

© Д. чл. И. В. ПЕКОВ,* Н. В. ЧУКАНОВ,** Р. К. РАСЦВЕТАЕВА,*** А. Е. ЗАДОВ,****
Н. Н. КОНОНКОВА*****

ГУТКОВАИТ-Мн, $\text{CaK}_2\text{Mn}(\text{Ti,Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O,OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, НОВЫЙ МИНЕРАЛ ГРУППЫ ЛАБУНЦОВИТА ИЗ ХИБИНСКОГО МАССИВА, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ¹

I. V. PEKOV, N. V. CHUKANOV, R. K. RASTSVETAeva, A. E. ZADOV, N. N. KONONKOVA
GUTKOVAITE-Mn, $\text{CaK}_2\text{Mn}(\text{Ti,Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O,OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, A NEW MINERAL
OF THE LABUNTSOVITE GROUP FROM Khibiny MASSIF, KOLA PENINSULA

* Московский университет, Геологический факультет, 119899, Москва, Воробьевы горы

** Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., п. Черноголовка

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

**** НПО «Регенератор», 127028, Москва, ул. Складочная, б, к. 302

***** Институт геохимии и аналитической химии РАН, 117975, Москва, ул. Косыгина, 19

Gutkovaite-Mn, a new mineral of the labuntsovite group, has been found at Maly Mannepakht Mt., Khibiny alkaline massif, Kola peninsula, Russia. It occurs in pegmatite among nepheline syenite, with microcline, aegirine, arfvedsonite, nepheline, eudialyte, albite, lorezenite, loparite, aenigmatite, mangan-neptunite, murnanite, analcime, natrolite, stilbite, chabazite, kuzmenkoite-Mn, nontronite, etc. It forms coarse-prismatic crystals up to 0.8 mm in length. Translucent to transparent; pale yellowish-pink; streak white; lustre vitreous. Brittle, cleavage not observed, fracture uneven. Mohs' hardness ~ 5. D_{meas} 2.83, D_{calc} 2.70 g/cm³. Optically biaxial, positive; $\alpha = 1.688$, $\beta = 1.700$, $\gamma = 1.805$; $2V_{\text{meas}} = 35(10^\circ)$. Chemical composition (microprobe data), wt %: Na₂O 0.18, K₂O 6.54, CaO 4.81 SrO 0.54, BaO 1.03, MgO 0.17, MnO 4.96, FeO 0.61, ZnO 0.13, Al₂O₃ 0.17, SiO₂ 41.03, ZrO₂ 0.08, TiO₂ 24.47, Nb₂O₅ 5.14, H₂O (calc.) 8.67. Total 98.53. Empirical formula calculated by $[(\text{Si,Al})_{16}\text{O}_{48}](\text{O,OH})_8$ is: $(\text{Ca}_{2.00}\text{Na}_{0.14})\Sigma_{2.14}(\text{K}_{3.24}\text{Ba}_{0.16}\text{Sr}_{0.12})\Sigma_{3.52}(\text{Mn}_{1.73}\text{Fe}_{0.20}\text{Mg}_{0.10}\text{Zn}_{0.04})\Sigma_{1.97}(\text{Ti}_{7.14}\text{Nb}_{0.90}\text{Zr}_{0.02})\Sigma_{8.06}[(\text{Si}_{15.92}\text{Al}_{0.08})\Sigma_{16}\text{O}_{48}][\text{O}_{4.94}(\text{OH})_{3.06}]\Sigma_{8} \cdot 9.7\text{H}_2\text{O}$. Idealized formula is: $\text{CaK}_2\text{Mn}(\text{Ti,Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O,OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 2$). Crystal structure is studied; $R = 0.058$. Monoclinic, space group Cm . Microtwinning by planes (001) and ($\bar{4}01$) is observed. Unit cell parameters: $a = 14.30$, $b = 13.889$, $c = 7.760$ Å, $\beta = 117.51^\circ$, $V = 1367$ Å³. Structurally related to labuntsovite but A-site occupied with Na in labuntsovite, has been subdivided into two sites in gutkovaite-Mn: A(I)-site is occupied with Ca selectively, A(II)-site is vacant. It's a cause of symmetry lowering from $C2/m$ (labuntsovite) to Cm (gutkovaite). Strongest reflexes of X-ray powder pattern are (d , Å— $I[hkl]$): 7.0—7[020, 001], 6.33—5[20—1, 200], 4.90—4[021], 3.22—9[42—1, 40—2, 400], 3.05—10[022, 24—1, 240], 2.57—5[24—2, 241], 2.48—6[44—1, 40—3, 401]. IR spectrum is given. Gutkovaite-Mn is named in the memory of Russian mineralogist N. N. Gutkova [1896—1960(?)] who intensively studied Khibiny-Lovozero alkaline complex, and Mn prevailing in D-site. Type specimen is deposited in Fersman Mineralogical Museum of Russian Academy of Sciences, Moscow.

