

УДК 549.01 + 549.655

НОВЫЕ ДАННЫЕ О БЕТАЛОМОНОСОВИТЕ

Б.Е. Боруцкий

Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана, РАН, Москва, borborutzky2012@yandex.ru

О.А. Агеева, О.В. Каримова, П.М. Карташов

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ), РАН, Москва, ageeva@igem.ru

О.В. Якубович

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, yakubol@geol.msu.ru

Приводятся новые данные о вариациях химического состава, уточненной кристаллической структуре, термических свойствах, а также геолого-генетической характеристике условий образования беталомоносовита. Полученные результаты дают основание утверждать, что беталомоносовит отличается от ломоносовита, с которым его обычно отождествляют, так как обладает индивидуальными особенностями химического состава и кристаллической структуры, имеет четкую, отличающуюся от ломоносовита геолого-генетическую позицию и должен быть «реабилитирован» в качестве самостоятельного минерального вида. В статье 3 таблицы, 6 рисунков, список литературы из 58 названий.

Ключевые слова: ломоносовит, беталомоносовит, мурманит, кристаллическая структура, Хибинский массив, мельтейгит-уртиты, ювиты, рисчорриты, ультраапатитовая ассоциация минералов.

Целью статьи является сопоставление новых, полученных авторами, данных о беталомоносовите $\text{Na}_4\text{Ti}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{O},\text{F})_4 \cdot \text{Na}_2\text{H}_4(\text{PO}_4)_2$ и результатов изучения ломоносовита $\text{Na}_4\text{Ti}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{O},\text{F})_4 \cdot \text{Na}_6(\text{PO}_4)_2$, с которым, согласно рекомендациям Комиссии по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации (КНМНМ МА) 1988 года, беталомоносовит отождествляется, и мурманита $\text{Na}_4\text{Ti}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ — конечного продукта гипергенного изменения ломоносовита, в один «изоморфный» ряд с которым он обычно необоснованно помещается как промежуточная форма подобного изменения. Мы не будем рассматривать здесь другие минералы ломоносовитовой группы: ниобиевые аналоги ломоносовита и мурманита — вуоннемит и эпистолит, и высокофосфорные кальциевые и марганцевые аналоги ломоносовита — квадруфит, соболевит и полифит, хотя они представляют собой крайние члены возможных изоморфных рядов для характерных в беталомоносовите изоморфных примесей и могут образовываться в схожих геологических условиях.

История открытия

В 1890 г. Вильгельмом Рамзаем в Ловозерских тундрах был описан новый водный ниоботитано-силикат — «Минерал № 3» (Ramsay, 1890), найденный затем там же сотрудниками экспедиций А.Е. Ферсмана и описанный ими в 1923 г. как виолофиллит, а после деталь-

ных исследований Н.Н. Гутковой переименованный в мурманит с уточненным составом: $\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_4\text{O}_{18} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Гуткова, 1930; Минералы..., 1937). Безводный аналог мурманита — ломоносовит — открыт в том же массиве в 1936 г. В.И. Герасимовским (Герасимовский, 1950) и затем детально изучался рядом авторов (Еськова, 1959; Власов и др., 1959; Семенов и др., 1961). В отличие от мурманита, он содержал фосфор и не содержал воду: $\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_4(\text{O},\text{F})_{18} \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4$. В Хибинах ломоносовит впервые был установлен в 1953 г. М.Д. Дорфманом (Дорфман, 1962) в районе апатитовых месторождений.

Обсуждаемый в данной статье беталомоносовит впервые найден и описан как «Минерал № 2» тоже в Ловозере в 1938 г. В.И. Герасимовским, но детальное его исследование начато лишь в 60-е годы (Герасимовский, Казакова, 1962), когда аналогичная находка более представительного материала в том же районе была сделана Е.И. Семеновым (Семенов и др., 1961). В Хибинах беталомоносовит был установлен в 1958 г. на месторождении Расвумчорр (Соколова, 1961; Соколова и др., 1971). В отличие от предыдущих минералов, его химические анализы содержали и фосфор, и значительное количество воды, и беталомоносовит¹ описывался формулами: $\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_4(\text{O},\text{F})_{18} \cdot (\text{Na},\text{H})_6(\text{PO}_4)_2$, $\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_4(\text{O},\text{F})_{18} \cdot \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{NaH}_2\text{PO}_4$ или $\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_4(\text{O},\text{F})_{18} \cdot \text{Na}_3[\text{PO}_4(\text{OH})\text{PO}_2(\text{OH})_2]$. К настоящему времени он достаточно хорошо охарактеризован химически и структурно, а также геологически, с точки

¹ — Многие исследователи считают, что название это — неудачное, так как беталомоносовит не является структурной модификацией минерала, то есть β-формой (β-ломоносовитом), в противном случае пришлось бы вводить и противопоставлять ему термин α-ломоносовит.

зрения выяснения его природы, распространенности в конкретных типах щелочных пород в массивах агапитовых нефелиновых сиенитов и условий образования, чтобы рассмотреть его в качестве самостоятельного минерала. Тем не менее, ранее он, по-видимому, ошибочно включен КНМНМ ММА в список дискредитированных минералов (Nickel, Mandarino, 1988), что мешало дальнейшему детальному его изучению. Это заставило авторов статьи провести новые исследования химического состава и кристаллической структуры беталомоносавита, а также генетических взаимоотношений его с ломоносавитом и мурманитом с целью получения дополнительных аргументов для восстановления данного термина в законных правах.

Геологическое положение и условия образования мурманита, ломоносавита и беталомоносавита

Мурманит. Мурманит — широко распространенный в Ловозерских тундрах акцессорный минерал ряда высокощелочных лейкократовых пород и залегающих в них пегматитов. Он был установлен на горах Пункаруайв, Суолуайв, Нинчурт, Маннепахк, в цирках Раслака, Сенгисчорра, Ангвундасчорра и в долинах рек Чинглусуай, Мотчисуай и Муруай (Минералы..., 1937). Согласно И.В. Буссен и А.С. Сахарову (Буссен, Сахаров, 1972) со ссылками на работы Н.Н. Гутковой (1930) и Е.М. Еськовой (1959), он является постоянной составной частью ювитов, фойяитов и уртитов дифференцированного комплекса луавритов-фойяитов-уртитов (III комплекс), образуя линзовидные скопления в горизонтах I-1 и II-2, распространен в лейкократовых разновидностях луавритового комплекса (IV), где образуются еще и во вкрапленниках в приконтактовых луаврит-порфирах (тингуаитах), и постоянно присутствует в порфиридных мурманитовых луавритах (V комплекс). Во всех этих породах мурманит наблюдается совместно с ломоносавитом в типичной ассоциации с агапитовыми минералами: К, Na полевым шпатом, нефелином, содалитом, эгирином, лампрофиллитом и эвдиалитом. Пегматиты с мурманитом и ломоносавитом наблюдались также в порфиридных и пойкилитовых нефелин-содалитовых сиенитах и тавитах (II комплекс) (Минералы..., 1937).

В отличие от Ловозера, в Хибинах мурманит был встречен лишь на поверхности в незначительных количествах и в сильно разрушенном виде (Гуткова, 1930; Куплетский, 1930; 1932; Минералы..., 1937; Дорфман, 1962;

Тихоненков, 1963). Неразрушенный мурманит установлен в горных выработках на апатитовых месторождениях Расвумчорр, Кукисвумчорр и Юкспор в пегматитах, залегающих в массивных грубозернистых урритах и рисчорритах, вмещающих рудную толщу, а также в мельтейгитах верхней контактовой зоны, где он отчетливо замещает пластинки ломоносавита (Соколова, 1965; Соколова и др., 1973). Наиболее свежий розовато-белый тонкочешуйчатый мурманит с перламутровым блеском, который можно было бы интерпретировать как самостоятельно выкристаллизовавшееся новообразование, был найден в виде тонкого (до 1 мм мощности) прожилка в массивном уртите месторождения Расвумчорр (Минералогия..., 1978).

В схожей ситуации мурманит (совместно с ломоносавитом) установлены в агапитовых породах массива Илимаусак в Южной Гренландии (Karup-Møller, 1983; 1986).

Ломоносавит. Геологическое положение ломоносавита в Ловозерском массиве детально изучалось Е.М. Еськовой (1959) с учетом данных В.И. Герасимовского (1950) и И.Д. Борнеман-Старынкевич (1946). Установлено, что ломоносавит и мурманит, в целом, распространены в одних и тех же геологических образованиях: в лейкократовых разновидностях пород дифференцированного комплекса (III), причем в фойяитах больше, чем в луавритах и урритах, в лейкократовых луавритах луавритового комплекса (IV) и содалитовых разновидностях пойкилитовых нефелин-содалитовых сиенитов (II), а также в залегающих в этих породах пегматитах. При этом неизменный ломоносавит наблюдался в скважинах ниже глубины 250–300 м, тогда как выше, на глубинах 100–200 м от дневной поверхности, он сменялся соответственно желтой, а затем фиолетово-розовой разновидностями, а на дневной поверхности — обычным розовым мурманитом. Повсеместно наблюдались реликты измененного ломоносавита в мурманите, сохраняющие морфологическую и оптическую ориентировки. То есть прямыми наблюдениями в природе доказано, что мурманит является вторичным образованием по ломоносавиту.

