен с помощью электронно-зондового микроанализа. Определение большей части элементов выполнено с применением волново-дисперсионного метода при обычных условиях (15 кВ, 20 нА, режим раstra, пучок расфокусирован до $10 \times 10\text{ мкм}$). Однако корректное измерение содержания натрия даже при этих достаточно «мягких» условиях оказалось невозможным вследствие его значительной миграции в образце под электронным пучком. Как и для ряда других щелочных Zr-силикатов (эльпидит, власовит, катаплит и пр.), измеренное содержание Na здесь находится в явно выраженной обратной зависимости от силы тока зонда. Количество Na было определено с помощью энергодисперсионного спектрометра LINK при силе тока 2 нА и расфокусировке пучка до площади $15 \times 15\text{ мкм}$. Корректность полученных результатов подтверждается данными рентгеноструктурного анализа.

Содержание H_2O в минерале определено из двух навесок общей массой 72 мг по методу Алимарина: прокаливание в токе кислорода до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ с поглощением выделившейся воды перхлоратом магния.

Химический состав (мас. %): Na_2O 24.42, K_2O 0.02, MgO 0.02, CaO 0.18, MnO 2.36, ZnO 0.05, Fe_2O_3 0.36, Y_2O_3 0.17, Ce_2O_3 0.20, Nd_2O_3 0.24, SiO_2 52.82, TiO_2 0.54, ZrO_2 16.38, UO_2 0.28, H_2O 2.80, сумма 100.84. Содержания Sr, Ba, La, Pr, лантаноидов тяжелее Nd, Al, Th, Hf, Nb, P, F, Cl — ниже пределов обнаружения электронно-зондовым методом. Эмпирическая формула, рассчитанная на 6 атомов Si: $\text{Na}_{5.38}\text{Y}_{0.01}\text{Ce}_{0.01}\text{Nd}_{0.01}\text{U}_{0.01}\text{Ca}_{0.02}\text{Mn}_{0.23}\text{Fe}_{0.03}\text{Ti}_{0.05}\text{Zr}_{0.91}\text{Si}_6\text{O}_{15.91}(\text{OH})_{2.12}$. Упрощенная формула ($Z = 2$): $\text{Na}_{5.5}\text{Mn}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$. По составу капустинит очень однороден, сколь-либо заметных колебаний в содержаниях компонентов внутри индивидов и от зерна к зерну не наблюдалось. Он четко отличается по составу от других членов группы (табл. 1).

Хорошо известно, что безводные высоконатриевые члены группы ловозерита — цирциналит и казаковит — на воздухе нестабильны и быстро гидролизуются с образованием ловозерита и тисиналита соответственно. Этот процесс в атмосфере повышенной влажности может пройти до конца за несколько недель (Хомяков и др., 1978). Капустинит, содержащий почти столько же натрия, сколько и эти минералы, оказался устойчив на воздухе. Нами была поставлена серия экспериментов, в ходе которых изучалось воздействие на капустинит воды ($\text{pH} = 7$), а также растворов щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\text{pH} < 2$) и едкого натра NaOH ($\text{pH} > 12$). Препараты (зерна размером $0.5\text{—}1\text{ мм}$) после опытов исследовались методом ИК-спектроскопии.

Пребывание в воде и в растворе NaOH при комнатной температуре в течение сначала пяти суток, а затем и трех месяцев никак не повлияло на капустинит. В ИК-спектре препарата после двухчасового кипячения в растворе NaOH появились новые слабые полосы. В то же время трехчасовое кипячение минерала в воде привело уже к сильным изменениям в ИК-спектре, как и выдерживание в течение трех месяцев в растворе $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. ИК-спектры веществ, полученных в этих в двух опытах, более всего напоминают спектры смесей литвинскита и капустинита.

