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

# АЛСАХАРОВИТ-Zn — NaSrKZn(Ti,Nb)4[Si4O12]2(O,OH)4 · 7H2O — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ГРУППЫ ЛАБУНЦОВИТА ИЗ ЛОВОЗЕРСКОГО МАССИВА, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ <sup>1</sup>

I. V. PEKOV, N. V. CHUKANOV, A. E. ZADOV, K. A. ROZENBERG, R. K. RASTSVETAEVA. ALSAKHAROVITE-Zn, NaSrKZn(Ti,Nb)4[Si4O12]2(O,OH)4 · 7H2O, A NEW MINERAL OF THE LABUNTSOVITE GROUP FROM LOVOZERO MASSIF, KOLA PENINSULA

\* Московский университет, геологический факультет, 119899, Москва, Воробьевы горы
\*\* Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., п. Черноголовка
\*\*\* НПО «Регенератор», 127018, Москва, ул. Складочная, б, к. 302
\*\*\*\* Институт кристаллографии РАН, 117333, Москва, Ленинский пр., 59

Alsakharovite-Zn, a new mineral of the labuntsovite group, was found in cavities of eudialyte-aegirine-feldspar pegmatite at Lepkhe-Nelm Mt, Lovozero alkaline massif (Kola peninsula, Russia). It is a hydrothermal mineral associated with lamprophyllite, natrolite, halloysite, rancieite, kuzmenkoite-Zn, tsepinite-Na, vinogradovite, etc. It occurs as coarse flattened-prismatic crystals up to  $8 \times 2 \times 0.5$  mm in size. Translucent to transparent; white, pale brown, colorless. Streak white, luster vitreous. Brittle, cleavage not observed, fracture uneven. Mohs' hardness ~5.  $D_{meas}$  2.90,  $D_{calc}$  2.93 g/cm<sup>3</sup>. Optically biaxial (+),  $\alpha$  1.680,  $\beta$  1.687,  $\gamma$  1.785, 2V (meas) 25 (10)°. Chemical composition (electron probe, H<sub>2</sub>O by TGA), wt.%: Na<sub>2</sub>O 2.04, K<sub>2</sub>O 2.43, CaO 1.48, SrO 4.49, BaO 3.65, MgO 0.04, MnO 0.11, FeO 0.22, ZnO 5.02, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.15, SiO<sub>2</sub> 39.23, TiO<sub>2</sub> 18.89, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 12.57, H<sub>2</sub>O 11.1; Total 101.42. The empirical formula calculated on (Si,Al)<sub>8</sub>O<sub>24</sub>(O,OH)<sub>8</sub> is: (Na<sub>0.68</sub>Ca<sub>0.32</sub>)<sub>2.1.00</sub>(Sr<sub>0.53</sub>Na<sub>0.12</sub>)<sub>2.065</sub>(K<sub>0.63</sub>Ba<sub>0.29</sub>)<sub>2.092</sub> (Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.04</sub>Mn<sub>0.02</sub>Mg<sub>0.01</sub>)<sub>2.082</sub>(Ti<sub>2.88</sub>Nb<sub>1.15</sub>)<sub>2.4.03</sub>(Si<sub>7.96</sub>Al<sub>0.04</sub>)<sub>2</sub> BO<sub>24</sub>[O<sub>2.58</sub>(OH)]<sub>4.21</sub>E<sub>4</sub> 6.80H<sub>2</sub>O. Simplified formula — NaSrKZn(Ti,Nb)4[Si4O<sub>12</sub>]<sub>2</sub>(O,OH)<sub>4</sub> · TH<sub>2</sub>O (Z = 2). Crystal structure was studied, R = 0.058. Monoclinic, *C.m.* Observed microtwinning on planes (001) and (-401). Unit cell dimensions: a = 14.495 (10), b = 13.945 (10), c = 7.838 (8) Å,  $\beta = 117.75$  (7)°, V = 1402 (3) Å<sup>3</sup>. Representative of the gutkovaite structural type. Newly for labuntsovite-group minerals, cation site A2 was found; mainly occupied by Sr. The strongest lines of X-ray powder pattern (d, Å – *I*[*hk*[]) are: 6.96—7[020, 001]; 3.22—80[402, 421, 400]; 3.11—90[041, 022, 240]; 2.60—35[151, 241, 202], 2.50--40[441, 403], 1.74--30[080, 004], 1.70--40[463, 444, 461, 442]. IR spectrum is given. Alsakharovite-Zn is named in the memory of Russian geologist Aleksey S. Sakharov (1910—1996) who studied Lovozero massif, with consideration

