

## НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.6

© Д. чл. А. П. ХОМЯКОВ,\* д. чл. Г. Н. НЕЧЕЛЮСТОВ,\*\* Р. К. РАСЦВЕТАЕВА,\*\*\*  
д. чл. Г. И. ДОРОХОВА\*\*\*\*

### ЛЕММЛЕЙНИТ $\text{NaK}_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{O}, \text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ СЕМЕЙСТВА ЛАБУНЦОВИТА—НЕНАДКЕВИЧИТА<sup>1</sup>

A. P. KHOMYAKOV, G. N. NECHELYUSTOV, R. K. RASTSVETAeva, G. I. DOROKHOVA  
LEMMLEINITE  $\text{NaK}_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{O}, \text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — A NEW MINERAL  
OF THE LABUNTSOVITE—NENADKEVICHITE FAMILY

\*Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов,  
121357, Москва, ул. Вересаева, 15

\*\*Всероссийский институт минерального сырья, 109017, Москва, Старомонетный пер., 29

\*\*\*Институт кристаллографии РАН, 117333, Москва, Ленинский пр., 59

\*\*\*\*Московский университет, 119899, Москва, Воробьевы горы

The mineral occurs in the hyperagpaitic pegmatites of the Khibiny massif (Kola Peninsula) as fusiform pseudoorthorhombic crystals 0.3–0.5 mm in size. Colourless, transparent or translucent. Hardness 5. Density 2.80 g/cm<sup>3</sup>. Optically biaxial, positive,  $n_p = 1.667$ ,  $n_m = 1.677$ ,  $n_g = 1.802$ ,  $2V = 32^\circ$ . Monoclinic, space group  $C2/m$ ,  $a = 14.39$ ,  $b = 13.90$ ,  $c = 7.825$  Å,  $\beta = 117.6^\circ$ ,  $Z = 4$ . The crystal structure is based on the same array as nenadkevichite and labuntsovite ones. The name is for Georgy G. Lemmlein (1901–1962), the prominent Russian mineralogist and crystallographer.

Настоящая работа посвящена характеристике нового титано-ниобосиликата состава  $\text{NaK}_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{O}, \text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , принадлежащего кристаллохимическому семейству лабунцовита-ненадкевичита. Минерал обнаружен А. П. Хомяковым при изучении пегматитов горы Коашва Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров) и назван леммлейнитом (lemmleinite) в честь Георгия Глебовича Леммлейна (1901–1962), известного российского минералога и кристаллографа.<sup>2</sup>

Данные об основных свойствах изученного минерала суммированы в табл. 1, иллюстрирующей родственные связи леммлейнита с его ближайшими аналогами.

Новый минерал встречен в нескольких точках горы Коашва, в одноименном месторождении апатит-нефелиновых руд, где глубоким карьером вскрыты рисчорриты и ийолит-уртиты рудовмещающего комплекса с многочисленными телами пересыщенных щелочными, летучими и редкими элементами пегматитов и гидротермалитов ультраагпайтового типа (Хомяков, 1990; Khomyakov, 1995). Эти тела отличает чрезвычайное разнообразие минеральных видов и, в частности, присутствие наряду с леммлейнитом целой серии недавно описанных минералов, таких как ситинакит  $\text{Na}_2\text{KT}_4\text{Si}_2\text{O}_{13}\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , сазыкинаит-(Y)  $\text{Na}_5\text{YZrSi}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , делонейт-(Ce)  $\text{NaCa}_2\text{SrCe}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , фторкафит  $\text{Ca}(\text{Sr}, \text{Na}, \text{Ca}) (\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ce})_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$  и

<sup>1</sup> Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всероссийского минералогического общества 16 июля 1996 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 5 мая 1997 г. В более ранних публикациях описываемый минерал условно обозначен как M69 (Khomyakov, 1995) и «КТi-ненадкевичит» (Расцветаева и др., 1996).

<sup>2</sup> Особенно широкое признание получил вклад Г. Г. Леммлейна в разработку учения о связи морфологии кристаллов с условиями их образования (Леммлейн, 1973 и др.).