Таблица 1

Сравнительная характеристика циркониевых членов группы ловозерита

Comparative characteristics of zirconian members of the lovozerite group

Минерал	Капустинит	Литвинскит	Цирсиналит	Ловозерит	Петарасит*
Формула	$\text{Na}_{5.5}\text{Mn}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$	$\text{Na}_2(\square, \text{Na}, \text{Mn})\text{ZrSi}_6\text{O}_{13}(\text{OH})_5$	$\text{Na}_6\text{CaZrSi}_6\text{O}_{18}$	$\text{Na}_2\text{CaZrSi}_6\text{O}_{14}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{Cl}, \text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Симметрия	Моноклинная, $C2/m$	Моноклинная, Cm	Тригональная, $R3/m$	Тригональная, $R3$	Моноклинная, $P2_1/m$
Параметры э. я.					
$a, \text{Å}$	10.69	10.59	10.29	10.18	10.80
$b, \text{Å}$	10.30	10.22			14.49
$c, \text{Å}$	7.37	7.36	26.31	13.13	6.62
β	91.9°	92.9°			113.2°
$V, \text{Å}^3$	812	795	2412	1178	952
Z	2	2	6	3	2
$D_{\text{изм}}, \text{г/см}^3$	2.78	2.61	2.88—2.92	2.4—2.7	2.88—2.93
Содержание главных компонентов, мас. %					
Na_2O	24.4	10.3—12.4	25—26	5—12	17—18
CaO	0.2	0.1	4.8—5.8	2—5	0—1
MnO	2.4	1.5—1.6	2.0—2.6	1.4—3.5	0
ZrO_2	16.4	18.8—19.0	11.5—12.8	13—17	29.5—29.7
SiO_2	52.8	57.7—57.9	48.5—52.1	54—59	42—43
H_2O	2.8	8.9	0—1.7	7—11	4—7
Главные линии рентгенограммы	5.31 (51)	7.37 (44)	3.31 (40)	7.72 (80)	7.25 (70)
$d, \text{Å}(\text{I})$	3.690 (43)	5.29 (100)	3.24 (50)	5.19 (90)	6.09 (40)
	3.342 (84)	3.329 (74)	2.64 (90)	3.64 (80)	4.10 (100)
	3.270 (92)	3.238 (100)	2.57 (80)	3.28 (100)	3.220 (30)
	2.652 (100)	2.981 (39)	1.842 (100)	3.19 (100)	3.041 (30)
	2.580 (91)	2.553 (37)	1.498 (60)	1.819 (80)	2.924 (100)

Таблица 1 (продолжение)

Минерал	Капустинит	Литвинскит	Цирсиалит	Ловозерит	Петарасит*
Оптические свойства	Двуосный, одноосный (-)	Двуосный (-)	Одноосный, (-)	Одноосный, двуосный (-)	Двуосный (+)
$2U_{\text{изм.}}$	<5	<10	0	0	29
N_g	1.589	1.575	1.610	1.576—1.578	1.632
N_m	1.589	1.574	1.605	1.576—1.578	1.598
N_p	1.585	1.546	1.605	1.536—1.538	1.596
Источники	Настоящая работа	Пеков и др., 2000; Ямнова и др., 2001a	Капустин и др., 1974a; Пудовкина и др., 1980	Капустин и др., 1973; Ямнова и др., 2001б	Chao e. a., 1980; Ghose e. a., 1980

Примечание. * — Петарасит отнесен к группе ловозерита (Maldarino, 1999) с достаточной долей условности: он содержит лишь кремнекислородные кольца ловозеритового типа, тогда как по остальным структурным особенностям сильно отличается от других членов группы.

На рис. 4 видно, что после взаимодействия капустинита с близнейтральными (при кипячении) и кислыми водными средами происходят сильная трансформация ИК-спектра и появление ловозеритовых (точнее, литвинскитовых) полос поглощения при 780 и 985 см^{-1} , что говорит об изменениях в каркасной части. Одновременно возрастает содержание в минерале H_2O (полосы при 1610 и 3400—3480 см^{-1}). Взаимодействие с раствором щавелевой кислоты сильнее затрагивает каркас, а взаимодействие с водой больше проявляется в обогащении минерала H_2O , хотя и в том, и в другом случае имеют место оба типа изменений. То же, но в гораздо более слабой мере происходит и в результате кипячения капустинита в растворе едкого натра.

Кроме того, в близнейтральной водной среде при кипячении происходит образование в минерале кислотных групп (полосы в диапазонах 1400—1900 и 2800—3200 см^{-1}), которые частично можно отнести к $(\text{H}_3\text{O})^+$ (1700 и 1800 см^{-1} , а также полосы в интервале 2800—3200 см^{-1}). Система полос, наблюдающихся в ИК-спектре капустинита после кипячения в воде, может быть объяснена кислотно-основным равновесием: $\text{Si}-\text{O}-\text{H}^{+\delta} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Si}-\text{O}^{-\delta} + (\text{H}_3\text{O})^+$. В то же время в спектре капустинита, выдерживавшегося в кислой среде ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{pH} < 2$), нет полос, связанных с кислотными группами. Это, скорее всего, обусловлено нестабильностью иона оксония $(\text{H}_3\text{O})^+$ при высоких потенциалах H^+ .

Рентгеновские данные и особенности кристаллической структуры. Рентгеновское исследование монокристалла капустинита проведено с помощью автодифрактометра Syntex P-1. Новый минерал моноклинный, пространственная группа $C2/m$, параметры элементарной ячейки: $a = 10.69(1)$, $b = 10.31(1)$, $c = 7.407(9)$ Å, $\beta = 92.4(1)^\circ$. Его порошковая дифрактограмма (табл. 2) в целом сходна с рентгенограммами других членов группы ловозерита, в частности цирсиалита и литвинскита, от которых новый минерал отличается значениями межплоскостных расстояний (табл. 1). Параметры элементарной ячейки капустинита, уточненные по порошкограмме: $a = 10.693(4)$, $b = 10.299(4)$, $c = 7.373(4)$ Å, $\beta = 91.91(5)^\circ$, $V = 812(1)$ Å³; $a : b : c = 1.0383 : 1 : 0.7159$.