Введение. Минералы группы лабунцовита в настоящее время интенсивно изучаются. Еще недавно считавшиеся очень редкими, сегодня они обнаружены уже во многих щелочных массивах мира, где подчас образуют крупные скопления и выступают в роли главных концентраторов Nb, Ti, Ba, Zn в гидротермальных парагенезисах. Разнообразие минеральных видов в этой группе обусловлено широким изоморфизмом, затрагивающим большинство катионных позиций, и связанными с этим значительными структурными вариациями (Chukanov e. a., 1999, 2002).

Члены группы лабунцовита характеризуются рядом особенностей, сближающих их с цеолитами: в структурах тех и других присутствуют широкие каналы, заполненные крупными катионами и молекулами воды. Вследствие этого лабунцовитоподобные минералы обладают сильными ионообменными свойствами (Пеков и др., 2002а), что обусловливает еще и практический интерес к их изучению. Начиная с 1990 годов внимание исследователей начали привлекать микропористые материалы нового типа, каркасы которых наряду с тетраэдрическими фрагментами содержат пяти- и шестикоординированные атомы Ti, Nb, Al, V, Ga и др. В 1996 г. появился первый обзор, содержащий ссылки на 43 оригинальные работы, посвященные этим фазам (Rocha e. a., 1996б). «Цеолиты» нового типа отличаются значительным струк-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Рассмотрено и рекомендовано Комиссией по новым минералам и названиям минералов ВМО. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов ММА 4 апреля 2002 г.

турным разнообразием, что позволяет надеяться на расширение диапазона физических и химических свойств микропористых материалов.

Недавно были впервые синтезированы лабунцовитоподобные (Ti,Nb)-силикатные «цеолиты» (Rocha e. a., 1996a, б; Philippou, Anderson, 1996; Bortun e. a., 1999). В патенте А. Дайера с соавторами в качестве сорбентов радиоактивных Cs, Sr, Co упоминаются искусственный аналог ненадкевичита и водные Ti-силикаты ETS-10 и ETS-4 (Dyer e. a., 1999).

Однако в целом литературные данные по синтезу и ионообменным свойствам микропористых Ті- и Nb-силикатов довольно скудны. В большой мере это связано со значительными затратами материальных средств и времени для проведения подобного синтеза, отсутствием надежных методов прогноза структуры и свойств образующихся соединений, а также со сложностью изучения кристаллических структур продуктов, образующихся в виде тонких порошков, зачастую фазово-неоднородных. Большим подспорьем при планировании работ по синтезу водных Ті- и Nb-силикатов могут служить данные по структуре, свойствам и условиям образования природных целочных водных силикатов с Ті и Nb, и особенно минералов группы лабунцовита, которые образуют хорошие кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. На сегодняшний день природные лабунцовитоподобные фазы характеризуются несопоставимо более широким спектром структурных типов и разнообразием составов по сравнению с синтетическими и представляют собой замечательный «полигон» для разносторонних исследований, в том числе и технологических.