Опыты по выщелачиванию натрия и фтора из ломоносавита в горячей и холодной дистиллированной воде, проведенные В.И. Герасимовским и И.Д. Борнеман-Старынкевич (Борнеман-Старынкевич, 1946), а затем детализированные Н.И. Забавниковой с применением методов химического, рентгеновского и термического анализов (Забавникова, 1967; Соколова и др., 1973), эксперимен-

тально подтвердили возможность образования мурманита таким способом. Установлено, что розово-сиреневая окраска мурманита с характерными полосами поглощения при 12650, 18850 и 20600 см^{-1} обусловлена влиянием Mn^{3+} (Платонов, 1976), что также согласуется с представлениями об окислительной обстановке среды формирования мурманита.

Благодаря продолженным в данном направлении исследованиям А.П. Хомякова (Хомяков, 1990), стало ясно, что кроме пары ломоносцит — мурманит существует целая плеяда первичных минералов, которые при резком изменении щелочности-основности среды минералообразования вследствие выщелачивания натрия из их структуры и гидратации превращаются во вторичные формы, как правило, распространенные вблизи поверхности: вуоннемит $\text{Na}_{11}\text{TiNb}_2\text{Si}_4\text{P}_2\text{O}_{25}\text{F} \rightarrow$ эпистолит $\text{Na}_5\text{TiNb}_2\text{Si}_4\text{O}_{17}\text{F} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, паракелдышит $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7 \rightarrow$ келдышит $\text{Na}_3\text{HZr}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$, цирсиналит $\text{Na}_6\text{CaZrSi}_6\text{O}_{18} \rightarrow$ ловозерит $\text{Na}_3\text{CaZrSi}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3$, казаковит $\text{Na}_6\text{MnTiSi}_6\text{O}_{18} \rightarrow$ тисиналит $\text{Na}_3\text{MnTiSi}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3$, рассматриваемые как самостоятельные минеральные виды или разновидности с приставкой «гидро»: например, дельхайелит $\text{K}_3\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_7\text{AlO}_{19}(\text{F},\text{Cl})_2 \rightarrow$ гидродельхайелит $\text{KCaSi}_7\text{AlO}_{17}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и т.п.

Характерно, что парагенезис ломоносцита в принципе тот же самый, что и мурманита: микроклин, нефелин, арфведсонит, содалит. Ломоносцит наблюдается в виде включений в альбите, содалите, канкрините, уссингите и натролите, но только во включениях в натролите он превращен в мурманит. Это не противоречит представлениям о псевдоморфной природе мурманита, и ясно, что для его формирования необходима вода — атмосферная или гидротермальная низкотемпературная. «Поисковым» минералом для нахождения ломоносцита является виллиомит.

В Хибинах ломоносцит найден несколько в иной геологической обстановке, чем в Ловозере (Дорфман, 1962; Дудкин, 1959; Дудкин и др., 1964; Соколова и др., 1971; 1973; Минералогия... 1978). Он был установлен в пегматитах, секущих мелкозернистые трахитовидные ийолит-уртит-мельтейгиты, но, главным образом, в пегматитах среди массивных грубозернистых уртитов, в апатит-нефелиновой толще и в рисчорритах на месторождениях Юкспор, Кукисвумчорр и Расвумчорр. Наиболее характерен он для эгирин-диопсид — полевошпатовых (микроклин, адуляровидный ортоклаз) пегматитов в ассоциации с нефелином, лампрофиллитом, пектолитом, дельхайелитом и виллиомитом. В бедных по-

левым шпатов и бесполевошпатовых пегматитах эгирин-диопсид — нефелинового состава он не известен. В пегматитах среди рисчорритов кровли апатитового рудного тела в Апатитовом цирке горы Расвумчорр ломоносцит ассоциирует с микроклином, эгирином, лампрофиллитом, щербаковитом и ловозеритом.

Данные геологические образования вскрыты горными выработками на значительной глубине от дневной поверхности и от глубинных зон линейного выветривания, что способствует сохранности неизмененного ломоносцита. «Мурманитизация» его наблюдается, но в ограниченных масштабах, вдоль секущих пластинок трещинок. Однако пластинки ломоносцита, долго пролежавшие в отвалах или в пегматитах, обнаженных на поверхности при вскрытии их карьером, изменены в большей степени до розовато-фиолетового мурманита. В отличие от Ловозера ломоносцит или развившийся по нему мурманит установлены только в толще мельтейгит-уртитов Центральной дуги Хибинского массива — в окружающих дугу нефелиновых сиенитах (фойяитах, хибинитах) они неизвестны.

Беталомоносцит. По сравнению с ломоносцитом и мурманитом, круг распространения беталомоносцита более ограничен. В Ловозерском массиве он установлен, по-видимому, только в правом борту реки Тульбьюнай в нефелин-содалитовых пойкилитовых сиенитах и залегающих в них пегматитах в ассоциации с микроклином, эгирином, арфведсонитом, содалитом, цеолитами, эвдиалитом, рамзаитом, лампрофиллитом, нептунитом, стенструпином и другими минералами (Семенов и др., 1961; Герасимовский, Казакова, 1962). В Хибинском массиве беталомоносцит найден в Апатитовом цирке месторождения Расвумчорр как характерный минерал маломощных пегматитовых прожилков в рисчорритах кровли апатит-нефелинового рудного тела и в самих вмещающих рисчорритах в ассоциации с микроклином, арфведсонитом, лампрофиллитом, щербаковитом, вадеитом, ловозеритом и гизингеритом (Соколова, 1961; Соколова и др., 1971). Из гизингерита были извлечены достаточно крупные, размером до 5 мм, хорошо образованные его кристаллы, которые были измерены на гониометре Т.А. Яковлевской (Соколова и др., 1971; Минералогия..., 1978).

Соотношения между ломоносцитом, беталомоносцитом и мурманитом, распространенными в качестве акцессорных минералов в самих материнских породах Хибинского массива, детально изучались авторами статьи

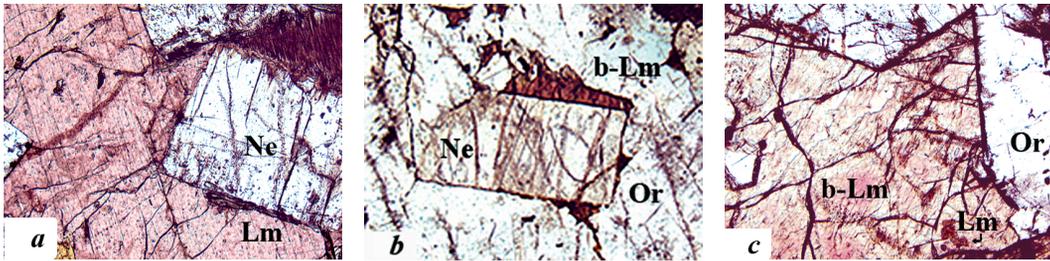


Рис. 1. Морфология выделений акцессорного ломоносовита и беталомоносовита в породах уртит-ювтит-рисчорритового комплекса в Хибинском массиве (фотографии шлифов): а — пойкилитовые зерна ломоносовита (Lm) с идиоморфными вкрапленниками нефелина (Ne) в массивном грубозернистом уртите, николи ||, размер зерна 2 × 3 мм; б — новообразованная беталомоносовита (b-Lm) на вкрапленнике нефелина (Ne), корродированные адуляровидным ортоклазом (Or) в рисчоррите, николи ||, размер зерна 0,4 × 0,8 мм; с — реликты ломоносовита (Lm) в беталомоносовите (b-Lm) в ортоклазе рисчоррита, николи ||, размер зерна 2 × 3 мм.

(Агеева, Боруцкий, 1997; Агеева, 1999; 2002). Было установлено, что акцессорный ломоносовит распространен только в массивных грубозернистых урритах, полевошпатовых урритах, ювитах, пироксеновых рисчорритах и малиньитах, то есть породах Центральной дуги массива, и различается в них по химическому составу и морфологии выделений. В урритах он образует наиболее крупные (5–10 мм) выделения, которые наряду с пироксеном, лампрофиллитом и знигматитом формируют пойкилитовые метакристаллы, включающие в себя идиоморфные зерна нефелина (рис. 1а), и наиболее обогащен натрием. Обращают на себя внимание ровные четкие границы между ломоносовитом и нефелином, что указывает на более-менее одновременное их образование. По мере увеличения в породах содержания калия от урритов к полевошпатовым урритам, ювитам и рисчорритам состав ломоносовита обедняется натрием, вплоть до состава, характерного уже для беталомоносовита, и чаще проявляются формы его разрезания ортоклазом (рис. 1б).