Кристаллическая структура нового минерала решена на монокристалле (740 неза-

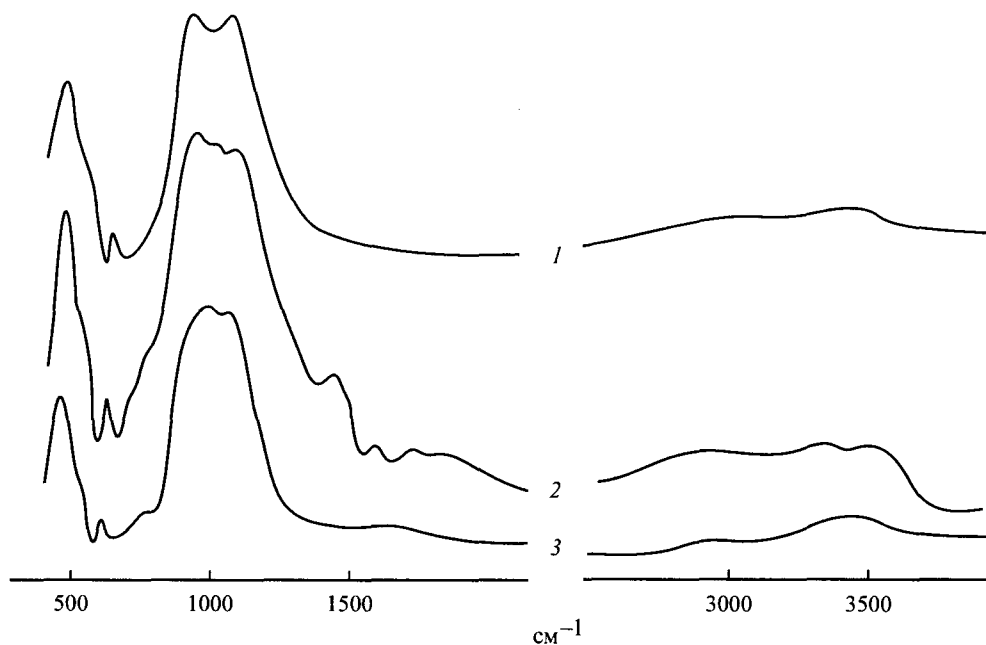


Рис. 4. ИК-спектры исходного капустинита (1); препарата после трехчасового кипячения капустинита в воде (pH = 7) (2); препарата после выдерживания капустинита в течение 3 месяцев в растворе $H_2C_2O_4$ (pH < 2) при комнатной температуре (3).

Fig. 4. IR spectra of: 1 — kapustinite; 2 — sample after 3 hours boiling of kapustinite in water (pH = 7); 3 — sample after 3 months keeping of kapustinite in $H_2C_2O_4$ solution (pH < 2) under the room temperature.

висимых отражений; $R = 0.075$) в рамках пространственной группы $C2/m$. Попытки уточнения структуры в тригональном аспекте (по аналогии с цирсиалитом и ловозеритом), а также в пространственных группах Sm и $C2$ к успеху не привели.

Основу структуры капустинита, как и других представителей рассматриваемой группы (кроме петарасита), составляет смешанный каркас из гофрированных шестичленных колец ловозеритового типа, образованных Si-тетраэдрами, и изолированных M-октаэдров. Это так называемый разорванный каркас — из четырех анионных вершин каждого Si-тетраэдра только три участвуют в его образовании (две поделены между соседними тетраэдрами, третья образует мостик Si—O—M), а четвертая остается свободной. Именно в эти позиции в «висячих» вершинах тетраэдров в первую очередь и входят OH-группы [как показывают последние данные, возможно и частичное замещение гидроксил-ионами O-атомов на мостиках Si—O—M (Ямнова и др., 2003)]. С M-октаэдрами по граням сочленяются более крупные C-октаэдры. Кроме того, в полостях каркаса реализуются четыре типа позиций крупных катионов: A(1), A(2), B(1) и B(2). Общая кристаллохимическая формула минералов группы ловозерита: $A_3B_3C_2M[Si_6O_9O_{9-x}(OH)_x]$, где видообразующие компоненты: $M = Zr, Ti, Fe^{3+}$; $C = Ca, Mn, \square$; $A, B = Na, \square$; $0 \leq x \leq 6$ (Черницова и др., 1975; Тамазян, Малиновский, 1990; Ямнова и др., 2003).