Новый минерал группы лабунцовита обнаружен в Ловозерском щелочном массиве на Кольском полуострове. Он обратил на себя внимание высокими содержаниями Sr и Zn, что послужило основанием для проведения детального исследования, показавшего его индивидуальность. Этот минерал получил название алсахаровит-Zn в память о выдающемся геологе Алексее Сергеевиче Сахарове (1910—1996), посвятившем многие годы изучению строения и петрологии Ловозерского массива, поискам и разведке связанных с ним уникальных редкометалльных месторождений (Буссен, Сахаров, 1967, 1972). Суффикс-уточнитель Zn показывает, в соответствии с принятыми для группы лабунцовита правилами номенклатуры (Chukanov e. a., 2002), преобладание цинка в *D*-позиции структуры. Алсахаровит-Zn — третий после органоваита-Zn K<sub>2</sub>Zn(Nb,Ti)<sub>4</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>)<sub>2</sub>(O,OH)<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Пеков и др., 2002) и кузьменкоита-Zn K<sub>2</sub>Zn(Ti,Nb)<sub>4</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>)<sub>2</sub>(OH,O)<sub>4</sub> · 6—8H<sub>2</sub>O (Чуканов и др., 2002) цинковый минерал группы лабунцовита и одновременно первый ее член, в котором видообразующая роль принадлежит стронцию.

Условия нахождения. Пегматитовое тело, где найден алсахаровит-Zn, расположено на северном склоне горы Лепхе-Нельм в центральной части Ловозерского массива. Оно было открыто Е. И. Семеновым в 1949 г. и описано под № 45. Этот пегматит неправильной формы, имеющий площадь выхода 18 × 10 м, залегает в нозеановых, нефелиновых и содалитовых пойкилитовых сиенитах. Краевые части пегматита преимущественно сложены калиевым полевым шпатом с эгирином, нефелином и эвдиалитом, промежуточная зона — ортоклаз-эгириновая с эвдиалитом, магнезиоарфведсонитом, лампрофиллитом, лоренценитом; ядро практически полностью состоит из гидротермальных минералов, в основном галлуазита, натролита и водных оксидов Mn (Семенов, 1972).

Гидротермальная минерализация интенсивно проявлена как в ядре, так и в промежуточной зоне пегматита, изобилующей полостями. К продуктам гидротермальных стадий относятся поздний фторапатит, карбонатапатит, минералы лития (тайниолит, полилитионит, нептунит), циркония (катаплеит, кальциоилерит), бария (баритолампрофиллит, гармотом), редкоземельных элементов [тундрит-(Се)]. Особенно широким разнообразием отличаются поздние титановые силикаты. Кроме упоминавшихся нептунита, тундрита и баритолапрофиллита здесь развиты лампрофиллит 2-й генерации, куплетскит, виноградовит, Nb-содержащий титанит и минералы группы лабунцовита. Среди последних преобладает цепинит-Na, встречается кузьменкоит-Zn, обнаружены и новые фазы. Из собственных минералов ниобия отмечен только пирохлор в ничтожных количествах: очевидно: Nb практически полностью рассеялся на гидротермальной стадии в виде примеси в обильных минералах Ti. Tak, тундрит-(Ce) и виноградовит из этого пегматита содержат до 4% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, поздний титанит — до 9%, члены группы лабунцовита — до 15%.

Источником вещества для формирования поздних минералов в значительной мере послужили ранние: здесь имели место коррозия эвдиалита и раннего лампрофиллита, растворение сфалерита, натролизация нефелина, интенсивное замещение лоренценита поздними Ті-силикатами, полная псевдоморфизация серандита рансьеитом и другими оксидами Mn. Локальное обогащение минералообразующей среды одновременно Ti, Zn и Sr, очевидно, и привело к появлению алсахаровита-Zn.

Новый минерал приурочен к промежуточной зоне пегматита, где его кристаллы нарастают на стенки каверн в гнездах, сложенных корродированным ранним лампрофиллитом (наиболее вероятный источник Sr и, возможно, Ti) и эвдиалитом. В непосредственной близости практически всегда обнаруживаются полости выщелачивания сфалерита (несомненный источник Zn), часто содержащие реликты этого сульфида. С алсахаровитом-Zn тесно ассоциируют кузьменкоит-Zn, цепинит-Na, галлуазит, рансьеит, натролит и более ранние калиевый полевой шпат и эгирин.