То есть, как было уже показано ранее для пегматитов (Соколова и др., 1971₂), беталомоносовит наиболее характерен для рисчорритов и может образоваться в результате преобразования ломоносовита — первичного минерала массивных грубозернистых урритов — в процессе их рисчорритизации. Еще раз подчеркнем, что в данном процессе при частичном выносе натрия и гидратации фосфор, в отличие от процесса мурманитизации ломоносовита, не выносятся, и соотношение Ti:Si:P остается постоянным и равным 4:4:2. Изменение ломоносовита наблюдается в шлифах и проконтролировано микрозондовыми определениями Na и P. Оно обычно проявляется в периферических бесцветных частях кристаллов, а в центральных зонах со-

храняется реликтовый светло-буро-фиолетовый ломоносовит (рис. 1с).

Отсутствие выноса фосфора указывает на то, что этот процесс принципиально отличается от гипергенного или низкотемпературного гидротермального преобразования ломоносовита в мурманит. Анализ минеральных ассоциаций, в которых встречается беталомоносовит (существенно калиевый адуляроподобный ортоклаз, обогащенный калием нефелин, кальсилит, обогащенный калием эвдиалит, вадеит, бариевый лампрофиллит, щербаквит и др.) показывает, что, скорее всего, его образование происходило на одной из стадий процесса фенитизации мельтейгит-уртитов под воздействием флюидов, отщепленных от нефелин-сиенитовой магмы, то есть K,Si-метасоматоза, действующего на первичные реликтовые породы Центральной дуги массива и вызывающего формирование высоко- и ультракалиевых пород (ювитов, рисчорритов). Отсутствие или низкое содержание калия в самом беталомоносовите объясняется кристаллоструктурным фактором — невозможностью или крайней ограниченностью вхождения крупных катионов калия в его структуру.

Гипотеза метасоматического генезиса рисчорритов (пойкилитовых нефелиновых сиенитов) в Хибинском массиве, выдвинутая и последовательно развивавшаяся рядом авторов (Солодовникова, 1959; Тихоненков, 1963; Руденко, 1964; Титов и др., 1971; Минералогия..., 1978; Зотов, 1989; и др.), в настоящее время представляется нам наиболее вероятной и разработанной, так как обоснована еще и результатами дополнительного детального изучения породообразующих и акцессорных минералов в данных породах (Боруцкий, 1988; Агеева, 2002; Боруцкий, 2010; 2012), хотя некоторые детали этого процесса остаются еще не совсем ясными. Нам представля-

ются чрезвычайно важными два вывода. Во-первых, в ходе этого процесса возникают новообразованные минералы двух типов: 1) псевдоморфозы замещения, сохраняющие реликты первичных минералов субстрата, в условиях, когда метасоматический процесс не достигает еще равновесия, и 2) продукты их перекристаллизации — метакристаллы, образующиеся в равновесных условиях. И во-вторых, процесс преобразования исходных пород Центральной дуги массива: уртиты → полевошпатовые уртиты → ювиты → рисчорриты, начинающийся как фенитизация (магматическое замещение), по мере снижения температуры и щелочности-основности флюидов эволюционирует в сторону увеличения роли более низкотемпературных, подкисленных водных растворов — при этом Na-минералы замещаются Na, K-ми, затем калиевыми, а потом вновь натриевыми, и наблюдается их гидратация.

Возвращаясь к беталомоносовиту, мы констатируем, что, кроме псевдоморфоз его по ломоносовиту, возникших в более высокотемпературных условиях, чем мурманит, при воздействии растворов, обогащенных калием, в ювитах, рисчорритах и особенно в пегматитах, секущих эти породы, широко распространены его новообразованные метакристаллы, более совершенные, нарастающие на включения нефелина в адуляр-ортоклазовых пойкилокристаллах в ассоциации с калиевыми титано- и цирконосиликатами: астропиллитом, вадеитом, дельхайелитом, юкспоритом, фенакитом и другими минералами (рис. 2). Как отмечалось выше, в пегматитах кристаллизуются даже совершенные его кристаллы. В отличие от псевдоморфного беталомоносавита, окраска кристаллов становится бесцветной, а угол оптических осей уменьшается от 45–55° до 27–36° (Соколова и др., 1971₂; Агеева, 1999). По нашему мнению, все это несомненно указывает на достижение физико-химического равновесия на поздних стадиях процесса рисчорритизации, на наличие самостоятельного поля стабильности беталомоносавита, отличающегося от поля стабильности ломоносавита, что является обоснованием для выделения его в качестве минерального вида или равной ему по значению разновидности.

Вариации химического состава и типохимизм

Теоретические составы (мас.%) мурманита $\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Na_2O — 16.40, TiO_2 — 42.28, SiO_2 — 31.79, H_2O — 9.53, ломоносавита



Рис. 2. Беталомоносавит из арфвегсонит-ортоклазовой пегматитовой жилы, секущей рисчорриты в Апатитовом цирке горы Расвумчорр. Обр. из коллекции М.Н. Соколовой (№ 569). Размер зерна 3 × 5 мм.

$\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}\cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4$: Na_2O — 30.63, TiO_2 — 31.59, SiO_2 — 23.75, P_2O_5 — 14.03, беталомоносавита с составами $\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}\cdot \text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot \text{NaH}_2\text{PO}_4$: Na_2O — 22.93, TiO_2 — 33.79, SiO_2 — 25.41, P_2O_5 — 15.01, H_2O — 2.86, или $\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}\cdot 2\text{NaH}_2\text{PO}_4$: Na_2O — 20.02, TiO_2 — 34.64, SiO_2 — 26.05, P_2O_5 — 15.38, H_2O — 3.91 (без учета микропримесей). Сопоставление показывает, что в ломоносавите и беталомоносавите содержание Si, Ti, P одинаковое, так же, как и кислорода (O = 26 а.ф.), а содержание Na уменьшается от ломоносавита к беталомоносавиту в соответствии с повышением содержания водородных атомов от 10 Na при 0 H до 7 Na при 3 H а.ф. (первая стадия изменения) и до 6 Na при 4 H а.ф. (вторая стадия). В мурманите при том же содержании Si и Ti, фосфор отсутствует, водорода — 8 H, а O = 22 а.ф. В качестве второстепенных примесей в данных минералах присутствуют: Nb, Ta, Zr, Fe, Mn, Mg, Ca, K и F.

Первые исследователи минералов группы ломоносавита полагали, что и ломоносавит, и мурманит являются продуктами магматической кристаллизации, и между ними существует непрерывный изоморфный ряд, хотя установленный Е.И. Семеновым (Семенов и др., 1961) мурманит с содержанием P_2O_5 5.0 мас.% был выделен им под названием бетамурманита. После выяснения псевдоморфной природы мурманита, присутствие в нем фосфора стали объяснять сохранением реликтов ломоносавита. Беталомоносавит в эти представления не вписывается, и вариации Na и воды в его составе определяются, очевидно, составом минералообразующей или минералосохраняющей среды.

Нами с помощью микрозонда был детально изучен химический состав аксессуарных

Таблица 1. Химический состав (мас.%) акцессорных ломоносита и бетаомоносита в породах комплекса ургитов-ювитов-рисчорритов (образцы из керн скважин, пробуренных в районе апатитового месторождения Расвумчорр, Хибинь), по данным авторов