По химическому составу капустинит $Na_{5.5}Mn_{0.25}ZrSi_6O_{16}(OH)_2$ имеет ряд общих черт с другим членом группы — литвинскитом, $Na_2(\square, Na, Mn)ZrSi_6O_{12}(OH, O)_6$, который тоже является моноклинным, но обладает пространственной группой Sm (Пекков и др., 2000; Ямнова и др., 2001a). В связи с этим при уточнении характера заселения позиций в капустините первоначально была взята модель структуры литвинскита. Однако это привело к сильному завышению температурного параметра для M-позиции ($\sim 4 \text{ \AA}^2$) и, наоборот, нереально низкой его величине для C-позиции. Последнюю проблему не удалось решить ни попытками искусственно увеличить коли-

Таблица 2

Результаты расчета порошковой рентгенограммы капустинита
X-ray powder diffraction pattern of kapustinite

$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}}, \text{Å}$	$I_{\text{выч}}^*$	$d_{\text{выч}}, \text{Å}$	hkl
36	7.40	17, 10	7.416, 7.367	110, 001
51	5.313	24, 43	5.344, 5.289	200, 11 $\bar{1}$
5	5.155	1	5.168	111
25	4.244	13	4.259	201
29	4.227	24	4.221	021
43	3.690	32, 16	3.708, 3.685	220, 002
20	3.398	24	3.367	310
84	3.342	22, 23	3.343, 3.331	22 $\bar{1}$, 11 $\bar{2}$
92	3.270	43, 43, 40	3.282, 3.270, 3.269	221, 112, 130
24	3.005	7, 8, 7, 5	3.026, 2.999, 2.996, 2.978	311, 13 $\bar{1}$, 022, 131
100	2.652	50, 100	2.672, 2.644	400, 22 $\bar{2}$
91	2.580	93, 46	2.584, 2.575	222, 040
13	2.261	10, 5	2.277, 2.261	42 $\bar{1}$, 20 $\bar{3}$
21	2.115	11, 22	2.129, 2.11	402, 042
13	2.070	5, 5	2.075, 2.070	33 $\bar{2}$, 22 $\bar{3}$
39	1.849	71	1.854	440
19	1.840	35	1.842	004
15	1.774	6, 8, 9	1.778, 1.777, 1.768	15 $\bar{2}$, 043, 152
15	1.608	6, 5, 5	1.610, 1.599, 1.598	532, 26 $\bar{1}$, 134
11	1.547	17	1.550	62 $\bar{2}$
14	1.500	13, 13	1.500, 1.498	26 $\bar{2}$, 044
10	1.462	4, 2, 5, 4	1.465, 1.465, 1.464, 1.461	60 $\bar{3}$, 640, 443, 334
11	1.456	4, 2	1.458, 1.452	170, 11 $\bar{5}$
9	1.428	1, 1	1.429, 1.422	641, 46 $\bar{1}$
11	1.401	6	1.395	730

Примечание. Условия съемки: дифрактометр ДРОН УМ-1, $\text{Co}_K\alpha$ -излучение, Fe-фильтр; * вычислено из структурных данных; полужирным шрифтом выделены наиболее интенсивные рефлексы.

чество Mn, ни заполнением C-позиции вместе с Mn также атомами Na. Оба значения температурных параметров нормализовались только после перемещения в C-позицию части Zr. Таким образом, M-октаэдр в капустините на 70 % заполнены атомами Zr с небольшой примесью Ti, а на остальные 30 % вакантны — это первый зафиксированный случай вакансионности в каркасе ловозеритоподобных соединений. В центросимметричной (C2/m) структуре капустинита два связанных центром инверсии C-октаэдра, которые можно обозначить как C' и C'', эквивалентны (единая четырехкратная позиция 4i): каждый из них заполнен чуть более чем на 25 % атомами Zr и Mn (с Zr \geq Mn). В литвинските зафиксирована только одна из C-позиций — C' (занятая на 1/3 атомами Na и Mn), что обуславливает отсутствие центра инверсии и более низкую относительно капустинита симметрию Cm (рис. 5).

В новом минерале наблюдается почти полное заселение A- и B-позиций атомами Na: 5.4 формульных единицы (ф. е.) из 6 возможных. Обе позиции A заняты целиком: как A(1) — на серединах ребер с элементарной ячейки, так и A(2) — в вытянутых вдоль [001] каналах шестиугольного сечения. Здесь же локализованы примес-