Морфология и физические свойства. Новый минерал образует грубые уплощенно-призматические, досковидные кристаллы, достигающие  $8 \times 2 \times 0.5$  мм. Они покрыты продольной штриховкой, обычно расщеплены, часто собраны в сноповидные, радиально-лучистые или хаотические агрегаты. Скопления, которые формирует ал-



агрегаты. Скопления, которые формирует алсахаровит-Zn вместе с макроскопически неотличимыми от него цепинитом-Na и кузьменкоитом-Zn, достигают в поперечнике 1.5 см, причем каждый из этих трех минералов хорошо индивидуализирован: под электронным микроскопом между ними наблюдаются четкие фазовые границы.

Алсахаровит-Zn — полупрозрачный до прозрачного, белый или светло-коричневый, иногда бесцветный. Блеск стеклянный, черта белая. Очень крупкий, твердость по Моосу около 5. Спайность не наблюдалась, излом неровный. Плотность, измеренная методом уравновешивания зерна в тяжелых жидкостях, составляет 2.90, вычисленная плотность — 2.93 г/см<sup>3</sup>. Минерал оптически двуосный, положительный;  $N_p = 1.680 (1)$ ,  $N_m = 1.687 (2)$ ,  $N_g = 1.787 (5)$ ,  $2V_{изм} = 25 (10)^\circ$ ;  $2V_{выч} = 31^\circ$ . Под микроскопом бесцветный, не плеохроирует. Дисперсия оптических осей не проявлена. Оптическая ориентировка: Y = b.

ИК-спектр алсахаровита-Zn, обладая многими общими чертами со спектрами моноклинных членов группы лабунцовита с заполненной *D*-позицией, тем не менее вполне индивидуален (см. рисунок). Наиболее близок он к спектру гутковаита-Mn (см. ниже), при этом существенно отличаясь от спектров родственных минералов подгруппы кузьменкоита.

ИК-спектры алсахаровита-Zn (1), гутковаита-Mn (2), нескевараита-Fe (3), кузьменкоита-Mn (4) и кузьменкоита-Zn (5). IR spectra of alsakharovite-Zn (1), gutkovaite-Mn (2), neskevaraite-Fe (3), kuzmenkoite-Mn (4), and kuzmenkoite-Zn (5).

#### Таблица 1

Компо- нент	Среднее по 8 точкам, мас. %	Пределы содержаний, мас. %	Формульные коэффи- циенты, для (Si+Al) = 8							
Na <sub>2</sub> O	2.04	1.74-2.39	0.80							
K <sub>2</sub> O	2.43	2.13-2.71	0.63							
CaO	1.48	1.02-1.77	0.32							
SrO	4.49	4.07-5.32	0.53							
BaO	3.65	1.76-4.98	0.29							
MgO	0.04	0.00-0.18	0.01							
MnO	0.11	0.00-0.31	0.02							
FeO	0.22	0.09-0.35	0.04							
ZnO	5.02	3.67-6.05	0.75							
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	0.09-0.26	0.04							
SiO <sub>2</sub>	39.23	38.19-40.47	7.96							
TiO <sub>2</sub>	18.89	17.17-19.84	2.88							
$Nb_2O_5$	12.57	11.07-14.08	1.15							
H <sub>2</sub> O	11.1*									
Сумма	101.42									

### Химический состав алсахаровита-Zn Chemical composition of alsakharovite-Zn

П р и м е ч а н и е. Содержания REE, Zr, Ta, F — ниже пределов обнаружения электронно-зондовым методом; \* — содержание воды определено термогравиметрически.