Таблица 1

Сравнение леммлейнита с ближайшими аналогами  
Comparison of lemmleinite with its closest analogues

Характеристика	Леммлейнит	Ненадквечит	«Тi-ненадквечит»	Лабунцовит
	$\text{NaK}_2(\text{Ti, Nb})_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \times (\text{O, OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Na, Ca, K})_{1-2}(\text{Nb, Ti})_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \times (\text{O, OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Na, K})_2(\text{Ti, Nb})_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \times (\text{O, OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$(\text{K, Na, Ba})_{10}(\text{Ti, Nb})_9(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4 \times (\text{O, OH})_8 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Сингония	Моноклинная	Ромбическая	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	$C2/m$	$R\bar{3}m$	$Cm$	$I2/m$
$a, \text{Å}$	14.39	7.408	14.75	14.14
$b, \text{Å}$	13.900	7.148	14.37	13.70
$c, \text{Å}$	7.825	14.198	8.01	15.41
$\beta$ , град	117.6	90.0	117.4	117.1
$V(V_{\text{пр}}), \text{Å}^3$	1387(694)	751.8	1507(754)	2658(665)
$Z$	4	2	4	2
$D, \text{g/cm}^3$	2.80	2.76—2.88	2.73	2.77—2.96
Сильные линии на рентгенограмме порошка	61 — 6.94	100 — 7.108	70 — 7.08	40 — 6.78
	43 — 6.39	40 — 6.498	40 — 6.39	40 — 6.39
	31 — 4.91	40 — 5.009	40 — 4.97	100 — 3.17
	100 — 3.186	90 — 3.256	40 — 3.57	70 — 3.11
	$I-d$	96 — 3.100	50 — 3.178	100 — 3.25
	23 — 3.06	30 — 3.120	70 — 3.11	80 — 2.56
	28 — 2.600	30 — 2.655	30 — 2.73	40 — 2.46
	28 — 2.586	40 — 2.554	50 — 2.61	40 — 2.10
	24 — 2.489	30 — 2.503	70 — 2.52	40 — 1.78
$(+)2V$ , град	32	31 — 46	19 — 31	20 — 44
$n_p$	1.667	1.633 — 1.655	1.659	1.660 — 1.699
$n_m$	1.677	1.642 — 1.669	1.669	1.670 — 1.702
$n_g$	1.802	1.738 — 1.768	1.770	1.770 — 1.840
Цвет	Бесцветный	Бесцветный, желтый, розовый	Бесцветный, розовый	Оранжевый, красный, розовый, желтый
Оптическая ориентировка	$a = Ng, b = Np,$ $c \wedge Nm = 27^\circ$	$a = Ng, b = Nm, c = Np$		$a = Ng, b = Nm, c \wedge Np = 27^\circ$

Примечание. Леммлейнит — по данным настоящей работы, аналоги — по данным цитируемых в тексте и других источников. Элементарные ячейки всех минералов даны в единой установке, в которой направление колонок из Ti, Nb-октаэдров параллельно оси  $a$ . Оси  $b$  и  $c$  ячейки ненадквечита переставлены местами, вследствие чего его исходная пространственная группа  $R\bar{3}m$  (Petraut e. a., 1973) преобразована в  $R\bar{3}m$ .  $V_{\text{пр}}$  — объем элементарной ячейки, приходящийся на 4Si.

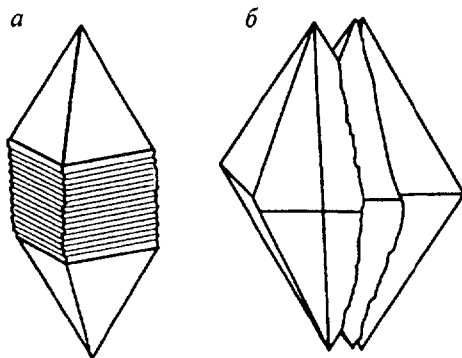


Рис. 1. Псевдоромбический кристалл (а) и сростки кристаллов (б) леммлейнита.

Fig. 1. Pseudoorthorhombic crystal (a) and intergrowths of crystals (b) of lemmleinite.

крофордит  $\text{Na}_3\text{Sr}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$  (Меньшиков и др., 1992; Хомяков и др., 1993, 1994, 1996).

Относительно крупные скопления леммлейнита отмечены лишь в одном пегматитовом теле, имеющем линзовидную форму и мощность в раздуве около 8 м.

В нем выделяются гакманито-натролитовое ядро и окаймляющая его эгириновая зона, сложенная агрегатами игольчатого и тонковолокнистого сферолитового эгирина, а также натролитом, калиевым полевым шпатом, пектолитом, щелочным амфиболом, лампрофиллитом, ломоносовитом и сфалеритом. Эгириновая зона содержит многочисленные пустоты с кристаллами леммлейнита и сазыкинаита, часто находящимися в тесных взаимных сростаниях. Вместе с ними в тех же пустотах встречаются кубообразные кристаллы ситинакита, тонкопластинчатые агрегаты катаплеита и сферолиты рабдофана-(Ce). Последний, судя по результатам микронзондового анализа и другим данным, представлен необычной калиево-кальциевой разновидностью, состав которой отвечает формуле  $\text{K}_x(\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , где  $x \sim 0.3$ .