В последние годы вышла в свет целая серия публикаций, посвященных разным аспектам минералогии и кристаллохимии представителей группы лабунцовита — водных щелочных Ti- и Nb-силикатов с цеолитоподобным строением. Повышенный интерес к этим минералам обусловлен в первую очередь сложностью и широкой вариативностью их химического состава, разнообразием структурных типов и необычностью ряда свойств. Каркас структуры лабунцовитоподобных минералов составляют цепочки Ti(Nb)-октаэдров, соединенные четырехчленными кремнекислородными кольцами. В некоторых минералах присутствуют дополнительные D-октаэдры, занятые атомами Mn, Fe, Mg, Zn, реже Ca, которые «сшивают» Ti(Nb)-цепочки в ленты или слои. В полостях каркаса располагаются крупные щелочные и щелочно-земельные катионы и молекулы воды (Органова и др., 1981; Rastsvetaeva e. a., 1994; Расцветева и др., 1997, 2000а, б; Chukanov e. a., 1999; Ямнова и др., 2000). Широкие вариации в составе и структуре явились основанием для выделения целого ряда самостоятельных минеральных видов в группе лабунцовита (Субботин и др., 1998; Пеков и др., 1999; Чуканов и др., 1999, 2001а, б; Хомяков и др., 1999; Шлюкова и др., 2001) и разработки их номенклатуры, утвержденной Комиссией по новым минералам и названиям минералов ММА в 2000 г. (Chukanov e. a., 2002).

¹ Рассмотрено КНМН ВМО 30 мая 2001 г. Утверждено КНМН ММА 4 сентября 2001 г.

Члены группы лабунцовита — очень удачный, можно даже сказать, «модельный» объект для исследования тонких кристаллохимических взаимосвязей в природных соединениях со сложными структурами и широко варьирующими типами и степенью катионной упорядоченности. Весьма велик и информационный потенциал этих минералов в генетической области, применимо к изучению физико-химических условий в щелочных гидротермальных системах. Судя по появлению в последние годы работ, посвященных синтетическим лабунцовитоподобным соединениям (Rocha e. a., 1996; Bortun e. a., 1999), этот тип «цеолитов» сегодня вызывает интерес и у технологов.

Новый минерал группы лабунцовита обнаружен одним из авторов (И.В.П.) летом 1999 г. в пегматитовом теле на западном склоне горы Малый Маннепахк в северо-западной части Хибинского щелочного массива, Кольский полуостров. Он получил название **гутковаит-Мп** в память о минералоге Нине Николаевне Гутковой [1896—1960(?)]; суффикс-уточнитель «-Мп», указывающий на преобладание марганца в D-позиции структуры («сшивающем октаэдре»), добавлен в соответствии с правилами номенклатуры для группы лабунцовита (Chukanov e. a., 2002). Н. Н. Гуткова, работавшая в Минералогическом музее Российской Академии наук, была бессменной и очень активной участницей кольских экспедиций А. Е. Ферсмана, начиная с 1920 г., и внесла значительный вклад в изучение Хибинского и Ловозерского массивов в период 20—30-х гг. В частности, ей принадлежит первое детальное описание мурманита (Гуткова, 1930).