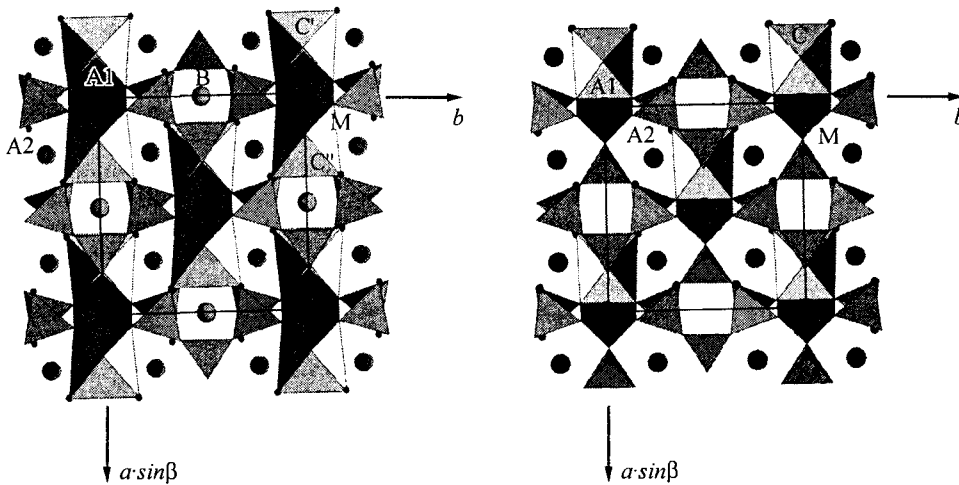


Рис. 5. Кристаллические структуры капустинита (левый рисунок) и литвинскита.
 Fig. 5. Crystal structures of kapustinite (the left figure) and litvinskite.

ные REE. Каждая из двух *B*-позиций — *B*(1) на серединах ребер *a* и *b* элементарной ячейки между *M*-октаэдрами и *B*(2) в шестиугольных каналах между *A*(2)-позициями — заполнена на 80 % атомами Na и на 20 % вакантна. Это еще одно важное отличие капустинита от литвинскита, у которого позиция *A*(1) заселена Na на 80 %, *A*(2) занята Na и H₂O, а обе позиции *B* полностью вакантны (рис. 4). OH-группы в капустините занимают две из шести свободных вершин Si-тетраэдров.

Таким образом, кристаллохимическая формула капустинита, полученная по результатам рентгеноструктурного анализа, имеет вид (*Z* = 2): (Na_{0.97}REE_{0.03})₃(Na_{0.80}□_{0.20})₃(Zr_{0.13}Mn_{0.12}□_{0.75})₂(Zr_{0.65}Ti_{0.05}□_{0.30})Si₆O₁₆[OH]₂, где четырьмя круглыми скобками последовательно обозначено содержимое позиций *A*, *B*, *C* и *M*. Эта формула находится в хорошем соответствии с результатами определения химического состава.

Новые данные по генетической кристаллохимии группы ловозерита. Для «бездефектных» ловозеритоподобных фаз, у которых полностью заняты все возможные катионные позиции и при этом в *M*-октаэдре располагается четырехвалентный катион, возможно присутствие в позициях *A*, *B* и *C* только одновалентных катионов: $A_3^+B_3^+C_2^+(M^{4+}[\text{Si}_6\text{O}_{18}])$. Таковы синтетическое соединение Na₈Sn⁴⁺Si₆O₁₈ (Заякина и др., 1980; Сафронов и др., 1980) и зафиксированная в Ловозерском массиве, но недостаточно изученная из-за своей нестабильности фаза M39 состава Na₈ZrSi₆O₁₈ (Хомяков, 1990). В то же время в природе достаточно разнообразны в различной мере «дефектные», т. е. имеющие вакансии в позициях *A*, *B* и *C* минералы группы ловозерита. Суммарная степень их *ABC*-вакансионности может быть различной: в имандрите Na₆Ca_{1.5}Fe³⁺Si₆O₁₈ она составляет 0.5 ф. е. (из 8), в цирсиалите Na₆CaZrSi₆O₁₈, казаковите Na₆MnTiSi₆O₁₈ и коашвите Na₆CaTiSi₆O₁₈ · H₂O — 1 ф. е., в тисиналите Na₃MnTiSi₆O₁₅(OH)₃ — 4 ф. е., в ловозерите Na₂CaZrSi₆O₁₄(OH)₄ · H₂O — 5 ф. е., а в литвинските достигает 5.8 ф. е. (Воронков и др., 1979; Пудовкина и др., 1980; Черницова и др., 1980а, б; Ямнова и др., 2001а, б; Ямнова и др., 2003). Степень *ABC*-вакансионности капустинита — 2 ф. е.

Важнейший параметр в кристаллохимии ловозеритоподобных соединений — состав анионов, занимающих свободные вершины Si-тетраэдров. Структура, в которой они представлены только атомами кислорода, оказывается неустойчивой из-за сильного нарушения на них локального баланса валентностей. Этот избыток отрицательного заряда может быть скомпенсирован присоединением H⁺, т. е. вхождением в данные позиции групп (OH)⁻ вместо O²⁻, что соответственно стабилизирует структу-