Характерная форма обособлений леммлейнита (рис. 1) — удлиненные по оси  $c$  веретенообразные псевдоромбические кристаллы размерами 0.3—0.5, редко до 1 мм и их сростки (до 3—5 мм). Такой облик кристаллов обусловлен двустадийным двойникованием моноклинного индивида по взаимно перпендикулярным плоскостям (рис. 2): вначале  $(40\bar{1})$ , затем — наложение на образовавшийся двойник полисинтетического двойникования по  $(001)$ . Это фиксируется, с одной стороны, по

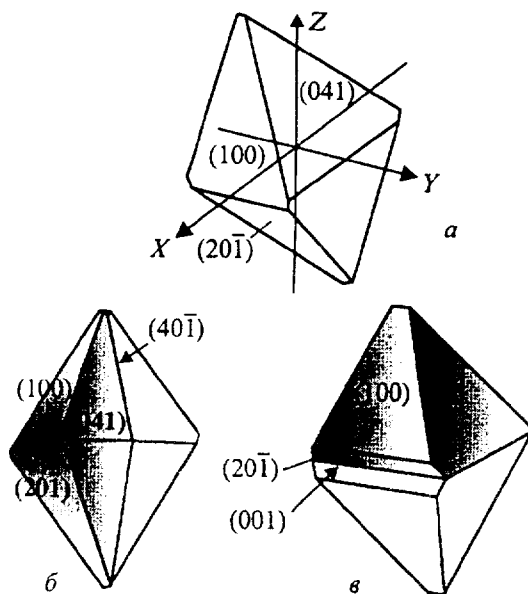


Рис. 2. Стадии двойникования леммлейнита.

a — моноклинный кристалл, б — двойник сростания по  $(40\bar{1})$ , в — двойник сростания по  $(001)$ .

Fig. 2. Stages of lemmleinite twinning.

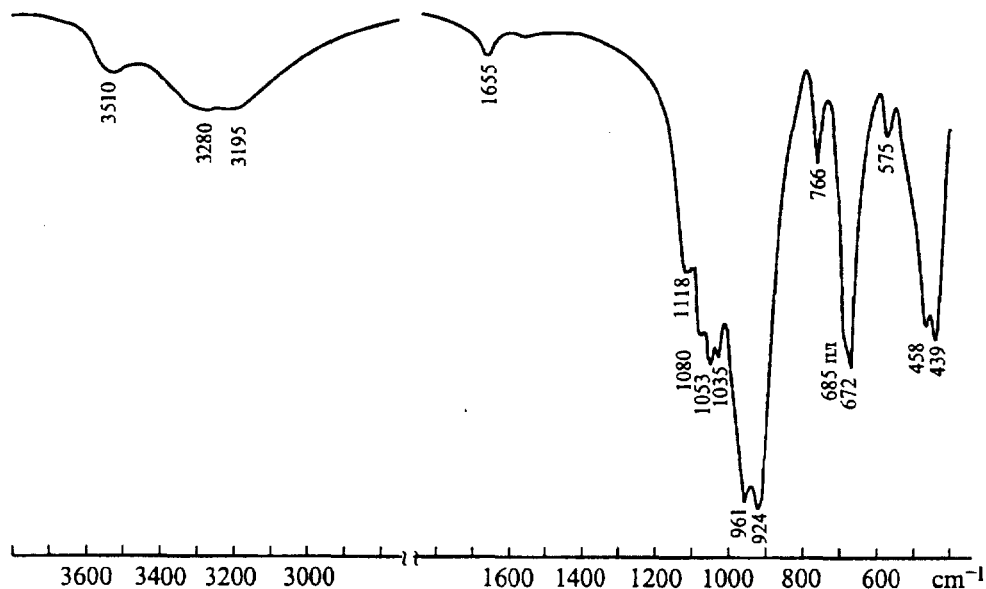


Рис. 3. ИК-спектр леммлейнита.  
 Fig. 3. Infrared spectrum of lemmleinite.

расщеплению головок и наличию четкого двойникового шва, рассекающего кристаллы в продольном направлении, а с другой — по наличию входящих углов и тонкой поперечной штриховки в центральной части кристаллов.

На двукружном гониометре ГД-1 Г. И. Дороховой измерено пять сдвойнированных кристаллов. Качество поверхностей всех граней плохое, рефлексы фиксировались в виде слабых, размытых пятен. Кристаллы юстировались по осям псевдоромбической ячейки, а переход к истинной моноклинной ячейке осуществлялся с помощью сетки Вульфа. На измеренных кристаллах установлено только три простые формы:  $\{100\}$  ( $\varphi \sim 90^\circ$ ,  $\rho = 90^\circ$ ),  $\{041\}$  ( $\varphi \sim 7^\circ$ ,  $\rho \sim 77^\circ$ ) и  $\{20\bar{1}\}$  ( $\varphi \sim 90^\circ$ ,  $\rho \sim 146^\circ$ ). Кроме того, на отдельных кристаллах зафиксированы очень узкие грани  $\{001\}$  ( $\varphi \approx 90^\circ$ ,  $\rho \sim 27^\circ$ ). Отметим, что приведенные символы согласуются с присутствием на рентгенограмме порошка (табл. 3) интенсивных отражений (200), (400), (041), (20 $\bar{1}$ ), (40 $\bar{2}$ ) и (001), что подтверждает правильность индицирования найденных граней.