№ ан.	Ломоносит																					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
№ обр.	80/ 2ц	502/ 1456	319/ 1456	275/ 1456	136/ 2ц	477/ 1456	136/ 2ц	502/ 1456	61/ 2ц	309/ 1456	142/ 1456	448/ 1456	80/ 2ц	306/ 1456	318/ 1456	306/ 1456	275/ 1456	76/ 1456	502/ 1456	101/ 1494	87/ 1494	50/ 2ц
SiO ₂	23.57	21.92	23.08	23.79	23.02	23.96	23.55	23.91	23.45	23.68	22.82	23.27	23.38	24.75	23.32	23.94	23.79	24.06	24.79	23.96	24.73	23.96
TiO ₂	27.36	28.92	22.55	25.84	29.87	23.42	30.18	26.32	27.10	27.21	26.60	24.97	24.27	26.94	27.84	25.02	25.85	27.77	25.32	20.73	25.80	28.90
P ₂ O ₅	13.05	14.25	12.94	14.23	13.80	13.88	12.98	14.46	13.66	14.39	13.70	14.34	14.23	14.80	13.81	14.48	13.95	14.20	14.80	15.15	13.08	16.04
Nb ₂ O ₅	0.95	1.89	3.76	1.85	0.54	5.18	0.00	1.92	0.00	0.56	0.76	0.76	1.10	0.97	0.76	3.15	0.00	0.63	0.93	9.00	0.70	0.30
Al ₂ O ₃	0.00	0.08	—	0.09	0.06	0.00	0.39	0.08	1.71	0.00	0.06	—	0.00	0.00	0.00	0.28	0.00	0.00	0.06	0.02	0.00	0.06
Fe ₂ O ₃	4.07	2.50	1.86	1.97	1.91	3.34	2.41	2.55	3.32	2.79	3.24	2.79	4.44	3.09	3.04	3.64	2.86	2.56	2.63	2.47	2.86	2.13
MnO	0.62	0.57	0.41	0.23	0.22	0.70	0.22	0.57	0.40	0.39	0.28	0.26	0.67	0.50	0.21	0.68	0.00	0.49	0.46	2.20	0.92	0.93
MgO	—	0.38	0.25	0.38	0.07	0.58	0.15	0.38	0.00	0.27	0.30	0.08	0.00	0.36	0.13	0.66	0.95	0.18	0.83	0.46	0.38	0.43
CaO	3.07	1.93	1.75	1.55	1.32	2.95	1.58	1.94	3.35	2.49	2.66	2.10	3.65	2.49	2.24	3.15	2.90	2.18	2.43	1.69	2.13	2.01
Na ₂ O	30.28	28.13	28.98	29.86	28.09	28.50	28.36	27.94	29.60	27.43	27.10	26.69	26.78	28.25	26.47	27.51	26.96	26.99	27.49	26.31	26.30	24.80
K ₂ O	0.00	0.08	0.01	0.00	0.01	0.04	0.25	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.12	0.00	0.02	0.01	0.07
Σ	102.97	100.65	95.59	99.80	98.91	102.55	100.00	100.07	102.54	99.21	98.07	95.26	98.52	102.16	97.82	102.52	97.27	99.18	99.74	102.01	96.90	99.85
Количество атомов в формуле в расчете на Si + Al = 4 а.ф.																						
Si	4.00	3.98	4.00	3.98	3.99	4.00	3.92	3.98	3.68	4.00	3.88	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	3.95	4.00	3.99	3.99	4.00	3.99
Al	0.00	0.02	0.00	0.02	0.01	0.00	0.08	0.02	0.32	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	—	0.01	0.00	—
Ti	3.49	3.95	2.94	3.25	3.89	2.94	3.78	3.30	3.20	3.46	3.40	3.23	3.12	3.27	3.59	3.10	3.27	3.47	3.06	2.60	3.14	3.62
Nb	0.07	0.16	0.29	0.14	0.04	0.39	0.00	0.14	0.00	0.04	0.06	0.06	0.09	0.07	0.06	0.23	0.00	0.05	0.07	0.68	0.05	0.03
Fe	0.52	0.34	0.24	0.25	0.25	0.42	0.30	0.32	0.39	0.35	0.41	0.36	0.57	0.38	0.39	0.45	0.36	0.32	0.32	0.31	0.35	0.27
Σ(Ti+Nb+Fe)	4.08	4.45	3.52	3.65	4.18	3.75	4.08	3.77	3.59	3.85	3.87	3.75	3.78	3.72	4.10	3.79	3.63	3.84	3.45	3.59	3.54	3.92
Mn	0.09	0.09	0.06	0.03	0.03	0.10	0.03	0.08	0.05	0.06	0.04	0.04	0.10	0.07	0.03	0.09	0.00	0.07	0.06	0.31	0.13	0.13
Mg	0.00	0.10	0.06	0.09	0.02	0.14	0.04	0.09	0.00	0.07	0.08	0.02	0.00	0.09	0.03	0.16	0.24	0.04	0.20	0.11	0.09	0.11
P	1.87	2.19	1.90	2.02	2.02	1.96	1.83	2.04	1.81	2.06	1.97	2.07	2.06	2.02	2.00	2.02	1.99	2.00	2.02	2.14	1.79	2.26
Na	9.96	9.91	9.74	9.69	9.43	9.23	9.16	9.03	9.01	8.98	8.93	8.90	8.88	8.85	8.80	8.79	8.79	8.70	8.58	8.51	8.25	8.00
Ca	0.56	0.38	0.32	0.28	0.24	0.53	0.29	0.35	0.54	0.45	0.48	0.39	0.67	0.42	0.41	0.56	0.52	0.39	0.42	0.29	0.36	0.37
K	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01
Σ(Na+Ca+K)	10.52	10.30	10.07	9.97	9.67	9.76	9.51	9.37	9.55	9.43	9.42	9.29	9.55	9.28	9.21	9.35	9.31	9.12	8.99	8.80	8.61	8.38
O	26.26	21.43	25.08	25.51	26.33	25.78	25.36	25.56	24.50	25.76	25.51	25.17	25.68	25.18	25.87	25.70	25.20	25.40	24.78	25.54	24.12	25.97

Таблица 1. Продолжение.

№ ан.	Ломоносовит					Беталоносоцит																		
	23	24	25	26	27*	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	
№ обр.	58/ 2ц	279/ 1456	136/ 2ц	123/ 1ц	69/ 2ц	142/ 1456	87/ 1ц	142/ 1ц	307/ 4ц	123/ 1ц	136/ 2ц	142/ 1456	50/ 2ц	502/ 1456	50/ 2ц	61/ 2ц	50/ 2ц	Перм 43/ 1ц	17/ 1ц	42	43	44	45	
SiO ₂	26.34	24.28	26.88	25.00	25.81	24.43	25.22	25.72	24.90	23.44	25.49	25.00	24.26	25.13	24.23	25.21	26.57	25.35	24.86	26.52	25.41	25.05	24.86	
TiO ₂	27.26	26.04	28.29	25.20	28.52	25.24	26.30	25.72	27.66	27.60	28.61	24.60	27.50	27.26	28.20	27.32	26.64	15.05	27.50	29.22	20.03	29.60	26.60	
P ₂ O ₅	14.55	13.29	14.30	14.41	11.59	13.38	13.56	14.20	11.69	13.29	11.91	14.11	16.50	14.57	16.38	12.34	15.12	13.95	14.36	13.43	15.28	16.95	14.02	
Nb ₂ O ₅	0.76	3.62	1.12	1.43	0.79	3.82	0.73	3.43	1.07	0.41	1.26	2.10	0.50	0.92	0.60	0.78	1.04	15.26	2.07	0.94	12.69	0.34	0.77	
Al ₂ O ₃	0.09	0.77	0.00	0.04	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00	0.11	0.06	0.23	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.11	
Fe ₂ O ₃	3.02	2.70	2.77	5.09	2.95	3.16	2.74	3.19	3.22	4.33	3.50	3.84	2.59	2.64	2.27	3.69	2.74	3.11	2.87	2.82	2.30	1.81	1.70	
MnO	0.46	0.36	0.40	0.58	0.27	3.16	0.97	0.12	0.46	0.32	0.33	0.18	1.37	0.46	0.88	0.48	0.94	2.32	0.48	0.46	2.12	0.90	0.49	
MgO	0.23	0.40	0.08	0.22	0.26	0.33	0.33	0.58	0.25	0.00	0.22	0.58	0.48	0.78	0.40	0.46	0.73	—	0.13	0.35	0.58	0.38	5.65	
CaO	2.38	2.59	1.79	3.15	2.36	3.04	2.34	3.25	2.56	3.18	2.52	3.33	2.60	2.42	2.25	3.04	2.59	1.15	2.11	2.88	2.25	2.00	3.05	
Na ₂ O	27.26	25.94	26.88	24.20	24.40	21.80	22.2	22.28	21.54	19.90	21.34	20.68	19.20	19.06	18.40	17.63	17.82	16.98	16.20	17.17	15.38	14.90	13.57	
K ₂ O	0.07	0.05	0.01	0.06	0.03	0.04	0.06	0.04	0.03	0.13	0.03	0.05	0.06	0.02	0.07	0.04	0.17	0.86	0.02	0.37	1.85	0.11	0.02	
Σ	102.42	100.04	102.52	99.42	96.97	95.48	94.43	98.53	93.37	92.71	95.21	94.47	95.18	93.32	93.95	91.00	94.36	94.03	90.65	94.16	97.92	92.15	90.84	
Количество атомов в формуле в расчете на Si + Al = 4 а.ф.																								
Si	3.98	3.86	4.00	3.99	4.00	3.98	4.00	4.00	3.97	4.00	4.00	4.00	3.98	3.99	3.96	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	3.98	3.98	
Al	0.02	0.14	0.00	0.01	0.00	0.02	—	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.02	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00	—	—	0.00	0.02	0.02	
Ti	3.10	3.11	3.17	3.03	3.32	3.09	3.14	3.01	3.34	3.52	3.37	2.96	3.39	3.25	3.46	3.26	3.02	1.79	3.33	3.31	2.37	3.54	3.20	
Nb	0.05	0.26	0.08	0.10	0.06	0.28	0.05	0.24	0.08	0.03	0.09	0.15	0.04	0.07	0.04	0.06	0.07	1.09	0.15	0.06	0.90	0.02	0.06	
Fe	0.34	0.32	0.31	0.61	0.34	0.39	0.33	0.37	0.39	0.55	0.41	0.46	0.32	0.32	0.28	0.44	0.31	0.37	0.35	0.32	0.27	0.22	0.20	
Σ(Ti+Nb+Fe)	3.40	3.70	3.56	3.74	3.66	3.76	3.52	3.62	3.81	4.10	3.87	3.58	3.75	3.64	3.78	3.80	3.40	3.24	3.83	3.69	3.54	3.78	3.46	
Mn	0.06	0.05	0.05	0.08	0.04	0.02	0.13	0.02	0.06	0.05	0.04	0.02	0.19	0.06	0.12	0.06	0.12	0.31	0.07	0.06	0.28	0.01	0.07	
Mg	0.05	0.09	0.02	0.05	0.06	0.08	0.08	0.13	0.06	0.00	0.05	0.14	0.12	0.18	0.10	0.11	0.16	0.00	0.03	0.08	0.14	0.09	1.35	
P	1.86	1.79	1.80	1.95	1.52	1.84	1.82	1.87	1.59	1.91	1.58	1.91	2.29	1.96	2.26	1.66	1.93	1.86	1.96	1.71	2.04	2.28	1.90	
Na	7.99	7.99	7.76	7.49	7.33	6.88	6.83	6.72	6.71	6.54	6.49	6.42	6.11	5.87	5.82	5.42	5.20	5.19	5.05	5.02	4.69	4.59	4.21	
Ca	0.39	0.44	0.33	0.57	0.40	0.53	0.40	0.56	0.36	0.58	0.42	0.57	0.46	0.43	0.40	0.52	0.42	0.19	0.36	0.47	0.38	0.32	0.52	
K	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.17	0.00	0.07	0.37	0.02	
Σ[Na+Ca+K]	8.39	8.44	8.09	8.07	7.74	7.42	7.24	7.28	7.07	7.15	6.92	7.00	6.58	6.30	6.23	5.95	5.65	5.56	5.41	5.56	5.44	4.93	4.77	
O	24.00	24.33	23.72	24.21	23.07	24.14	23.47	23.72	23.36	24.61	23.32	23.72	24.90	23.63	24.48	22.87	22.81	22.69	23.26	22.71	23.83	23.89	23.63	