Наибольшие различия наблюдаются в области валентных колебаний Si—O—Si (1000—1100 см<sup>-1</sup>), которая может быть рекомендована для выявления принадлежности к подгруппе кузьменкоита, а также в области деформационных колебаний молекул воды (1550—1700 см<sup>-1</sup>). Волновые числа полос в ИК-спектре алсахаровита-Zn следующие (см<sup>-1</sup>; подчеркнуты наиболее сильные полосы, пл — плечо): 3360, 1635, <u>1090</u>, <u>1071</u>, <u>1022</u>, <u>949</u>, 765 пл, <u>689</u>, 598, 500 пл, <u>467</u>.

Химический состав минерала дан в табл. 1. Содержания катионов определены электронно-зондовым методом, количество воды — по потере массы при прокаливании (навеска 44.0 мг). Эмпирическая формула, рассчитанная на  $(Si,Al)_8O_{24}$  (O,OH)<sub>8</sub>, такова:  $(Na_{0.68}Ca_{0.32})_{\Sigma 1.00}(Sr_{0.53}Na_{0.12})_{\Sigma 0.65}(K_{0.63}Ba_{0.29})_{\Sigma 0.92}(Zn_{0.75}Fe_{0.04}Mn_{0.02}Mg_{0.01})_{\Sigma 0.82}(Ti_{2.88} Nb_{1.15})_{\Sigma 4.03}(Si_{7.96}Al_{0.04})_{\Sigma 8}O_{24}[O_{2.58}(OH)_{1.42}]_{\Sigma 4} \cdot 6.80H_2O. Количество ОН-групп вычислено исходя из условия баланса зарядов. Группировка катионов произведена в соответствии с результатами структурного анализа — см. ниже. Идеализированная формула алсахаровита-Zn (Z = 2): NaSrKZn(Ti,Nb)_4[Si_4O_{12}]_2(O,OH)_4 \cdot 7H_2O.$ 

Кристаллохимические особенности. Кристаллическая структура алсахаровита-Zn решена на монокристалле;  $R_{aпичо} = 0.058$  (Розенберг и др., 2002). Новый минерал моноклинный, пространственная группа *Cm*. Его дебаеграмма (табл. 2) близка к рентгенограммам порошка других моноклинных членов группы лабунцовита с заполненной *D*-позицией. Уточненные по порошковым данным параметры элементарной ячейки: a = 14.495 (10), b = 13.945 (10), c = 7.838 (8) Å,  $\beta = 117.75 (7)^\circ$ , V = 1402 (3) Å<sup>3</sup>. Изученный кристалл оказался микросдвойникованным по плоскостям (001) и (-401). Такое же двойникование, вызывающее появление ромбической псевдосимметрии с учетверением параметра *c*, было ранее установлено и у других членов группы лабунцовита — вуориярвита-К, цепинита-Na и гутковаита-Mn (Rastsvetaeva e. a., 1994; Расцветаева и др., 2000, 2001).

Основой структуры алсахаровита-Zn, как и других моноклинных членов группы лабунцовита, является смешанный каркас из волнообразно изогнутых цепочек вершинносвязанных (Ti,Nb)-октаэдров *M*, вытянутых вдоль [010] и соединенных четы-