Кристаллы леммлейнита бесцветные, прозрачные или мутноватые, с сильным стеклянным блеском, раковистым изломом. Твердость 5 по шкале Мооса. Плотность, определенная погружением зерен в тяжелые жидкости, равна 2.80(5) г/см<sup>3</sup>,

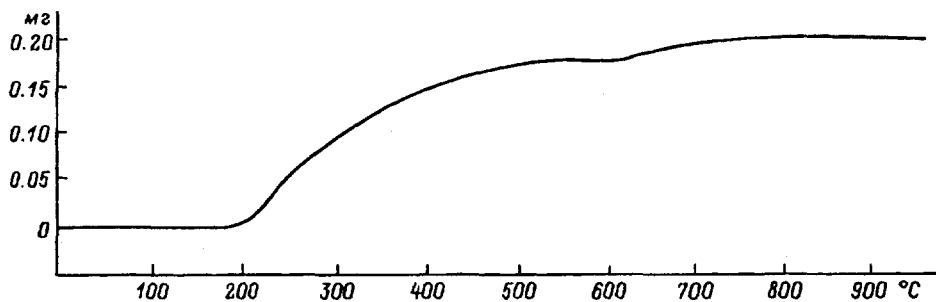


Рис. 4. Термогравиметрическая кривая леммлейнита.  
 Fig. 4. Thermogravimetric curve of lemmleinite.

Таблица 2

Химический состав леммлейнита (мас. %)  
Chemical composition of lemmleinite (% wt)

Компонент	Зерно 1	Зерно 2	Зерно 3	Зерно 4	Среднее	O + OH=14
Na <sub>2</sub> O	5.25	5.47	5.25	5.21	5.30	1.033
K <sub>2</sub> O	15.08	14.81	15.01	14.78	14.92	1.914
CaO	0.00	0.04	0.02	0.00	0.02	0.002
SrO	0.04	0.02	0.00	0.02	0.02	0.001
MnO	0.05	0.08	0.05	0.07	0.06	0.005
FeO	0.04	0.05	0.02	0.04	0.04	0.004
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.13	0.01	0.00	0.09	0.06	0.007
SiO <sub>2</sub>	40.07	39.63	40.11	39.32	39.78	3.999
TiO <sub>2</sub>	17.34	19.72	19.66	16.96	18.42	1.392
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	14.39	10.60	14.31	14.80	13.52	0.614
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.21	0.12	0.05	0.27	0.16	0.004
H <sub>2</sub> O					7.23	4.846
Сумма					99.53	

Примечание. Микрозонд Superprobe-733. Ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 20 нА. Ва и Mg (характерные изоморфные примеси ненадквичита и лабунцовита) и другие элементы с атомным номером больше 8 не обнаружены. H<sub>2</sub>O — по данным ДТА.

вычисленная для эмпирической формулы — 2.86 г/см<sup>3</sup>. В воде и кислотах (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) при комнатной температуре не растворяется. В ультрафиолетовых лучах (240—400 нм) не люминесцирует. Кристаллооптическое исследование выполнено федоровским и иммерсионным методами с использованием мышьяковых жидкостей на основе иодистого метилена. Минерал оптически двуосный, положительный,  $n_p = 1.667(2)$ ,  $n_m = 1.677(2)$ ,  $n_g = 1.802(5)$ ,  $2V = 32(1)^\circ$ . Сильная дисперсия  $r > v$ . Взаимоотношения кристаллографических и оптических элементов следующие:  $a = Ng$ ,  $b = Np$ ,  $c \wedge Nm = 27^\circ$  в тупом углу  $\beta$ .

ИК-спектр (рис. 3) содержит хорошо разрешенные полосы поглощения в области колебаний H<sub>2</sub>O/OH-группировок (3510, 3280, 3195 и 1655 см<sup>-1</sup>) и в основной области (1118, 1080, 1053, 1035, 961, 924, 766, 685, 672, 575, 458 и 439 см<sup>-1</sup>). По общему характеру ИК-спектр леммлейнита весьма близок к спектрам ненадквичита и лабунцовита (Органова и др., 1976), однако в деталях он достаточно индивидуален.