Пегматитовая жила, где найден гутковаит-Мп, известна давно, и ее можно без всякого преувеличения назвать ярким памятником истории науки. С обнаружения этого пегматита А. Е. Ферсманом 20 мая 1920 г. во время остановки поезда на станции Имандра, расположенной в одном часу ходьбы от этого места, началась знаменитая хибинская эпопея 20-х годов, приведшая к открытию супергигантских апатитовых месторождений, что в свою очередь дало импульс интенсивному освоению всего Кольского полуострова. А. Е. Ферсман «загорелся» идеей минералогического исследования Хибин как раз в результате посещения этой пегматитовой жилы. Именно о ней он напишет через два десятилетия: «...здесь мы сразу же столкнулись с замечательными и совершенно неизвестными минералами. В некоторых случаях я не мог назвать ни одного из минеральных тел, которые образовали кристаллы разных цветов и разной величины. Я твердо решил взяться за изучение этого диковинного массива...» (Ферсман, 1960). Однако на этом вклад нашего пегматита в историю науки не заканчивается: в 1925 г. был описан новый минерал лопарит (Кузнецов, 1925), громадные ресурсы которого десятилетием позже обнаружили в Ловозерском щелочном массиве, соседнем с Хибинским. На ловозерских лопаритовых месторождениях возникла редкометалльная промышленность СССР, по запасам ниобия и тантала они по сей день занимают первое место в мире, но открыт лопарит был здесь, в Хибинах, в небольшом пегматите на Малом Маннепахке.

Эта пегматитовая жила длиной около 10 м при мощности в раздувах немногим более 1 м залегает в хибинитах менее чем в полукилометре от контакта Хибинской щелочной интрузии с метаморфизованными вулканогенно-осадочными породами имандра-варзугской серии (PR₁). Жила сложена главным образом блоковым микроклином (главный минерал в ее периферических частях), эгирином (преобладает в осевой зоне), арфведсонитом, нефелином и эвдиалитом (Ферсман и др., 1928), присутствуют альбит, содалит, лоренценит, лопарит, энigmatит, манганнептунит, мурманит и астрофиллит. Продукты гидротермальных стадий представлены анальцимом, натролитом, стильбитом, шабазитом, кузьменкоитом-Мп, гутковаитом-Мп, карбонат-фторапатитом, нонтронитом, поздними генерациями эгирина и манганнептунита. Обильные элатолиты — елочковидные полости растворения скелетных кристаллов виллиомита — и псевдоморфозы мурманита по ломоносовиту говорят о том, что пегматит прошел ультраапатитовую стадию развития.

Гутковаит-Мп вместе с макроскопически неотличимым от него кузьменкоитом-Мп находится в полостях, обычно в непосредственной близости от пластинок мурмани-

Таблица 1

Химический состав гутковаита-Мп и кузьменкоита-Мп (мас. %)
Chemical composition of gutkovaite-Mn and associated kuzmenkoite-Mn (wt %)

Компонент	Гутковайт-Мп	Кузьменкоит-Мп	Компонент	Гутковайт-Мп	Кузьменкоит-Мп
Na ₂ O	0.18 (±0.1)	0.48	ZnO	0.13 (±0.05)	0.11
K ₂ O	6.54 (±1.2)	7.19	Al ₂ O ₃	0.17 (±0.1)	0.00
CaO	4.81 (±0.8)	1.89	SiO ₂	41.03 (±1.0)	43.80
SrO	0.54 (±0.4)	0.00	ZrO ₂	0.08 (±0.08)	0.00
BaO	1.03 (±0.3)	0.34	TiO ₂	24.47 (±1.5)	28.65
MgO	0.17 (±0.1)	0.16	Nb ₂ O ₅	5.14 (±2.6)	1.07
MnO	4.96 (±0.6)	5.59	H ₂ O	8.67*	Не опр.
FeO	0.61 (±0.3)	0.46	Сумма	98.53	89.74

Примечание. Для гутковаита-Мп приведены средние цифры для 6 электронно-зондовых анализов, в скобках — разброс значений; * — содержание воды расчетное: сумма количества воды, необходимого для достижения баланса зарядов при вычислении О/ОН отношения, и количества молекулярной воды, установленного рентгеноструктурным анализом.