Таблица 2

I <sub>изм</sub>	<i>d<sub>изм</sub>, Å</i>	I <sub>выч</sub>	<i>d</i> <sub>выч</sub> , Å	hkl	І <sub>изм</sub>	<i>d</i> <sub>ИЗМ</sub> , Å	I <sub>выч</sub>	<i>d</i> <sub>выч</sub> , Å	hkl
100	6.96	76	6 973	020			3	1 827	643
100	0.70	100	6937	001	5	1.83	5	1.825	6045
15	6.43	40	6 4 3 4	201		1.05	2	1.819	601
15	0.15	49	6414	200	20	1.80	10	1.812	807
5	4.13	8	4 088	310	30	1.74	11	1.743	080
10	3.87	15	3 905	202			8	1 7 3 4	004
5	3.55	3	3 532	312			4	1.705	463
20	3.41	5	3.398	221	40	1.70	9	1.704	444
		43	3.217	$40\overline{2}$			5	1.703	461
80	3.21	35	3.215	421			6	1.699	442
		40	3.207	400	5	1.68	5	1.663	662
		57	3.115	041			1	1.662	661
90	3.11	47	3.105	022			7	1.567	843
	1	44	3.063	240	20	1.57	3	1.567	814
10	2.92	25	2.945	112			9	1.565	841
		14	2.914	420			2	1.533	482
10	2.82	6	2.823	511	20	1.53	2	1.531	480
20	2.73	7	2.716	512			3	1.528	425
		13	2.627	151			2	1.524	423
35	2.60	14	2.597	241	10	1.448	5	1.460	844
		17	2.588	202	ļ		4	1.457	840
40	2.50	30	2.512	441		Î	7	1.432	483
		19	2.510	403	5	1.427	6	1.430	481
10	2.45	24	2.459	042			9	1.429	445
10	2.23	6	2.254	152			7	1.426	443
10	2.13	2	2.145	60 <del>3</del>			2	1.363	2.10.1
		1	2.138	600	20	1.355	4	1.363	555
10	1.92	7	1.927	043			3	1.352	95 <u>1</u>
10	1.88	3	1.880	424					
		2	1.874	422					

Результаты расчета порошковой рентгенограммы алсахаровита-Zn X-ray powder data of alsakharovite-Zn

Примечание. Условия съемки — УРС-55, камера РКД-57.3, Fe<sub>K</sub>-излучение. При выборе индексов hkl учитывались значения интенсивностей рефлексов теоретической порошкограммы, построенной на основе структурных данных.

рехчленными кольцами Si-тетраэдров. Между цепочками (Ti,Nb)-октаэдров находится самостоятельная октаэдрическая позиция D, занятая в новом минерале более чем на 80%, преимущественно атомами Zn. Первоначальная попытка решить структуру в обычной для лабунцовита пространственной группе С2/т не привела к успеху: полученная модель обнаруживала резкое расхождение с результатами химического анализа в части внекаркасных (щелочных и щелочноземельных) катионов. Понижение симметрии до Cm помогло решить задачу и показало, что алсахаровит-Zn изоструктурен гутковаиту-Mn CaK<sub>2</sub>Mn(Ti,Nb)<sub>4</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>]<sub>2</sub>(O,OH)<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O (Пеков и др., 2002в) и недавно открытому нескевараиту-Fe NaK(K,H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Fe(Ti,Nb)<sub>4</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>]<sub>2</sub>(O, ОН)<sub>4</sub> 6H<sub>2</sub>O (Розенберг и др., в печати). Для структур типа лабунцовита Na<sub>2</sub>K<sub>2</sub>□<sub>2</sub>  $D^{2+}(Ti,Nb)_4[Si_4O_{12}]_2(O,OH)_4 \cdot n H_2O$  (где D — Mn, Fe, Mg; n = 4—6) и леммлейнита  $Na_{k_{2}}C_{2}\Box(Ti,Nb)_{4}[Si_{4}O_{12}]_{2}(O,OH)_{4} \cdot nH_{2}O(Te C - K, Ba; n = 4-5) c пространст$ венной группой С2/т характерно наличие двух связанных центром инверсии позиций А, одинаково занятых атомами Na и в силу этого эквивалентных (Расцветаева и др., 1997). В структуре гутковаита-Мп одна из этих позиций, обозначенная как A1, селективно занята Са, другая же — A1' — полностью вакантна, что приводит

к исчезновению центра инверсии и соответственно к понижению симметрии до Cm (Расцветаева и др., 2001; Пеков и др., 2002в). В структуре алсахаровита-Zn позиция A1 оказалась заселенной преимущественно Na (весь примесный Ca также локализовался здесь), а позиция A1' — вакантной. Именно такая упорядоченность гутковаитового типа в первую очередь и обусловила симметрию Cm нового минерала.