ру. Именно отсутствием ОН-групп в цирсиналите и казаковите объясняется неустойчивость этих минералов в присутствии воды и соответственно упоминавшееся выше явление очень быстрого их гидролиза в атмосферных условиях (Черницова и др., 1975; Хомяков и др., 1978; Пятенко, 1983) с выделением «избыточного» натрия согласно схемам: $\text{Na}^+ + \text{O}^{2-} \rightarrow \square + (\text{OH})^-$ и/или $\text{Na}^+ + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + (\text{OH})^-$. Иными словами, нестабильность цирсиналита и казаковита имеет сугубо кристаллохимическую причину: избыток отрицательного заряда на немостиковых кислородных вершинах разорванного каркаса. Таким образом, «виновато» в нестабильности этих минералов не сверхвысокое количество Na, как может показаться на первый взгляд: в состав намного более устойчивого капустинита этот элемент входит практически в таком же количестве. Н. М. Черницова с соавторами (1975), основываясь на расчете локального баланса валентностей, показала, что минимальное количество протонов, необходимое для стабилизации структуры, должно равняться двум на формулу. Именно такое их количество мы видим в капустините, где компенсация возникающего при замещении $\text{O}^{2-} \rightarrow (\text{OH})^-$ избытка положительного заряда происходит в основном не за счет уменьшения количества Na в позициях *A* и *B*, как в ловозерите и тисиналите, а путем увеличения степени вакансионности *C*- и *M*-позиций.

Добавим, что гранное сочленение *M*- и *C*-октаэдров дополнительно дестабилизирует структуры ловозеритоподобных фаз: здесь проявляется отталкивание «катион—катион» из-за слишком короткого расстояния между позициями *M* и *C* (Пятенко и др., 1999). Степень заселенности *C*-октаэдров в капустините составляет ~25 %, а степень вакансионности объединенных с ними по общей грани *M*-октаэдров ~30 %. Можно предположить, что в большинстве ячеек реализуется их альтернативное заполнение, и эта особенность тоже придает новому минералу устойчивость за счет снятия кулоновского отталкивания между *M*- и *C*-катионами.

По химическому составу и ряду свойств (в том числе по устойчивости на воздухе) к капустиниту близка недоизученная фаза М40 А. П. Хомякова, для которой была предложена формула $\text{Na}_{\cdot 6}(\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{4+}, \text{Ca})_{\cdot 1}[\text{Si}_6(\text{O}, \text{OH})_{18}]$. Однако в отличие от капустинита она имеет тригональную симметрию ($a = 10.33$, $c = 13.15$ Å). Фаза М40 в больших количествах обнаружена в керне скважин в ультращелочных пегматитах и эвдиалитсодержащих породах на горах Сенгисчорр и Ангвундасчорр в западной части Ловозерского массива. Зерна (до 5 мм) М40 «равноправно» срastаются с эвдиалитом; в то же время по эвдиалиту развивается более поздний цирсиналит (Хомяков, 1990). Возможно, фаза М40 диморфна с капустинитом, отличаясь от него распределением катионов в структуре.

В капустините впервые для ловозеритоподобных соединений установлены дефектность каркаса, выраженная в существенной (30 %) вакансионности *M*-октаэдра, и вхождение высоковалентного катиона Zr вместе с Mn в *C*-октаэдр. Такое неупорядоченное распределение Zr в капустините, скорее всего, связано с условиями его образования. Судя по взаимоотношениям с другими минералами, остальные высоконаатриевые члены группы ловозерита в большинстве случаев имеют вторичную природу: цирсиналит и имандрит замещают эвдиалит, коашвит развивается по ломоносовиту (Капустин и др., 1974б; Хомяков, 1990), казаковит в «Палитре» образует каймы вокруг капустинита. В отличие от них капустинит (как и его возможный полиморф М40) — явно первичный минерал, кристаллизовавшийся из пегматитового расплава при высокой температуре. Именно это, скорее всего, и способствовало неупорядоченному распределению Zr и возникновению дефектов в каркасе; возможно, здесь же заключена и причина статистического распределения *C*-катионов по двум центросимметричным позициям вместо упорядочения в одной, характерного для более позднего литвинскита.

Структурная неупорядоченность капустинита нашла свое отражение и в свойствах: наименьшей среди всех членов группы ловозерита величине двупреломления ($n_g - n_p$) и наихудшей разрешенности полос в ИК-спектре (табл. 1, рис. 2 и 3).

Закономерно, что вхождение Zr в октаэдр *C* установлено именно в капустините, где его «напарником» выступает Mn. Для цирсиналита такая ситуация представляет-

ся менее вероятной из-за большой разницы в ионных радиусах Zr и Ca. Отметим, что совместное нахождение в одной структурной позиции Zr и Mn ранее отмечалось в минералах группы эвдиалита (Екименкова и др., 2000).