По данным термогравиметрии (рис. 4), потеря массы леммлейнита после прокаливания до 960 °С составила 7.23 %, из которых 6.33 и 0.90 % приходятся соответственно на интервалы 190—600 и 600—800 °С. Полученные цифры примерно соответствуют дефициту суммы микрозондового анализа (см. ниже), а также содержанию в минерале молекулярной воды и гидроксил-ионов, согласующемуся с результатами рентгеноструктурного анализа.

Химический состав леммлейнита (табл. 2) изучен Г. Н. Нечелюстовым на рентгеновском микроанализаторе Superprobe-733 и дополнен определением содержания воды по данным термического анализа. Анализировался состав четырех зерен с использованием следующих стандартов: чкаловит (Na, Si), K<sub>2</sub>ZrSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (K), диопсид (Ca), SrSO<sub>4</sub> (Sr), родонит (Mn), альмандин (Fe), AlPO<sub>4</sub> (Al), анатаз (Ti), LiNbO<sub>3</sub> (Nb) и MnTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Ta). Усредненный состав проанализированных зерен пересчитывается при O + OH = 14 (в безводной части) на эмпирическую формулу  $(Na_{1.033}Ca_{0.002})_{1.035}(K_{1.914}Sr_{0.001})_{1.915}(Ti_{1.392}Nb_{0.614}Mn_{0.005}Ta_{0.004}Fe_{0.004})_{2.019}(Si_{3.999}Al_{0.007})_{4.006}O_{13.65} \times (OH)_{0.35} \cdot 2.25H_2O$  или (без учета второстепенных компонентов)  $Na_{1.03}K_{1.91}(Ti_{1.39}Nb_{0.61})Si_4O_{13.55}(OH)_{0.45} \cdot 2.2H_2O$ . Идеализированная формула минерала с учетом результатов структурного анализа (см. ниже) может быть представлена в виде  $NaK_2(Ti, Nb)_2Si_4O_{12}(O, OH)_2 \cdot 2H_2O$ .

Результаты расчета рентгенограммы порошка леммлейнита  
X-ray powder diffraction data for lemmleinite

<i>I</i>	<i>d</i> <sub>эксп</sub>	<i>d</i> <sub>выч</sub>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> <sub>эксп</sub>	<i>d</i> <sub>выч</sub>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> <sub>эксп</sub>
61	6.94	6.950	020	3	2.550	2.547	331	3	1.940
		6.934	001	2	2.526	2.525	132	8	1.927
43уш	6.39	6.397	20 $\bar{1}$	9	2.511	2.502	40 $\bar{3}$	1	1.907
		6.376	200			2.499	44 $\bar{1}$	2уш	1.869
31	4.91	4.909	021	24	2.489	2.492	401	4	1.824
1	4.69	4.707	22 $\bar{1}$	11	2.451	2.454	042	4уш	1.809
		4.698	220			2.447	11 $\bar{3}$	9	1.801
1уш	4.37	4.355	130	1	2.400	2.397	35 $\bar{1}$	12	1.742
4уш	4.09	4.065	310	2ш	2.348	2.353	44 $\bar{2}$	12	1.737
3	3.904	3.896	20 $\bar{2}$			2.349	440	9	1.702
3	3.873	3.882	201	2.5	2.315	2.312	003	5	1.687
9	3.596	3.598	40 $\bar{1}$	2ш	2.265	2.266	33 $\bar{3}$	6	1.680
4	3.466	3.467	002	4	2.247	2.249	15 $\bar{2}$	4дв.ш	1.640
4уш	3.404	3.399	22 $\bar{2}$	3	2.214	2.208	35 $\bar{2}$	3	1.616
		3.389	221	4	2.195	2.200	312	2	1.595
100	3.186	3.199	40 $\bar{2}$			2.193	023	6	1.566
		3.195	42 $\bar{1}$	1	2.180	2.177	260	7	1.555
		3.188	400	7	2.139	2.132	60 $\bar{3}$	6	1.550
96	3.100	3.107	041	10	2.123	2.125	600	1	1.531
		3.103	022	2	2.071	2.076	511	4уш	1.522
23 дв.ш	3.06	3.054	24 $\bar{1}$	3	2.058	2.054	351	1	1.505
		3.051	240	4	2.046	2.043	152	2уш	1.470
4	2.980	2.978	311	7	2.032	2.030	44 $\bar{3}$	6ш	1.428
	2.92	2.943	112			2.025	441	6	1.419
21ш	2.907	2.906	42 $\bar{2}$	2уш	1.990	1.994	55 $\bar{1}$	3ш	1.397
		2.898	420			1.989	261	3ш	1.385
		2.594	24 $\bar{2}$	4уш	1.967	1.962	170	4	1.292
28	2.600	2.592	20 $\bar{3}$	6	1.956	1.955	64 $\bar{2}$		
дв.ш		2.589	241			1.953	64 $\bar{1}$		
28	2.586	2.585	202			1.948	46 $\bar{1}$		

Примечание. Условия съемки. Дифрактометр, Cu K $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор; уш — уширенный пик, ш — широкий пик, дв. ш — двойной широкий пик, ш. п — широкая полоса.