та, замещенных тонкозернистым розовато-белым агрегатом кузьменкоита-Мп и карбонат-фторалпатита. Новый минерал образует грубопризматические кристаллы длиной до 0.5—0.8 мм, полупрозрачные до прозрачных, бледного желтовато-розового цвета, со стекляннным блеском и белой чертой. Хрупкий, спайность отсутствует, излом неровный. Твердость по Моосу ~ 5. Плотность, измеренная путем уравнивания зерен в тяжелых жидкостях, составляет 2.83, рентгеновская — 2.79 г/см³. Гутковайт-Мп оптически двуосный, положительный; $N_p = 1.688$, $N_m = 1.700$, $N_g = 1.805$; $2 V_{изм} = 35 \pm 10^\circ$, $2 V_{выч} = 39^\circ$. Под микроскопом бесцветный, не плеохроирует, дисперсия оптических осей не наблюдалась.

Катионный состав гутковаита-Мп определен рентгеноспектральным методом (Сатевбах SX 50) на кафедре минералогии МГУ. Среди членов группы лабунцовита к новому минералу наиболее близки по составу кузьменкоит-Мп и лабунцовит-Мп, но гутковайт-Мп резко отличается от них высоким содержанием кальция (табл. 1 и 2), благодаря чему и обратил на себя внимание. Эмпирическая формула гутковаита-Мп, рассчитанная на $(\text{Si}, \text{Al})_{16}\text{O}_{48}(\text{O}, \text{OH})_8$, такова: $(\text{Ca}_{2.00}\text{Na}_{0.14})_{\Sigma 2.14}(\text{K}_{3.24}\text{Ba}_{0.16}\text{Sr}_{0.12})_{\Sigma 3.52}(\text{Mn}_{1.63}^{2+}\text{Fe}_{0.20}\text{Mg}_{0.10}\text{Zn}_{0.04})_{\Sigma 1.97}(\text{Ti}_{7.14}\text{Nb}_{0.90}\text{Zr}_{0.02})_{\Sigma 8.06}[(\text{Si}_{15.92}\text{Al}_{0.08})_{\Sigma 16}\text{O}_{48}][\text{O}_{4.94}(\text{OH})_{3.06}]_{\Sigma 8} \cdot 9.7\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1$). Малое количество вещества не позволило определить содержание воды в новом минерале прямым методом, поэтому использована цифра, полученная в результате рентгеноструктурного анализа (как можно видеть в табл. 1, она неплохо коррелирует с дефицитом суммы электронно-зондовых анализов). В соответствии со структурными данными (Расцветаева и др., 2001), марганцу приписано двухвалентное состояние. Идеализированная формула гутковаита-Мп: $\text{CaK}_2\text{Mn}(\text{Ti}, \text{Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 2$).

Дебаеграмма нового минерала (табл. 3) близка к порошкограммам других членов группы лабунцовита.

Кристаллическая структура гутковаита-Мп решена методом монокристалла; $R_{\text{анн}} = 0.058$ (Расцветаева и др., 2001). Минерал моноклинный, пространственная группа *Cm*, параметры элементарной ячейки, уточненные по порошкограмме: $a = 14.30(2)$, $b = 13.889(7)$, $c = 7.760(10)$ Å, $\beta = 117.51^\circ$, $V = 1367(3)$ Å³.

Кристалл гутковаита-Мп оказался микродвойникованным по плоскостям (001) и $(\bar{4}01)$, что вызывало ложное повышение симметрии до ромбической с учетверением параметра *c*. Ранее такое же двойникование было выявлено у вуориярвита-К и цепинита-На (Rastsvetaeva e. a., 1994; Расцветаева и др., 2000a). Каркас структуры гутковаита-Мп, состоящий из волнообразно изогнутых цепочек (Ti, Nb)-октаэдров, дополнительных Mn-октаэдров и колец (Si₄O₁₂), практически идентичен каркасу структуры лабунцовита-Мп (Оганова и др., 1981; Расцветаева и др., 1997). Структурное отличие гутковаита от лабунцовита заключается в заселении позиций внекар-

Таблица 2

Сравнительная характеристика MnTi-представителей группы лабунцовита
Comparative characteristics of MnTi-representatives of the labuntsovite group