Капустинит достаточно устойчив при комнатной температуре, но конечно же, не в гидротермальных условиях, что показывают наши опыты. Исходя из химического состава продуктом его изменения должен быть литвинскит. Ранее уже предполагалось (Пеков и др., 2000), что литвинскит, найденный в крупном гидротермально переработанном пегматите «Шкатулка» на горе Аллуайв в Ловозерском массиве, является трансформационным минеральным видом (в терминологии А. П. Хомякова), т. е. неспособным самостоятельно кристаллизоваться из жидкой или газовой фазы, а образующимся путем твердофазного изменения другого минерала. После открытия капустинита это можно считать доказанным: литвинскит возникает в виде гомоосевых псевдоморфоз по капустиниту с сохранением его каркаса так же, как ловозерит за счет цирсиалита, а тисиналит — за счет казаковита. Макроскопически, т. е. по морфологии индивидов, цвету, блеску, характеру излома капустинит и литвинскит практически идентичны, но хорошо различаются по показателям преломления и плотности (табл. 1), что связано с разной степенью катионной насыщенности; это характерно также для пар цирсиалит—ловозерит и казаковит—тисиналит.

При переходе капустинита в литвинскит осуществляется не только вынос избыточного Na, как при изменении цирсиалита и казаковита, но, очевидно, и перераспределение (упорядочение) катионов в октаэдрических *MC*-кластерах: Zr концентрируется в *M*-позициях, а Mn — в более крупнообъемных позициях *C*, причем избирательно — лишь в *C'*, что и вызывает понижение симметрии до *Cm*.

Процесс превращения капустинита в литвинскит с химической точки зрения несложен — это обычная реакция гидролиза с декатионированием: $\text{Na}_{5,5}\text{Mn}_{0,25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Na}_{2,6}\text{Mn}_{0,2}\text{ZrSi}_6\text{O}_{13}(\text{OH})_5 \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$. Намного более интересным представляется рассмотреть механизм процесса, т. е. показать, что же при этом происходит в каждой из позиций структуры. Схема такого превращения, согласно нашим структурным данным, такова:

Позиция	<i>A</i> (1)	<i>A</i> (2)	<i>B</i> (1)	<i>B</i> (2)	<i>C'</i>	<i>C''</i>	<i>M</i>	$T_6(\text{O}, \text{OH})_{18}$
Капустинит	Na	Na ₂	Na _{0,8} □ _{0,2}	Na _{1,6} □ _{0,4}	□ _{0,7} Zr _{0,15} Mn _{0,15}	□ _{0,7} Zr _{0,15} Mn _{0,15}	Zr _{0,7} □ _{0,3}	Si ₆ O ₁₆ (OH) ₂
↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Литвинскит	Na _{0,8} □ _{0,2}	Na _{1,6} (H ₂ O) _{0,4}	□	□ ₂	□ _{0,6} Na _{0,2} Mn _{0,2}	□	Zr	Si ₆ O ₁₃ (OH) ₅

Из этой схемы видно, что *B*-катионы выщелачиваются нацело, а *A*-катионы — лишь в небольшой степени. Такая же тенденция ранее зафиксирована при переходах цирсиалита в ловозерит (Ямнова и др., 2001б) и казаковита в тисиналит (Ямнова и др., 2003).

Эталонный образец капустинита передан в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН в Москве, регистр. № 3021/1.

Авторы благодарят Н. В. Павлова, Л. И. Ксенофонтову и В. Г. Гришину за содействие в проведении полевых работ, а Н. Н. Кононкову, А. А. Агаханова, В. Г. Шлыкова и А. С. Астахову — за помощь в инструментальных исследованиях. Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 03-05-64054.

Список литературы

- Воронков А. А., Пудовкина З. В., Блинов В. А., Илюхин В. В., Пятенко Ю. А. Кристаллическая структура казаковита $\text{Na}_6\text{Mn}\{\text{Ti}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\}$ // Докл. АН СССР. 1979. Т. 245. № 1. С. 106—109.
- Екименкова И. А., Расцветаева Р. К., Хомяков А. П. Кристаллическая структура Fe, Cl-аналога кентбруксита // Докл. РАН. 2000. Т. 370. № 4. С. 477—480.
- Задов А. Е., Чуканов Н. В., Органова Н. И., Кузьмина О. В., Белаковский Д. И., Нечай В. Г., Соколовский Ф. С., Кузнецова О. Ю. Сравнительное изучение розенханита из Калифорнии и Урала. Уточнение формулы // ЗВМО. 2000. № 2. С. 85—96.