Рентгенограмма порошка минерала индивидуальна (табл. 3), хотя по общему характеру она довольно близка к рентгенограммам сходных между собой ненадежичита и лабунцовита (JCPDS 8-105, 9-498, 25-1189, 37-484). Ее особенностью является расширение многих дифракционных пиков в области  $2\theta$  ( $\lambda$ Cu)  $> 45^\circ$  ( $d < 2 \text{ \AA}$ ), причем при  $2\theta > 75^\circ$  ( $d < 1.29 \text{ \AA}$ ) дифракционные пики размыты настолько, что практически неотличимы от фона. Это связано, вероятнее всего, с несовершенством строения кристаллов и проявлением в них сложного микродвойникования.

Проведено детальное рентгеноструктурное исследование леммлейнита (Расцветаева и др., 1996). С помощью 4-кружного монокристалльного дифрактометра Энраф-Нониус для него определены следующие параметры моноклинной ячейки:  $a = 14.39(3)$ ,  $b = 13.900(6)$ ,  $c = 7.825(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 117.6(1)^\circ$ ,  $V = 1387(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ . Пространственная группа  $C2/m$ . Кристаллическая структура уточнена по 897 независимым отражениям до  $R$ -фактора 5.8 %.

Несмотря на то что в эксперименте использовался внешне и микроскопически однородный кристалл, этот кристалл фактически оказался двойником. Это следовало из анализа дифракционной картины (рис. 5, а), показавшей присутствие

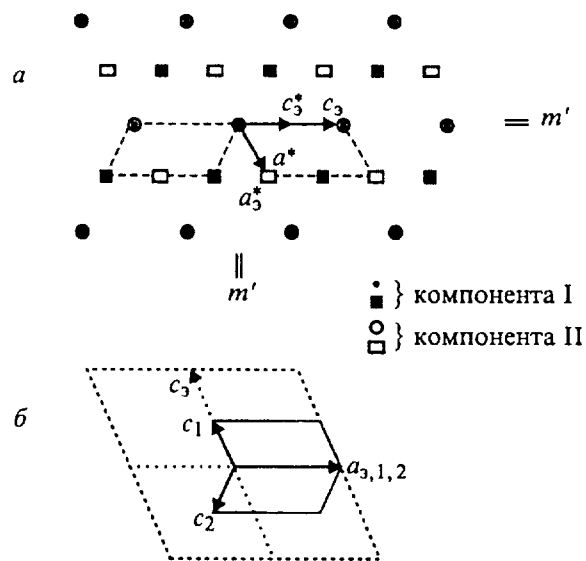


Рис. 5. Схематическое изображение суперпозиционной дифракционной картины и связь ячеек в обратном пространстве двойникового кристалла леммлейнита (а) и схема связи реперов двух компонентов двойника (подстрочные индексы 1 и 2) в прямом пространстве (б).

а — экспериментально определенная и истинная ячейки обозначены векторами  $a_3^*$ ,  $c_3^*$  и  $a^*$ ,  $c_3^*$  соответственно; узлы обратной решетки с  $k = 2n$  обозначены кружками,  $k = 2n + 1$  — квадратами; размеры кружков и квадратов отражают различные массовых коэффициентов компонент;  $m'$  — плоскость двойникования. Пунктиром обозначена экспериментально определенная ячейка с векторами  $a_3$  и  $c_3$ .

Fig. 5. Relationship between cells in the reciprocal space of lemmleinite twins (a) and relationship between reference points of the twins in direct space (b).

специфических двойниковых погасаний, удовлетворяющих условиям  $h + k = 2n$  при  $l = 2n$ ;  $h = 2n + 1$  и  $k = 2n + 1$  при  $l = 2n + 1$ . Истинная ячейка минерала оказалась моноклинной с параметром  $c = 7.825 \text{ \AA}$  (вдвое меньшим, чем экспериментальный, —  $15.65 \text{ \AA}$ ). Две моноклинные ячейки компонента двойника связаны плос-

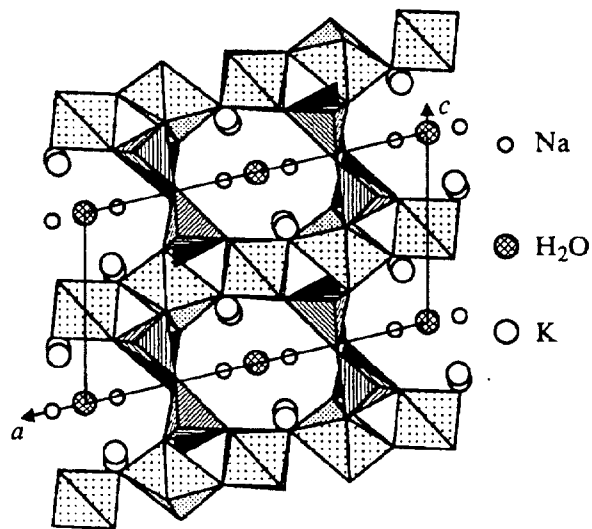


Рис. 6. Кристаллическая структура леммлейнита в проекции (010). Пояснения в тексте.