Примечание: Микрорентгеновые анализы. Аналитики: ан. 9, 11, 20, 27, 31, 33, 38 — В.В. Хангулов (ИГЕМ), Сатбаев SX-50; ан. 1, 35, 37, 39, 40, 44 — Н.В. Трубкин (ИГЕМ), JSM-5300, Link ISIS; остальные анализы — О.А. Агеева, Сатбаев MS-46. Вмещающие породы: погрудный массивный грубозернистый уртит (содовый горизонт) — ан. 20; полевошпатовые уртиты: с участками неизменного уррита — ан. 9, 27, 38; с содовыми горизонтами — ан. 9, 27, 38; с участками ювита — ан. 6; ювиты: с участками уррита — ан. 4, 14-17, 24; с участками рихоррита — ан. 10, 12; рихорриты: ан. 3, 5, 7, 13, 21, 22, 25, 28-30, 32-35, 37, 39, 41, 44-45; они же с содовым горизонтом — ан. 1, 26; малиньиты: ан. 2, 8, 19, 36; они же с участками рихоррита — ан. 31; пеллиты в рихорритах и малиньитах: ан. 11, 40, 42-43. Проверк означает отсутствие данных. В обозначениях образцов — в числителе глубина взятия в метрах, в знаменателе — номер скважины.

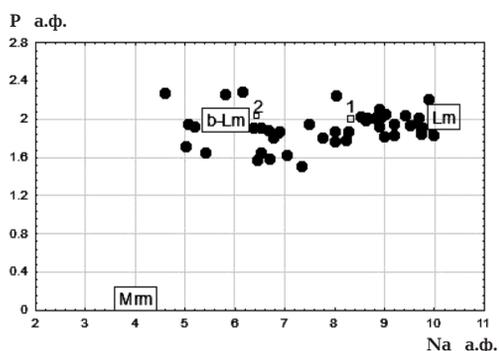


Рис. 3. Соотношение Na и P (в а.ф.) в акцессорных минералах группы ломоносавита в уртит-ювит-рискорритовом комплексе в Хибинском массиве (Lm — ломоносавит, b-Lm — беталомоносавит, Mm — мурманит). Центральная (1) и периферическая (2) части одного и того же зерна (обр. 87/1ц) в рискоррите.

ломоносавитов и беталомоносавитов из пород комплекса массивных грубозернистых и полевошпатовых уртитов — ювитов — пироксеновых рискорритов, отобранных из керн скважин 1ц, 2ц, 4ц, 1456 и 1494, пробуренных в пределах апатитового месторождения Расвумчорр в Хибинах (Агеева, 1999; 2002), а также новообразованного беталомоносавита из пегматитовой жилы в рискоррите из Апатитового цирка горы Расвумчорр (материал М.Н. Соколовой), изученного ранее методами «мокрой» химии (Соколова и др., 1971₂). Образец из пегматита используется также для уточнения кристаллической структуры. Результаты химического изучения акцессорных ломоносавитов и беталомоносавитов представлены в таблице 1 в порядке уменьшения содержания натрия (а.ф.). Анализы рассчитаны, исходя из суммы $Si + Al = 4$ а.ф. Исследованные образцы существенно варьируют по содержанию Na_2O (мас.%): в полевошпатовых уртитов — 29.60–17.63 (Na 9.23–5.42 а.ф.; 7.92 а.ф. в среднем), в ювитах — 25.94–9.86 (9.69–7.99 а.ф.; 8.85 а.ф.), в рискорритах — 28.98–13.57 (9.74–4.21 а.ф.; 6.96 а.ф.), то есть наблюдается определенный типохимизм в распределении минералов группы ломоносавита в породах данного комплекса. Но в то же время устанавливается и перекрытие составов в выделенных группах пород, например, из содового горизонта в полевошпатовых уртитов (обр. 61/2ц, ан. 9 и 38), в рискорритах (обр. 50/2ц, ан. 22, 35, 37, 39, 44 и обр. 136/2ц, ан. 5, 7, 25, 33), в малиньитах (обр. 502/1456, ан. 2, 19, 36). Это указывает на различия в интенсивности процессов замещения ломоносавита, на различия в скоростях выноса натрия и гидратации и на то, что равновесие в

ходе преобразований в породах данного комплекса, скорее всего, не было достигнуто. Наиболее стабильный и близкий к ломоносавиту химический состав акцессорных минералов наблюдается в ювитах, тогда как в уртитовых и рискорритах распространены как ломоносавиты (реликтовые), так и беталомоносавиты (новообразованные), то есть образование беталомоносавита соответствует ранней стадии полевошпатизации в породах данного комплекса.

Содержание фосфора в то же время меняется мало P_2O_5 (мас.%): полевошпатовых уртитов — 15.15–11.59 (P 2.14–1.52 а.ф.; 1.66 а.ф. в среднем), в ювитах — 14.80–13.29 (2.07–1.79 а.ф.; 2.00), в рискорритах — 16.95–11.91 (2.29–1.58 а.ф.; 1.96). Допуская наличие определенных погрешностей в определении натрия (выгорающего под зондом) и фосфора (определению которого мешает ниобий), приходится констатировать, что в данном случае мы имеем дело не с гипергенной мурманитизацией, а с иным процессом. На рисунке 3 можно видеть, что ломоносавиты и беталомоносавиты образуют две отдельные совокупности точек около реперов, соответствующих их теоретическим составам, но не имеют тренда к реперу состава мурманита. В то же время отдельные части одного того же зерна могут соответствовать как ломоносавиту, так и беталомоносавиту, как например, в образце 87/1ц из рискорритов выделенные на рисунке 3 точки 1 и 2 (табл. 1 ан. 21 и 29).

Обращает на себя внимание повышенное содержание Nb_2O_5 (мас.%) в некоторых образцах как ломоносавита (3.76 — ан. 3; 5.18 — ан. 6; 9.00 — ан. 20), так и беталомоносавита (3.82 — ан. 28) при пониженном содержании TiO_2 . Интересно, что при высоком изоморфном замещении титана ниобием в данной структуре часть натрия может замещаться на калий. Так, например, некоторые беталомоносавиты из пегматита горы Юкспор представляют собой калиево-ниобиевые разновидности (Nb_2O_5 12.69%, Nb 0.90 а.ф. и K_2O 1.85%, K 0.37 а.ф. — ан. 50; Nb_2O_5 15.26%, Nb 1.09 а.ф. и K_2O 0.86%, K 0.17 а.ф. — ан. 40).

Наиболее детально нами исследовался образец беталомоносавита из сборов М.Н. Соколовой в арфведсонит-полевошпатовой пегматитовой жиле в Апатитовом цирке Расвумчорра (обр. № 569). Микроскопический химический его анализ приведен в таблице 2 (ан. 6) вместе с несколькими опубликованными ранее (Соколова и др., 1971₂), полученными классическим («мокрым») методом. Поскольку эти анализы (ан. 1–5) в оригинале были рассчитаны при сумме катионов, рав-

ной 16, они были пересчитаны нами при $Si + Al = 4$ а.ф.