Интересно обнаружение в структуре алсахаровита-Zn новой катионной позиции, расположенной вблизи A1, в том же цеолитном канале. Во всех ранее изученных моноклинных членах группы лабунцовита здесь находится (с небольшим смещением) молекула воды. Эта позиция, названная A2, заполнена в алсахаровите-Zn в основном Sr с примесью Na. В силу сближенности позиции A1 и A2 заселены статистически. A1-полиэдр по сравнению с обычным A-восьмивершинником Na в структурах лабунцовита и леммлейнита (Расцветаева и др., 1997) редуцирован в гутковаите-Mn и алсахаровите-Zn до семивершинника. Полиэдр A2 в структуре нового минерала тоже является семивершинником. Средние расстояния катион кислород в полиэдрах A1 и A2 алсахаровита-Zn составляют 2.66 и 2.97 Å соответственно. Отметим, что позиция A2 оказалась заполненной катионами и в нескевараите-Fe, где в ней локализовался K.

В позициях *В* в гутковаите-Mn и алсахаровите-Zn находится K, но его количество неодинаково: в алсахаровите-Zn калия вдвое меньше, чем в гутковаите-Mn. Видимо, это связано с ограничениями по заряду: а в алсахаровите-Zn нацело заполнена позиция A1, и при этом мы видим значительное количество Sr<sup>2+</sup> в позиции A2. Возникающий избыток положительного заряда в новом минерале (относительно гутковаита-Mn) компенсируется уменьшением количества калия: вместо «недостающего» атома K в B1-позиции структуры алсахаровита-Zn находится молекула воды, и схема изоморфизма в каналах A и B может быть записана следующим образом: гутковаит [Ca $\Box$ (H<sub>2</sub>O)][KK]  $\leftrightarrow$  алсахаровит [Na $\Box$ Sr][(H<sub>2</sub>O)K], где порядок перечисления позиций таков: [A1A1'A2][B1B2].

Позиции C, расположенные в непосредственной близости от D, в алсахаровите-Zn заселены преимущественно молекулами воды, поскольку вхождение в эти позиции катионов в значительном количестве возможно лишь при условии вакансионности D-октаэдра (Chukanov e. a., 1999), а он занят в описываемом минерале более чем на 80%. Однако и этот недостаток D-катионов в алсахаровите-Zn позволил войти в одну из двух C-позиций — C1 — небольшому количеству Ba.

Таким образом, исходя из результатов рентгеноструктурного анализа, развернутая кристаллохимическая формула алсахаровита-Zn имеет вид (Z = 1): [(Na, Ca)<sub>2-x</sub> (Sr,Na)<sub>2-x</sub>] [(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(K,H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [Ba<sub>0.2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3.0</sub>] [Zn<sub>1.6</sub>(Mn,Fe)<sub>0.2</sub>] [Ti<sub>5.7</sub>Nb<sub>2.3</sub>(OH<sub>4.8</sub>O<sub>3.2</sub>)] (Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>)<sub>4</sub> · *n* H<sub>2</sub>O, где пятью квадратными скобками выделено содержимое позиций *A*, *B*, *C*, *D* и *M* соответственно; каркасная часть взята в фигурные скобки.

Алсахаровит-Zn демонстрирует уникальный случай разделения щелочных и щелочно-земельных катионов в пределах одной кристаллической постройки: (Na + Ca), Sr, K и Ba упорядочены по четырем кристаллографически неэквивалентным позициям — A1, A2, B2 и C1 соответственно. Аналогов этому замечательному, «сепаратору» в минеральном царстве найти не удалось. Такая особенность алсахаровита-Zn представляется важной и с точки зрения ионообменных свойств. Учитывая смешанный каркас, образованный Si-тетраэдрами, M(Ti,Nb)- и D(Zn)-октаэдрами, мы наблюдаем в новом минерале семь (!) типов независимых позиций, каждый из которых заселяется только определенными видами катионов.