Fig. 6. (010) projection of the lemmleinite crystal structure.

костями двойникования (001) и (401) экспериментальной ячейки. Компоненты имеют общую ось моноклинности, совпадающую с направлением *b*, характеризуются *C*-центрировкой и различаются объемом [уточненные массовые коэффициенты 0.34(I) и 0.66(II) соответственно]. Переход к двум компонентам из репера экспериментальной ячейки осуществляется с помощью матриц  $100/010/0 \ 0 \ 0.5$  и  $100/010/-0.5 \ 0 \ -0.5$  (схема связи этих ячеек показана на рис. 5, б).

Основа структуры леммлейнита (рис. 6) та же, что у ненадкевичита, «Тi-ненадкевичита» и лабунцовита (Семенов, 1972; Головастиков, 1973; Органова и др., 1976; Pettault e. a., 1973): смешанный каркас из [100] колонок Тi, Nb-октаэдров и четверных колец Si-тетраэдров, в полостях которого размещаются Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и H<sub>2</sub>O. Отметим главные особенности кристаллохимии нового минерала. От ромбического аналога — ненадкевичита — он отличается более низкой (моноклинной) симметрией, наличием в структуре удвоенного числа Si- и Ti, Nb-позиций, трех вместо двух у ненадкевичита Na, K-позиций, преобладанием Ti над Nb и K над Na, значительно более высоким содержанием щелочных катионов и минимальным содержанием вплоть до отсутствия изоморфных примесей Ba, Ca, Fe, Mn и Mg. От моноклинного «Тi-ненадкевичита» он отличается пространственной группой (*C2/m* вместо *Cm*), а также преобладанием K над Na при более высоком суммарном содержании последних.

Различия структур леммлейнита и лабунцовита более существенны. Наиболее важное заключается в том, что в первой из них Ti и Nb статистически распределены по двум — *M*(1) и *M*(2) — а не трем, как во второй, независимым позициям, и в ней отсутствуют дополнительные Ti, Nb-октаэдры, посредством которых колонки Ti, Nb-октаэдров объединяются в лабунцовите в двумерные слои (Головастиков, 1973). Подобные же октаэдрические слои установлены в структуре высококальциевых аналогов лабунцовита (Органова и др., 1981; Расцветаева и др., 1998), что существенно отличает эти аналоги от леммлейнита и сближает их с обычным лабунцовитом.

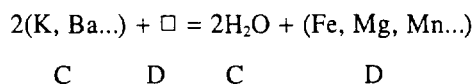
По составу и структурным особенностям леммлейнит довольно близок к недавно описанному в карбонатитах Кольского полуострова существенно калиевому ниобосиликату вуориярвиту (Расцветаева и др., 1994; Субботин и др., 1998) и аналогичному минералу из щелочных легматитов Нарсарсука (Petersen e. a., 1996). Сингония вуориярвита моноклинная, пространственная группа *Cm*, *a* = 14.692(4), *b* = 14.164(4), *c* = 7.859(3) Å, β = 117.87(2)°, *V* = 1445.75 Å<sup>3</sup>, *Z* = 4. Его структурная формула имеет вид Na<sub>0.6</sub>K<sub>1.5</sub>{(Nb<sub>0.6</sub>Ti<sub>0.4</sub>)(Nb<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)[Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>](O, OH)<sub>2</sub>} · 1.6H<sub>2</sub>O. От указанного минерала леммлейнит отличается преобладанием Ti над Nb в каждой из двух октаэдрических позиций, более высоким содержанием щелочных металлов, большей упорядоченностью в заполнении внутрикаркасных полостей и, как следствие, более высокосимметричной пространственной группой. Для обоих минералов характерно микродвойникование одного типа.