Как видно из таблицы 2, химический состав этого беталомоносцита более-менее постоянный: сумма щелочных компонентов — около 6 а.ф., титана с изоморфными примесями — около 4, $Si = 4$, фосфора — около 2, но содержание кислорода варьирует в пределах 24–26, а водорода — 1–2 а.ф. (исключая голотипный образец из Ловозера). В целом это подтверждает соответствие хибинского беталомоносцита химической формуле: $Na_4Ti_4Si_4O_{18} \cdot 2NaH_2PO_4$.

Кристаллические структуры ломоносцита и беталомоносцита: общие черты и отличия

Кристаллическая структура ломоносцита расшифрована Р.К. Расцветаевой с соавторами (Расцветаева и др., 1971), а затем уточнена Н.В. Беловым с сотрудниками (Белов и др., 1977). Она детально обсуждалась в связи с ра-

нее определенной А.Д. Халиловым с соавторами (Халилов и др., 1965₁; 1965₂; Халилов, 1989) и Р.К. Расцветаевой и В.И. Андриановым (Расцветаева, Андрианов, 1986) структурой мурманита, общими проблемами кристаллохимии и структурной топологии, а также особенностями генезиса мурманита (Белов, Органова, 1962; Белов, 1965; Халилов, Макаров, 1966). Кристаллическая структура беталомоносцита расшифрована и уточнена А.Д. Халиловым на ловозерском материале (Халилов, Макаров, 1966; Халилов, 1990) и Р.К. Расцветаевой на образце из Хибин (Расцветаева и др., 1975) и из Ловозера (Расцветаева, 1986; 1988; 1989).

Поскольку данные о рассматриваемых структурах были получены достаточно давно, и к настоящему времени открыт ряд новых представителей минералов ломоносцитовой группы, необходимо было их уточнение на современном методическом уровне, с ревизией кристаллохимических особенностей. Для структур ломоносцита и мурманита эта

Таблица 2. Химический состав (мас.%) беталомоносцита из пегматитов в различной геологической обстановке

№ ан.	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	25.18	25.51	25.05	26.07	25.22	25.27
TiO ₂	25.01	28.80	28.58	28.77	27.64	30.43
ZrO ₂	1.89	1.00	0.52	0.71	0.54	—
P ₂ O ₅	16.12	15.12	14.31	14.55	14.86	14.49
Nb ₂ O ₅		1.10	1.70	1.16	1.17	1.01
Ta ₂ O ₅	}4.78	—	0.037	0.02	0.012	—
Al ₂ O ₃	0.69	0.30	0.21	0.30	0.12	0.01
Fe ₂ O ₃	2.38	3.27	3.37	2.75	3.87	3.04
FeO	He обн.	—	0.28	—	0.16	—
MnO	1.40	0.37	0.03	0.35	0.78	0.48
MgO	0.22	0.20	0.34	0.35	0.22	0.33
CaO	0.62	2.01	2.88	2.68	3.04	3.19
Na ₂ O	17.13	18.28	17.68	17.63	16.19	19.90
K ₂ O	0.88	0.34	0.45	0.40	0.35	0.32
H ₂ O ⁺		3.90	3.83	3.80	4.95	—
H ₂ O ⁻	}4.60	He обн.	He обн.	0.70	He обн.	—
F	—	0.59	0.50	0.43	0.64	0.53
-O = F ₂	—	-0.25	-0.21	-0.19	-0.27	-0.22
Сумма	100.90	100.54	99.55	100.49	99.67	92.48

Эмпирические формулы, пересчитанные на $Si + Al = 4$ а.ф.

1. $(Na_{5.11}K_{0.17}Ca_{0.10})_{\Sigma=5.38}(Ti_{2.89}Nb_{0.33}Zr_{0.14}Fe_{0.28}Mn_{0.18}Mg_{0.03})_{\Sigma=3.87}(Si_{3.88}Al_{0.12})_{\Sigma=4}P_{2.10}O_{25.84}H_{4.72}$
2. $(Na_{5.48}K_{0.07}Ca_{0.33})_{\Sigma=5.88}(Ti_{3.33}Nb_{0.08}Zr_{0.08}Fe_{0.38}Mn_{0.05}Mg_{0.03})_{\Sigma=3.96}(Si_{3.95}Al_{0.05})_{\Sigma=4}P_{1.98}O_{24.74}H_{2.01}F_{0.29}$
3. $(Na_{5.42}K_{0.09}Ca_{0.49})_{\Sigma=6.00}(Ti_{3.40}Nb_{0.12}Zr_{0.04}Fe_{0.45}Mn_{0.00}Mg_{0.07})_{\Sigma=4.06}(Si_{3.96}Al_{0.04})_{\Sigma=4}P_{1.92}O_{24.83}H_{1.83}F_{0.25}$
4. $(Na_{5.17}K_{0.08}Ca_{0.45})_{\Sigma=5.70}(Ti_{3.28}Nb_{0.06}Zr_{0.05}Fe_{0.31}Mn_{0.05}Mg_{0.08})_{\Sigma=3.85}(Si_{3.95}Al_{0.05})_{\Sigma=4}P_{1.86}O_{23.59}H_{1.19}F_{0.21}$
5. $(Na_{4.95}K_{0.07}Ca_{0.51})_{\Sigma=5.53}(Ti_{3.28}Nb_{0.06}Zr_{0.04}Fe_{0.48}Mn_{0.10}Mg_{0.03})_{\Sigma=4.03}(Si_{3.98}Al_{0.02})_{\Sigma=4}P_{1.98}O_{24.31}H_{1.24}F_{0.32}$
6. $(Na_{4.26}K_{0.06}Ca_{0.54})_{\Sigma=4.86}(Ti_{3.62}Nb_{0.07}Fe_{0.26}Mn_{0.06}Mg_{0.08})_{\Sigma=4.19}(Si_{4.00}Al_{0.00})_{\Sigma=4}P_{1.94}O_{23.77}F_{0.27}$

Примечания: 1 — Ловозерский массив, р. Тульньонуй, из пегматита в нефелин-содалитовых пойкилитовых сиенитах, анализ М.Е. Казакова (Герасимовский, Казакова, 1962); 2–6 — Хибинский массив, Апатитовый цирк месторождения Расвумчорр: 2 — из рисчоррита, 3–5 — из арфведсонит-полевошпатовых пегматитовых жил, секущих рисчорриты, анализ Н.И. Заванникова (Соколова и др., 1971₂); 6 — то же, обр. № 569 из сборов М.Н. Соколовой, оригинал структурного уточнения в нашей работе, микрозондовый анализ.

В сумму ан. 3 входит 0.024% SrO; в сумму ан. 5 входит 0.018 Li₂O, 0.013 Rb₂O, 0.0007 Cs₂O, 0.007% SrO, анализ Г.Е. Каленчук; в ан. 6 вода не определялась.

работа выполнена Ф. Камара с соавторами (Cámara *et al.*, 2008), но структура беталомоносовита, попавшего в список дискредитированных минералов, не уточнялась. Она была уточнена нами (Якубович и др., в печати) и в данном разделе детально сопоставляется со структурой ломоносовита.

К сожалению, структурно уточненный Ф. Камара с соавторами образец не может быть расценен как классический типовой материал ломоносовита, так как отобран из мелкоизмельченной фракции ловозерского борнеманита – вторичного минерала, развивающегося здесь путем замещения ломоносовита, то есть происходит из совершенно иной геологической обстановки, чем хибинский ломоносовит, генетически тесно связанный с рассматриваемым беталомоносовитом. Однако исследования, проведенные ими на столь необычном и дефицитном материале, продемонстрировали мощь современных методов структурного анализа, позволили провести обоснованное выделение позиций и заселение их микропримесями и даже определить методом Мёссбауэра валентность железа. Кстати, соотношение $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 58/42$ указывает на затянувшийся переход среды его образования от восстановительной к окислительной, тогда как ловозерский мурманит, структура которого также уточнена

данными авторами, формировался в окислительной среде (все железо трехвалентное).

Эмпирическая формула структурно уточненного ломоносовита (Cámara SX100): $(Na_{9.50}Mn_{0.16}Ca_{0.11})_{\Sigma 9.77}(Ti_{2.83}Nb_{0.51}Mn_{0.27}Zr_{0.11}Mg_{0.11}Fe_{0.10}^{2+}Fe_{0.06}^{3+}Ta_{0.01})_{\Sigma 4.00}(Si_{2.02}O_7)_2(P_{0.98}O_4)_2(O_{3.50}F_{0.50})_{\Sigma 2}$, расчет на 26 (O + F), согласуется со структурной формулой $Na_{10}Ti_4(Si_2O_7)_2(PO_4)_2O_4$ ($Z = 1$). Параметры элементарной ячейки: $a = 5.4170(7)$, $b = 7.1190(9)$, $c = 14.487(2)\text{Å}$, $\alpha = 99.957(3)^\circ$, $\beta = 96.711(3)^\circ$, $\gamma = 90.360(3)^\circ$, $V = 546.28(4)\text{Å}^3$, $D_{расч.} = 3.175\text{ г/см}^3$. Пространственная группа $P1$ (Cámara *et al.*, 2008).