Эталонный образец алсахаровита-Zn передан в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН в Москве, регистр. № 2797/1.

Работа выполнена при поддержке гранта ведущей научной школы № 00-15-98-497.

#### Список литературы

Буссен И. В., Сахаров А. С. Геология Ловозерских тундр. Л.: Наука, 1967. 125 с.

Буссен И. В., Сахаров А. С. Петрология Ловозерского шелочного массива. Л.: Наука, 1972. 296 с.

Пеков И. В., Турчкова А. Г., Кононкова Н. Н., Чуканов Н. В. Изучение катионообменных свойств минералов группы лабунцовита. І. Эксперименты в водных растворах при нормальных условиях. Тез. докл. // Труды Всероссийского семинара «Щелочной магматизм Земли». М.: 2002а. С. 76.

Пеков И. В., Чуканов Н. В., Задов А. Е. и др. Органоваит-Zn, K<sub>2</sub>Zn(Nb,Ti)<sub>4</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>)<sub>2</sub>(O,OH)<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O, новый минерал из группы лабунцовита // ЗВМО. **20026**. № 1. С. 29—34.

Пеков И. В., Чуканов Н. В., Расцветаева Р. К. и др. Гутковаит-Мп, СаК₂Мп(Ti,Nb)4(Si4O<sub>12</sub>)<sub>2</sub>(O, OH)4 · 5H<sub>2</sub>O, новый минерал группы лабунцовита из Хибинского массива, Кольский полуостров # ЗВМО. **2002в.** № 2. С. 51—57.

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., Органова Н. И., Рождественская И. В. и др. Кристаллическая структура оксониевого минерала группы ненадкевичита-лабунцовита из Хибинского массива // Докл. РАН. 2000. 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.

Розенберг К. А., Расцветаева Р. К., Пеков И. В., Чуканов Н. В. Кристаллическая структура и микродвойникование нового высокоцинкового представителя группы лабунцовита // Докл. РАН. 2002. Т. 383. № 5. С. 657-—660.

Розенберг К. А., Расцветаева Р. К., Чуканов Н. В., Субботин В. В. Кристаллическая структура и микродвойникование нецентросимметричного высокониобиевого аналога лабунцовита-Fe // Докл. РАН (в печати). Семенов Е. И. Минералогия Ловозерского щелочного массива. М.: Наука, **1972.** 305 с.

Чуканов Н. В., Пеков И. В., Задов А. Е. и др. Кузьменкоит-Zn, K<sub>2</sub>Zn(Ťi,Nb)4(Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>)<sub>2</sub>(OH,O)4 · 6—8H<sub>2</sub>O, новый минерал группы лабунцовита из Ловозерского массива, Кольский полуостров // ЗВМО. 2002. № 2. С. 45—50.

Bortun A. I., Bortun L. N., Khainakov S. A. e. a. 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., 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.

Chukanov N. V., Pekov I. V., Khomyakov A. P. Recommended nomenclature for labuntsovite group minerals // Eur. J. Miner. 2002. Vol. 14. N I. P. 165-173.

Dyer A., Pillinger M., Newton J. A. e. a. Mineral ion exchangers for removal of radionuclides from liquids and wastewaters. Patent WO 9958243 (GB). 13.05. 1999.

Philippou A., Anderson M. W. Structural investigation of ETS-4 // Zeolites. 1996. Vol. 16. N 2-3. P. 98-107. 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. e. a.* Novel microporous titanium-niobium-silicates with the structure of nenadke-vichite // Cem. Commun. **1996a.** Vol. 5. P. 669–670.

Rocha J., Brandao P., Lin Z. e. a. Synthesis and Structural studies of microporous titanium-niobium-silicates with the structure of nenadkevichite // J. Phys. Chem. **19966.** Vol. 100. N 36. P. 14 978—14 983.

Поступила в редакцию 26 июня 2002 г.