Для более глубокого понимания места леммлейнита в систематике титанониобосиликатов кратко изложим современные представления о кристаллохимии минералогического семейства лабунцовита-ненадкевичита (Булах, Евдокимов, 1973; Головастиков, 1973; Pettault e. a., 1973; Органова и др., 1976, 1981; Расцветаева и др., 1994, 1996, 1998). Согласно данным цитируемых работ, дополненных материалами настоящей статьи, рассматриваемое семейство объединяет минералы с общей формулой A<sub>4</sub>B<sub>4</sub>C<sub>4-2x</sub>{[D<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2x</sub>][X<sub>8</sub>(O, OH)<sub>8</sub>][Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>]<sub>4</sub>} · 8H<sub>2</sub>O, где A = Na, Ca, □; B = K, Na, H<sub>3</sub>O, □; C = K, Ba, Sr, H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>O, OH, □; D = Fe<sup>2+</sup>, Mg, Mn, Zn, Ti, Nb, □; X = Ti, Nb, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, □ — вакансии; *x* = 0—2. Основной мотив их структуры определяется наличием каркаса смешанного типа (в фигурных скобках), который собран из колонок вершинно-связанных X-октаэдров, скрепленных между собой кольцами [Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>] и дополнительно D-октаэдрами. Каркас содержит объемные каналы, в которых локализируются крупные катионы и молекулы воды.

К наиболее примечательным особенностям атомного строения рассматриваемых минералов относится большая сближенность *C*- и *D*-позиций (~2.1 Å), из которых первая может заселяться как катионами, так и анионами, а вторая способна оставаться в значительной мере или полностью вакантной. Заселение обеих



названных позиций катионами осуществляется статистически: вхождение в структуру средних по размеру катионов (Fe, Mn и др.) сопровождается вытеснением крупных (K, Ba и др.) из соседней С-позиции. Вместе с D-катионами в структуру входят дополнительные анионы (по два на каждый катион), достраивающие координационную сферу катионов до октаэдров, причем эти анионы располагаются в той же (С) позиции, что и крупные катионы, с образованием смешанной катионно-анионной позиции. В результате этого формируются комплексы  $D(H_2O)_2$  или  $D(OH)_2$  в зависимости от заряда D-катиона, а заселенности позиций С и D оказываются связанными между собой равенством



Наличие в каркасе рассматриваемой структуры «качающихся» колонок Ti(Nb)-октаэдров и двух разных типов скрепляющих их элементов — тетраэдрического и октаэдрического — делает данную структуру чрезвычайно лабильной, что проявляется прежде всего в ее способности сохранять устойчивость при значительных вариациях заселенности ключевых изоморфноёмких позиций (вплоть до полной вакантности D-позиции) и при весьма широкой изменчивости состава катионов в указанных позициях.

Это в сочетании с другими особенностями строения минералов рассматриваемого семейства хорошо объясняет их видовое разнообразие, связанное с широким многопозиционным изоморфизмом катионов, различающихся по величине заряда и ионного радиуса, в частности с возможностью для каждого из крупных катионов, занимающих А-, В- и С-позиции, взаимно сочетаться различным образом и образовывать сочетания с любой комбинацией катионов среднего размера в позициях D и X. На фоне этого потенциально широкого разнообразия минеральных видов достаточно контрастно различаются две совокупности представителей, а именно D-заселенные и D-вакантные, причем все описанные к настоящему времени минералы первой совокупности являются моноклинными, а во второй имеются представители как моноклинной, так и ромбической системы. Соответственно в нашей коллективной работе (Расцветаева и др., 1998) мы предлагаем выделять в данном семействе три разные группы минералов: 1) D-заселенные моноклинные (группа лабунцовита), 2) D-вакантные моноклинные (группа леммлейнита) и 3) D-вакантные ромбические (группа ненадкевичита).

Положение леммлейнита в рассматриваемом семействе можно определить как промежуточное между лабунцовитом и ненадкевичитом. С первым его сближает принадлежность к моноклинной системе, со вторым — отсутствие в структуре ключевой D-позиции. Соответственно от первого минерала леммлейнит отличается полной вакантностью D-позиции, а от второго — принадлежностью к моноклинной системе. Наличие в структурном типе лабунцовита особой изоморфноёмкой D-позиции довольно резко выделяет минералы первой группы среди соответствующих аналогов из двух других групп рассматриваемого семейства. Именно благодаря заселенности этой специфической позиции лабунцовиты вполне отчетливо выделяются на фоне относительно простых по набору компонентов леммлейнита и ненадкевичита большой сложностью и изменчивостью химического состава. Этой же причиной объясняется своеобразие оптических и других свойств лабунцовитов, имеющих, как правило, яркую оранжевую или морковно-красную окраску, в противоположность леммлейниту и другим обычно совершенно бесцветным D-вакантным представителям рассматриваемого семейства.

Приведенные данные не оставляют сомнений в принадлежности изученного титано-ниобосиликата к кристаллохимическому семейству лабунцовита—ненадкевичита и свидетельствуют о его достаточно ярко выраженной минералогической индивидуальности.