Константа минерала	Формула и симметрия минерала		
	гутковаит-Mn	лабунцовит-Mn	кузьменкоит-Mn
	$\text{CaK}_2\text{Mn}(\text{Ti,Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O,OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{K}_2\text{Mn}(\text{Ti,Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O,OH})_4 \cdot 4-6\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{Mn}(\text{Ti,Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{OH,O})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	моноклинная, <i>Ct</i>	моноклинная, <i>C2/m</i>	моноклинная, <i>Cm</i> *
<i>a</i> , Å	14.30	14.29	14.37
<i>b</i> , Å	13.89	13.85	13.91
<i>c</i> , Å	7.76	7.78	7.81
β, град	117.5	116.8	117.1
<i>V</i> , Å ³	1367	1374	1390
<i>Z</i>	2	2	4
Измеренная плотность, г/см ³	2.83	2.90	2.67
<i>N_p</i>	1.688	1.689	1.683
<i>N_m</i>	1.700	1.702	1.687
<i>N_g</i>	1.805	1.795	1.775
Оптический знак, 2 <i>V</i> , град	+35	+41	+27
Диагностические полосы в ИК-спектре, см ⁻¹	— 1075 1053 1023	— 1076 1051 1021	1104 — — —
Источники	Данные авторов	Семенов, Бурова, 1955; Органова и др., 1981	Чуканов и др., 1999; Расцветаева и др., 2000б

Примечание. * — в оригинальной работе для кузьменкоита-Mn дана пространственная группа *C2/m* (Чуканов и др., 1999), позже она была уточнена (Расцветаева и др., 2000б).

касных катионов. Так, для структур лабунцовита и леммлейнита характерны две А-позиции, связанные центром симметрии, которые заселены Na. В структуре гутковаита-Mn одна из этих позиций занята Ca, другая же остается пустой. Такое упорядоченное распределение атомов Ca и вакансий в А-позициях приводит к исчезновению центра инверсии и соответственно понижению симметрии от *C2/m* у лабунцовита до *Ct* у гутковаита. Полиэдр Ca в новом минерале редуцирован до семивершинника со средним расстоянием Ca—O = 2.48 Å (Расцветаева и др., 2001) по сравнению с восьмивершинником Na в лабунцовите и леммлейните, где Na—O (средн.) = 2.57 Å (Расцветаева и др., 1997).

ИК-спектр гутковаита-Mn (см. рисунок) существенно ближе к спектрам минералов подгрупп лабунцовита и леммлейнита, нежели подгрупп кузьменкоита, органо-ваита и вуориярвита (Чуканов и др., 1999, 2001а, б), что особенно ярко проявлено в области валентных колебаний мостика Si—O—Si (1000—1200 см⁻¹), где у нового минерала наблюдаются три (а считая слабое плечо при 1156 см⁻¹ — четыре) компоненты. Это означает, что гутковаит обладает кремнекислородными кольцами именно лабунцовитового типа, с различающимися между соседними углами Si—O—Si, а не кузьменкоитового, где все углы близки между собой и имеют существенно большие величины. Конфигурация колец (Si₄O₁₂) напрямую связана со степенью изгиба цепочек (Ti,Nb)-октаэдров и, как следствие, с характером размещения крупных катионов и молекул воды в полостях каркаса. Волновые числа в максимумах полос (см⁻¹, пл — плечо): 1075, 1053, 1022, 883 пл, 783, 692, 520 пл, 461. Положение полосы (Ti,Nb)—O-валентных колебаний (692 см⁻¹) соответствует полной заселенности D-позиции.