Кристаллическая структура хибинского беталомоносовита уточнялась нами на материале из пегматита в Апатитовом цирке горы Расвумчорр. Результаты микронзондового анализа (JEOL JXA-8200, табл. 2) рассчитываются на $(Na_{4.26}Ca_{0.54}K_{0.07})_{\Sigma 4.87}(Ti_{3.66}Nb_{0.07}Fe_{0.36}Mn_{0.07}Mg_{0.08})_{\Sigma 4.24}Si_4P_{1.96}O_{23.54}F_{0.27}$, при $Si + Al = 4$, что соответствует кристаллохимической формуле: $(Na_{4.42}Mn_{0.11}Ca_{0.71}K_{0.07})_{\Sigma 5.31}(Ti_{3.63}Nb_{0.03}Fe_{0.34})_{\Sigma 4.00}O_2[(O,OH)_{0.79}F_{0.21}]_2[Si_{2.07}]_2[H_2PO_4]_2$. Параметры элементарной ячейки: $a = 5.3184(3)$, $b = 7.0869(5)$, $c = 14.4490(10)\text{Å}$, $\alpha = 102.944(7)^\circ$, $\beta = 96.367(7)^\circ$, $\gamma = 90.331(6)^\circ$, $V = 527.22(6)\text{Å}^3$, $D_{расч.} = 2.91\text{ г/см}^3$. Пространственная группа $P1$.

Сопоставление структур показывает следующее.

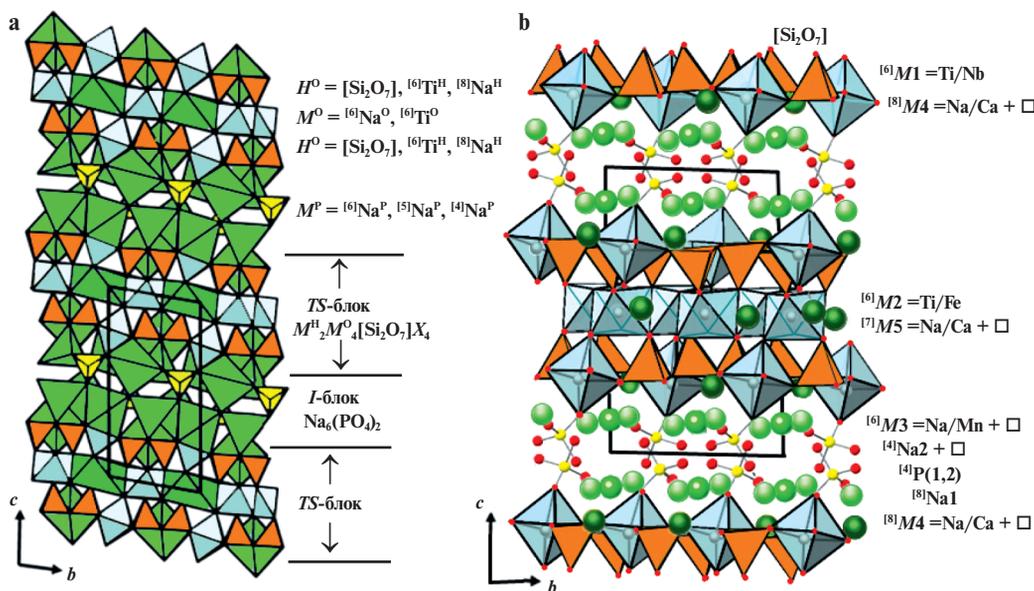


Рис. 4. Сопоставление кристаллических структур ломоносовита, по Ф. Камара с сотрудниками (Cámara *et al.*, 2008), и беталомоносовита, по нашим данным (Якубович и др., в печати): а – структура ломоносовита в проекции на (100), чередование вдоль оси с титано-силикатных (TS), гетерополиэдрических (H) и натро-фосфатных $Na_6(PO_4)_2$ блоков; б – структура беталомоносовита, вид вдоль диагонали грани ab, чередование тех же блоков вдоль оси с; прямоугольниками выделены элементарные ячейки, красно-оранжевым цветом – диортогруппы Si_2O_7 , синим – Ti-октаэдры, зеленым – Na-полиэдры различной координации, желтым – P-тетраэдры, красными кружками – атомы кислорода.

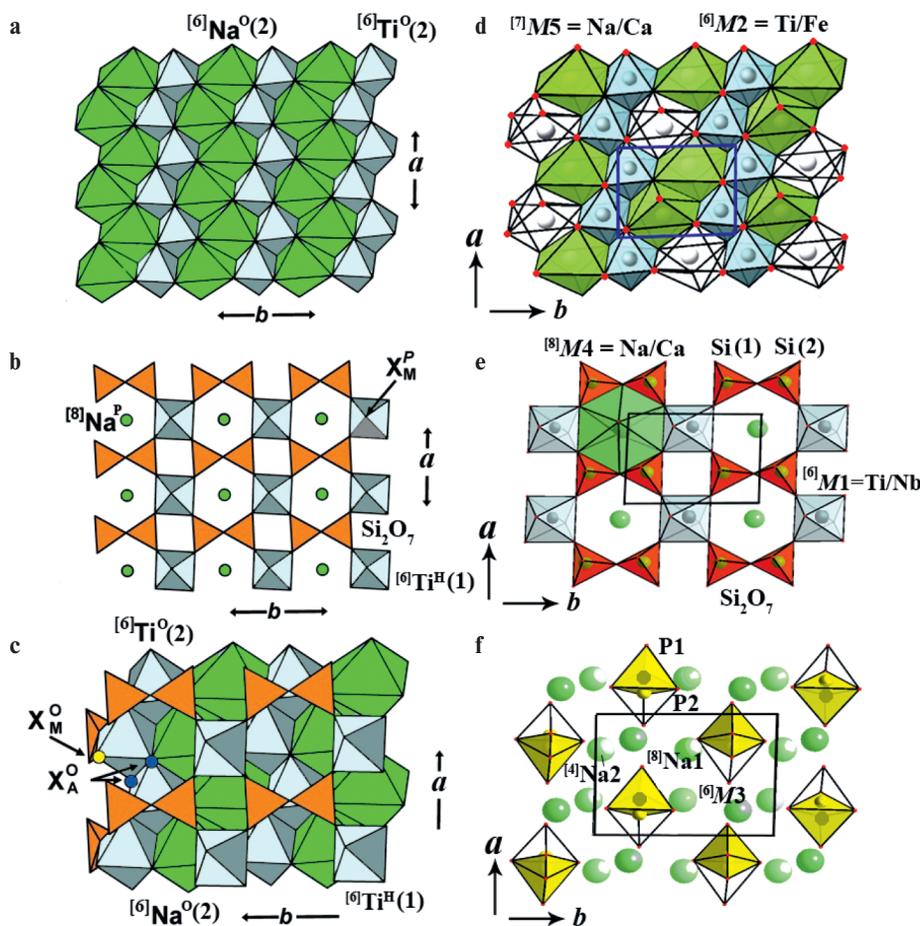


Рис. 5. Сопоставление в проекции перпендикулярно оси $[001]$ кристаллических структур ломоносовита (а–с), по Ф. Камара с сотрудниками (Cámara *et al.*, 2008), и беталомоносовита (d–f), по нашим данным (Якубович и др., в печати): а – плотно упакованные титановые и натриевые октаэдры октаэдрического O-слоя **TS**-блока в ломоносовите; б – диортогруппы Si_2O_7 , Ti-октаэдры и Na-восьмивершинники гетерополиэдрического H-слоя **TS**-блока; с – сочленение октаэдрического и гетерополиэдрического слоев в **TS**-блоке, показаны узловые атомы кислорода в титановых и натриевых полиэдрах X_M^P , X_M^O и X_A^O (см. текст); d – возможные варианты распределения вакансий в Na-полиэдрах октаэдрического O-слоя **TS**-блока в беталомоносовите; e – титано-силикатная «кольчуга» гетерополиэдрического H-слоя **TS**-блока с Na-восьмивершинниками в пустотах; f – дефектный натро-фосфатный слой $\{[\text{Na}_{3,00}\text{Mn}_{0,11}^{2+}[\text{H}_2\text{PO}_4]_2]\}$ в беталомоносовите, с оксокомплексами $[(\text{P}_2\text{O}_4)_{0,5}\text{O}_2]$ из двух вставленных групп в группа фосфатных тетраэдров с альтернативным заполнением.