- Заякина Н. В., Рождественская И. В., Некрасов И. Я., Дадзе Т. П.* Кристаллическая структура Sn,Na-силката $\text{Na}_8\text{SnSi}_6\text{O}_{18}$ // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254. № 2. С. 353—357.
- Капустин Ю. Л., Быкова А. В., Пудовкина З. В.* К минералогии группы ловозерита // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1973. № 8. С. 106—112.
- Капустин Ю. Л., Пудовкина З. В., Быкова А. В.* Тисиналит $\text{Na}_3\text{H}_3(\text{Mn,Ca,Fe})\text{TiSi}_6(\text{O,OH})_{18} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — новый минерал из группы ловозерита // ЗВМО. 1980. № 2. С. 223—229.
- Капустин Ю. Л., Пудовкина З. В., Быкова А. В.* Цирсианит — новый минерал // ЗВМО. 1974а. № 5. С. 551—558.
- Капустин Ю. Л., Пудовкина З. В., Быкова А. В., Любомилова Г. В.* Коашвит — новый минерал // ЗВМО. 1974б. № 5. С. 559—566.
- Козарко Л. Н.* Проблемы генезиса апатитовых магм. М.: Наука, 1977. 294 с.
- Минералы.* Справочник. Т. III, вып. 2. М.: Наука, 1981. 614 с.
- Пеков И. В., Екименкова И. А., Чуканов Н. В., Задов А. Е., Ямнова Н. А., Егоров-Тисменко Ю. К.* Литвинскит $\text{Na}_2(\square, \text{Na, Mn})\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH, O})_6]$ — новый минерал из группы ловозерита // ЗВМО. 2000. № 1. С. 45—53.
- Пудовкина З. В., Черницова Н. М., Воронков А. А., Пятенко Ю. А.* Кристаллическая структура цирсианита $\text{Na}_6\{\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\}$ // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. № 4. С. 865—867.
- Пятенко Ю. А.* Минералогически вероятные и маловероятные кристаллические структуры // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1983. № 8. С. 3—9.
- Пятенко Ю. А., Курова Т. А., Черницова Н. М., Пудовкина З. В., Блинов В. А., Максимова Н. В.* Ниобий, тантал и цирконий в минералах. М.: ИМГРЭ. 1999. 213 с.
- Сафронов А. Н., Невский Н. Н., Илюхин В. В., Белов Н. В.* О кристаллической структуре Sn-силката $\text{Na}_8\{\text{Sn}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\}$ // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. № 5. С. 1114—1116.
- Тамазян Р. А., Малиновский Ю. А.* Кристаллохимия силикатов семейства ловозерита // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 2. С. 398—405.
- Хомяков А. П.* Минералогия ультраапатитовых 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 // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. № 4. С. 1028—1031.
- Черницова Н. М., Пудовкина З. В., Воронков А. А., Капустин Ю. Л., Пятенко Ю. А.* О новом кристаллохимическом семействе ловозерита // ЗВМО. 1975. № 1. С. 18—27.
- Черницова Н. М., Пудовкина З. В., Воронков А. А., Илюхин В. В., Пятенко Ю. А.* Имандрит $\text{Na}_{12}\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]_2$ — представитель новой ветви в структурном семействе ловозерита // Докл. АН СССР. 1980а. Т. 252. № 3. С. 618—621.
- Черницова Н. М., Пудовкина З. В., Воронков А. А., Пятенко Ю. А.* Кристаллическая структура коашвита $\text{Na}_6(\text{Ca, Mn})_{1+0.5x}(\text{Fe}^{3+}\text{Ti}_{1-x})[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ // Минер. журн. 1980б. Т. 2. № 5. С. 40—44.
- Чуканов Н. В.* Об инфракрасных спектрах силикатов и алюмосиликатов // ЗВМО. 1995. № 3. С. 80—85.
- Ямнова Н. А., Егоров-Тисменко Ю. К., Пеков И. В., Екименкова И. А.* Кристаллическая структура литвинскита — нового природного представителя группы ловозерита // Кристаллография. 2001а. Т. 46. № 2. С. 230—233.
- Ямнова Н. А., Егоров-Тисменко Ю. К., Пеков И. В.* Уточненная кристаллическая структура ловозерита $\text{Na}_2\text{CaZr}[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH, O})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Кристаллография. 2001б. Т. 46. № 6. С. 1019—1023.
- Ямнова Н. А., Егоров-Тисменко Ю. К., Пеков И. В., Щеголькова Л. В.* Кристаллическая структура тисиналита $\text{Na}_2(\text{Mn, Ca})_{1-x}(\text{Ti, Zr, Nb, Fe}^{3+})[\text{Si}_6\text{O}_8(\text{O, OH})_{10}]$ // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 4. С. 602—607.
- Chao G. Y., Chen T. T., Baker J.* Petarasite, a new hydrated sodium hydroxylchlorosilicate mineral from Mont St.-Hilaire, Quebec // Canad. Miner. 1980. Vol. 18. P. 497—502.
- Ghose S., Wan Ch., Chao G. Y.* Petarasite, $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{Cl, OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a zeolite-type zirconosilicate // Canad. Miner. 1980. Vol. 18. P. 503—509.
- Mandarino J. A.* The Gladstone-Dale relationship: Part IV. The compatibility concept and its application // Canad. Miner. 1981. Vol. 19. P. 441—450.
- Mandarino J. A.* Fleischer's Glossary of Mineral Species. Tucson, 1999. 225 pp.

Поступила в редакцию
9 июня 2003 г.