Таблица 3

Результаты расчета порошковой рентгенограммы гутковаита-Mn

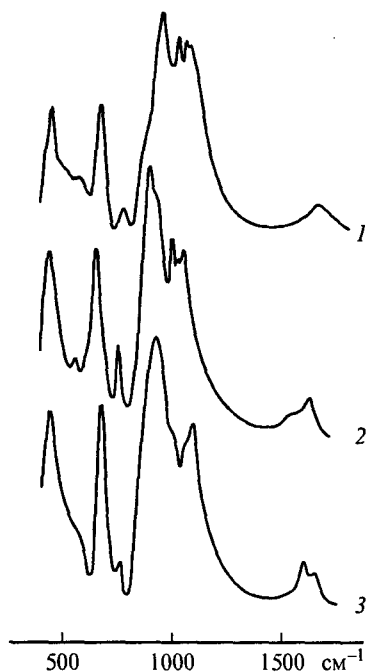
X-ray powder data for gutkovaite-Mn

$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}}, \text{\AA}$	$I_{\text{выч}}^*$	$d_{\text{выч}}, \text{\AA}$	hkl	$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}}, \text{\AA}$	$I_{\text{выч}}^*$	$d_{\text{выч}}, \text{\AA}$	hkl
7	7.0 ш	12	6.945	020	2	1.919	4	1.921	062
		100	6.883	001			3	1.914	043
5	6.33	62	6.349	20 $\bar{1}$	2	1.892	3	1.898	71 $\bar{3}$
		20	6.342	200	1	1.828	4	1.830	22 $\bar{4}$
4	4.90	25	4.889	021	1	1.732	11	1.736	080
1	3.84	7	3.864	20 $\bar{2}$			4	1.732	352
1	3.54	9	3.575	40 $\bar{1}$			3	1.693	46 $\bar{3}$
1	3.35	11	3.373	221	2	1.701	4	1.692	461
		58	3.179	42 $\bar{1}$			9	1.688	44 $\bar{4}$
9	3.22	27	3.174	40 $\bar{2}$	1	1.598	3	1.600	644
		20	3.171	400			3	1.599	641
		51	3.083	022			5	1.549	84 $\bar{3}$
10	3.05	22	3.046	24 $\bar{1}$	2	1.556	10	1.548	84 $\bar{1}$
		36	3.046	240			5	1.547	82 $\bar{4}$
1	2.83	11	2.884	420			3	1.523	48 $\bar{2}$
5	2.57	10	2.583	24 $\bar{2}$	3	1.520	3	1.523	480
		24	2.581	241			3	1.517	750
		15	2.491	44 $\bar{1}$	3	1.428	5	1.422	48 $\bar{3}$
6	2.48	24	2.481	403			4	1.422	481
		12	2.478	401					
3	2.11	7	2.116	60 $\bar{3}$					
		7	2.114	600					

Примечание. Условия съемки: УРС-55, камера РКД-57.3, FeK-излучение, аналитик Л. А. Паутов;
* — вычислено из структурных данных; индексы hkl выбраны с учетом $I_{\text{выч}}$.

Таким образом, в А-позиции, где в лабунцовите и леммлейните находится Na, а в кузьменкоите нет катионов (Органова и др., 1981; Расцветаева и др., 1997, 20006), в гутковаите локализован Са. Структура нового минерала оказалась строго упорядоченной: в ней наблюдается не только полное разделение К и Са, но и сами атомы Са занимают лишь одну из двух возможных А-позиций. По сравнению с лабунцовитом число катионов в А-позиции уменьшено вдвое, что представляется закономерным для сохранения баланса зарядов. Полное замещение $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \square$ хорошо известно в минералах. Яркие примеры: катаплеит $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — кальциевый катаплеит $\text{CaZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; илерит $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — кальциоилерит $\text{CaZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Очень широко распространен такой изоморфизм в группе цеолитов (серии анальцима—вайракита, шабазита, гмелинита и др.). Иногда в ставших вакантными полостях оказываются дополнительные молекулы воды, и происходит понижение симметрии. Такое явление наблюдается, например, в серии натролит $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —сколецит $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gottardi, Galli, 1985). Минералы группы лабунцовита обладают цеолитоподобным строением, и для них замещение типа $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \square$ или $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ представляется кристаллохимически очень вероятным.

Таким образом, химический состав, структурные, ИК-спектроскопические и оптические данные (табл. 2; см. рисунок) убедительно свидетельствуют о том, что гутковаит-Mn, $(\text{Ca}\square)\text{K}_2\text{Mn}(\text{Ti},\text{Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O},\text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, может рассматриваться как кальциевый аналог лабунцовита-Mn, $\text{Na}_2\text{K}_2\text{Mn}(\text{Ti},\text{Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O},\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, в то время как кузьменкоит-Mn, $\text{K}_2\text{Mn}(\text{Ti},\text{Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{OH},\text{O})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, обладающий той же пространственной группой Cm , что и гутковаит-Mn, имеет с новым минералом меньшую степень родства. Причина понижения симметрии кузьменкоита относи-



ИК-спектры гутковаита-Мп (1), лабунцовита-Мп (2) и кузьменкоита-Мп (3).

IR spectra of gutkovaite-Mn (1), labuntsovite-Mn (2) and kuzmenkoite-Mn (3).

тельно лабунцовита иная, чем у гутковаита: структура кузьменкоита в отличие от лабунцовита и гутковаита несколько разупорядочена, все позиции К и H_2O расщеплены, и именно различия в их заполнении приводят к исчезновению центра инверсии (Расцветаева и др., 2000б).

Вероятно, между лабунцовитом, кузьменкоитом и гутковаитом могут реализовываться протяженные ряды составов, в которых при определенных соотношениях катионов и вакансий в А-позициях осуществляются переходы от одной структуры к другой. Тем не менее парагенезис гутковаита-Мп с кузьменкоитом-Мп (табл. 1) и ранее описанный нами (Чуканов и др., 1999) парагенезис лабунцовита-Мп и кузьменкоитом-Мп на горе Флора в Ловозерском массиве еще раз подтверждают индивидуальность каждого из этих минералов.

Как показывают наши данные, структурная роль кальция в минералах группы лабунцовита может быть принципиально различной. Если все другие видообразующие катионы зафиксированы пока только в определенных типах позиций: тетраэдрических (Si), октаэдрических (Ti, Nb — М; Mn, Fe, Mg, Zn — D) или же внекаркасных (Na, K, Ba), то кальций ведет себя двояко. Так, в карупмёллерите-Са, $(Na, Ca, K)_2Ca(Nb, Ti)_4(Si_4O_{12})_2(O, OH)_4 \cdot 7H_2O$, атомы Са входят в состав каркаса, доминируя в «сшивающем» D-октаэдре (Ямнова и др., 2000), а в гутковаите-Мп они селективно заселяют определенную позицию в цеолитных полостях. Скорее всего, это связано с «промежуточным» положением Ca^{2+} : по заряду он является аналогом «обычных» D-катионов, а по радиусу хотя и превосходит их, но заметно уступает Ba^{2+} .

Интересно, что гутковаит — кальциевый аналог лабунцовита, практически не содержащий натрия, — возник в дифференциатах агпайтовых пород, а не в какой-либо среде, заведомо обогащенной кальцием. Так, в карбонатах Карело-Кольской провинции (Ковдор, Вуориярви), в апофиллитово-кальцитовых жилах Турьего мыса, Кольский полуостров, в ксенолитах мраморов в щелочном массиве Сент-Илер, Канада, лабунцовиты имеют свой обычный состав, т. е. богаты Na и практически не содержат Са. Даже расположение нашего пегматита близ контакта с основными метавулканитами вряд ли может дать удовлетворительное объяснение этому противоречию. Нельзя исключить и того, что гутковаит-Мп возник за счет лабунцовита-Мп в результате природного ионного обмена на позднегидротермальной стадии.

Эталонный образец гутковаита-Мп передан в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН в Москве.

Авторы благодарят Л. А. Паутова за помощь. Работа выполнена при поддержке гранта ведущей научной школы № 00-15-98-497 и гранта РФФИ 00-05-65399.

Список литературы

- Гуткова Н. Н. Новый титано-силикат — мурманит из ловозерских тундр // Докл. АН СССР. Сер. А. 1930. С. 731—736.
Кузнецов И. Г. Лопарит — новый редкоземельный минерал Хибинских тундр // Изв. Геол. комитета. 1925. Т. 44. № 6. С. 663—682.

- Органова Н. И., Архипенко Д. К., Диков Ю. П. и др. Структурные особенности новой калийсодержащей разновидности лабунцовита и ее место в семействе лабунцовит—ненадквечит // Минер. журн. 1981. Т. 3. № 2. С. 49—63.
- Пеков И. В., Чуканов Н. В., Хомяков А. П. и др. Коробицынит $\text{Na}_{3-x}(\text{Ti}, \text{Nb})_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH}, \text{O})_2 \cdot 3-4\text{H}_2\text{O}$ — новый минерал из Ловозерского массива, Кольский полуостров // ЗВМО. 1999. № 3. С. 72—79.
- Расцветаева Р. К., Органова Н. И., Рождественская И. В., Шлюкова З. В., Чуканов Н. В. Кристаллическая структура оксониевого минерала группы ненадквечита—лабунцовита из Хибинского массива // Докл. РАН. 2000а. Т. 371. № 3. С. 336—340.
- Расцветаева Р. К., Пеков И. В., Некрасов Ю. В. Кристаллическая структура и микродвойникование высококальциевого аналога лабунцовита // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 3. С. 415—417.
- Расцветаева Р. К., Чуканов Н. В., Пеков И. В. Кристаллическая структура нового минерала — аналога лабунцовита с высокой упорядоченностью калия и бария // Докл. РАН. 1997. Т. 357. № 1. С. 64—67.
- Расцветаева Р. К., Чуканов Н. В., Пеков И. В. Уточненная кристаллическая структура кузьменкоита // Кристаллография. 2000б. Т. 45. № 5. С. 830—832.
- Семенов Е. И., Бузова Т. А. О новом минерале лабунцовите и о так называемом титаноэлипидите // Докл. АН СССР. 1955. Т. 101. № 6. С. 1113—1116.
- Субботин В. В., Волошин А. В., Пахомовский Я. А. и др. Вуориярвит $(\text{K}, \text{Na})_2(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{Si}_4\text{O}_{12} (\text{O}, \text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — новый минерал из карбонатитов массива Вуориярви (Кольский полуостров) // Докл. РАН. 1998. Т. 358. № 4. С. 517—519.
- Ферсман А. Е. Путешествие за камнем. М., 1960. 392 с.
- Ферсман А. Е., Бонштедт Э. М., Гуткова Н. Н. и др. Описание месторождений Хибинских и Ловозерских тундр // Хибинские и Ловозерские тундры. 1928. Т. 2. С. 203—380.
- Хомяков А. П., Нечелюстов Г. Н., Расцветаева Р. К., Дорохова Г. И. 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—ненадквечита // ЗВМО. 1999. № 5. С. 54—63.
- Чуканов Н. В., Пеков И. В., Головина Н. И. и др. Кузьменкоит $\text{K}_2(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Ti}, \text{Nb})_4[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2(\text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — новый минерал // ЗВМО. 1999. № 4. С. 42—50.
- Чуканов Н. В., Пеков И. В., Задов А. Е. и др. Органоваит-Мп, $\text{K}_2\text{Mn}(\text{Nb}, \text{Ti})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — новый минерал группы лабунцовита из Ловозерского массива, Кольский полуостров // ЗВМО. 2001а. № 2. С. 47—54.
- Чуканов Н. В., Пеков И. В., Расцветаева Р. К. и др. Леммлейнит-Ва, $\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ba}_{1+x}\text{Ti}_4[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — новый минерал группы лабунцовита // ЗВМО. 2001б. № 3. С. 36—43.
- Шлюкова З. В., Чуканов Н. В., Пеков И. В. и др. Цепинит-На, $(\text{Na}, \text{H}_3\text{O}, \text{K}, \text{Sr}, \text{Ba})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH}, \text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — новый минерал группы лабунцовита // ЗВМО. 2001. № 3. С. 43—50.
- Ямнова Н. А., Пеков И. В., Кабалов Ю. К. и др. Кристаллическая структура нового Ca, Nb-представителя группы лабунцовита // Докл. РАН. 2000. Т. 375. № 4. С. 487—490.
- Bortun A. I., Bortun L. N., Khainakov S. A. et al. Hydrothermal synthesis and ion exchange properties of the novel framework sodium and potassium niobium silicates // Solvent extraction and ion exchange. 1999. Vol. 17. N 3. P. 649—675.
- Chukanov N. V., Pekov I. V., Khomyakov A. P. Recommended nomenclature for labuntsovite group minerals // Eur. J. Miner. 2002. Vol. 14. N 1. P. 165—173.
- Chukanov N. V., Pekov I. V., Rastsvetaeva R. K., Nekrasov A. N. Labuntsovite: solid solutions and features of the crystal structure // Canad. Miner. 1999. Vol. 37. Pt 4. P. 901—910.
- Gottardi G., Galli E. Natural zeolites. Berlin, 1985. 409 p.
- Rastsvetaeva R. K., Tamazyan R. A., Pushcharovsky D. Yu., Nadezhina T. N. Crystal structure and microtwinning of K-rich nenadkevichite // Eur. J. Miner. 1994. Vol. 6. P. 503—509.
- Rocha J., Brandao P., Lin Z. et al. Synthesis and Structural studies of microporous titanium-niobium-silicates with the structure of nenadkevichite // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. N 36. P. 14 978—14 983.

Поступила в редакцию
2 октября 2001 г.