Ломоносовит относится к диортосиликатам. Согласно (Cámara *et al.*, 2008), в основе его структуры лежат титано-силикатные блоки **TS**, описываемые формулой $A^p_2M^h_2M^o_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2X_A$, чередующиеся в направлении оси c с промежуточными блоками **I**, соответствующими по составу $\text{Na}_6(\text{PO}_4)_2$ (рис. 4а). В **TS**-блоке выделяют: октаэдрический O-слой из тесно упакованных октаэдров $M^o(2)$ – $[6]\text{Ti}^o(2)$ и $[6]\text{Na}^o(2)$, в виде брукитоподобных цепей $(\text{Ti}_2\text{O}_8)^{8-}$, сочлененных с октаэдрами натрия в аналогичной конфигурации, находящихся в отношении $\text{Ti}:\text{Na} = 1:1$ (Na_2Ti_2 на ячейку) (рис. 5а), и гетерополиэдрический слой **H**, из M^h -полиэдров – $[6]\text{Ti}^h(1)$ -октаэдров,

связанных с Si_2O_7 -диортогруппами и восьми-вершинниками $[8]\text{Na}^h(1)$ (рис. 5б). Условно выделяют соединительный **P**-слой, поскольку две Si_2O_7 -диортогруппы через атомы кислорода связаны с ближайшими $[6]\text{Ti}^o(2)$ -октаэдрами брукитовых цепей (рис. 5с), а $[6]\text{Ti}^h(1)$ -октаэдр разделяет общую вершину, занятую кислородом $X_M^O = \text{O}(8)$, с тремя октаэдрами O-слоя: двумя $[6]\text{Na}^o(2)$ и одним $[6]\text{Ti}^o(2)$ (рис. 5б и 5с). В **I**-блоке находится фосфор в тетраэдрической координации, связанной с полиэдрами натрия трех типов – $[6]\text{Na}(3)$, $[4]\text{Na}(4)$ и $[5]\text{Na}(5)$ (рис. 4а).

Как указывалось выше, идеальная структурная формула ломоносовита без учета изо-

Таблица 3. Сопоставление катионных позиций в кристаллических структурах ломоносовита (Cámara *et al.*, 2008) и беталомоносовита (наши данные) в обозначениях разных авторов и их заселенность

	Ломоносовит (Cámara <i>et al.</i> , 2008)		Беталомоносовит (Якубович и др., 2014)
$M^O(1) = {}^{60}\text{Ti}^O(2)$	1.31 Ti + 0.22 Mn ²⁺ + 0.20 Nb + 0.11 Zr + 0.05 Fe ²⁺ + 0.11 Mg = 2.00	$M2^{[6]}$	1.66 Ti + 0.34 Fe = 2.00
$M^O(2) = {}^{60}\text{Na}^O(2)$	1.95 Na + 0.05 □ = 2.00	$M5^{[7]}$	0.63 Na + 0.37 Ca + 1.00 □ = 2.00
$M^H = {}^{60}\text{Ti}^H(1)$	1.52 Ti + 0.05 Mn ²⁺ + 0.31 Nb + 0.01 Ta + 0.06 Fe ³⁺ + 0.05 Fe ²⁺ = 2.00	$M1^{[6]}$	1.97 Ti + 0.03 Nb = 2.00
$A^P = {}^{60}\text{Na}(1)$	1.95 Na + 0.05 □ = 2.00	$M4^{[8]}$	0.78 Na + 0.34 Ca + 0.88 □ = 2.00
${}^{41}\text{P}$	2.00 P	$P1^{[4]}$	1.00 P
		$P2^{[4]}$	1.00 P
${}^{23}\text{Na}(5)$	2.00 Na	$M3^{[6]}$	0.76 Na + 0.12 Mn + 1.12 □ = 2.00
${}^{60}\text{Na}(3)$	1.89 Na + 0.11 Ca = 2.00	$\text{Na}1^{[8]}$	2.00 Na
${}^{41}\text{Na}(4)$	1.71 Na + 0.16 Mn ²⁺ + 0.13 □ = 2.00	$\text{Na}2^{[4]}$	0.24 Na + 1.76 □ = 2.00

Примечание. Для сопоставления с ломоносовитом заселенность позиций в беталомоносовите показана также на полную ячейку, то есть удвоенно; при этом лучше проявляется наличие вакансий в его структуре.

морфных примесей: $\text{Na}_{10}\text{Ti}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_4$ ($Z = 1$). Обе Ti-позиции содержат примеси Nb, Fe, Mn и Mg, но ${}^{60}\text{Ti}^H(1)$ -октаэдр является доминантно-титановым.

В восьмивершинниках ${}^{60}\text{Na}^H(1)$ и октаэдрах ${}^{60}\text{Na}^O(2)$ наблюдаются небольшие вакансии $\square_{0.05}$ на ячейку, а в октаэдрах ${}^{60}\text{Na}(3)$ I-блока содержится 0.11 а.ф. Ca, и в натриевых тетраэдрах ${}^{41}\text{Na}(4) - 1.71 \text{ Na} + 0.16 \text{ Mn}^{2+} + 0.13 \square$. Расчет валентных усилий показывает, что в отличие от позиции X^O_M , связанной с Ti(1) в H-слое и Ti(2) и двумя Na(2) в O-слое, которая занята только атомом кислорода (рис. 5c), в позиции $X^O_A = \text{O}(9)$, связанной с двумя атомами Ti(2) и атомом Na(2) в O-слое и атомом Na(1) в H-слое, валентное усилие меньше (1.84 против 2.05 в.е.), что согласуется с представлением о замещении части кислорода на фтор согласно реакции: $\text{Ti}^{4+} + \text{O}(9)^{2-} \rightarrow \text{M}^{2+} + \text{F}^-$ с замещением титана в позиции $\text{Ti}^O(2)$ на двухвалентные элементы — $\text{Mn}_{0.22}\text{Mg}_{0.11}\text{Fe}_{0.05}^{2+}$ (0.38 а.ф.).

Уточнение кристаллической структуры беталомоносовита (Якубович и др., в печати) показало, что она отличается рядом особенностей (табл. 3). В слоях O TS-блоков титановые позиции $M2^{[6]}$, соответствующие $M^O(1) = {}^{60}\text{Ti}^O(2)$ в ломоносовите (рис. 4b), также полностью заполнены, но с примесью только железа, тогда как чисто натриевые октаэдры $M^O(2) = {}^{60}\text{Na}(2)$ ломоносовита в беталомоносовите превращены в семивершинники $M5^{[7]}$ и заняты Na с примесью Ca, но только наполовину, а вторая их половина вакантна (рис. 5d). В слоях H TS-блоков доминантные титановые $M1^{[6]}$ -октаэдры, соответствующие октаэдрам $M^H = {}^{60}\text{Ti}^H(1)$ ломоносовита, заняты также полностью, но только титаном и ниобием, а в чисто натриевые восьмивершинники $A^P = {}^{60}\text{Na}(1)$, обозначенные у нас как $M4^{[8]}$, также

входит Ca, и почти половина их вакантна (рис. 5e).

Следовательно, содержание титана в TS-блоках беталомоносовита повышено, а натрия частично замещен кальцием и почти наполовину вынесен из структуры. Впрочем, кристаллохимический анализ в данном случае следует проводить с осторожностью, так как сопоставляется состав изоморфных примесей в минералах из разной геологической обстановки, что может быть обусловлено чисто геохимическими особенностями минералообразующей среды. Дополнительное сопоставление со структурой мурманита из Ловозера (Cámara *et al.*, 2008) показывает, что общим в рассматриваемых минералах ломоносовитовой группы является наибольшее заселение разнообразными изоморфными примесями октаэдра $\text{Ti}^O(2)$ в брукитовых цепочках, тогда как октаэдр $\text{Ti}^H(1)$, соединенный с диортогруппами Si_2O_7 , всегда доминантно-титановый. Повышенное содержание микропримесей наблюдается и в сочлененных с титаном позициях натрия, причем $\text{Na}^O(2)$ может содержать не только Ca, но и Mn, а в восьмивершинниках $\text{Na}^P(1)$, где Ф. Камара с соавторами обнаружил в мурманите даже калий, этот элемент может размещаться и в структурах хибинских ломоносовитов и беталомоносовитов, в которых найдены повышенные содержания калия и ниобия (табл. 1). Для данных позиций натрия в ломоносовите и мурманите характерны и небольшие вакансии. Однако количественно они несопоставимы с вакансиями в структуре исследованного беталомоносовита с Расвумчорра, что несомненно является *наиболее существенной его особенностью*.

Наблюдаемые различия в строении промежуточного I-блока в структуре беталомо-

носовита по сравнению с ломоносовитом подчеркивают эту особенность (табл. 3). Чисто натриевому пятивершиннику $^{15}\text{Na}(5)$ в ломоносовите соответствует октаэдр $M3^{[6]}$ в беталоносовите, заполненный менее чем наполовину и загрязненный марганцем ($0.762 \text{ Na} + 0.118 \text{ Mn} + 1.12 \square$). Полиэдром с таким заполнением и небольшой вакансией в ломоносовите был тетраэдр $[4]\text{Na}(4)$ ($1.71 \text{ Na} + 0.16 \text{ Mn} + 0.13 \square$). В беталоносовите ему соответствует $^{14}\text{Na}2$, заполненный натрием лишь на $1/8$ ($0.24 \text{ Na} + 1.76 \square$). А чисто натриевым становится восьмивершинник $^{18}\text{Na}1$, бывший в ломоносовите октаэдром и содержащий кальций ($^{16}\text{Na}(3) = 1.89 \text{ Na} + 0.11 \text{ Ca}$). То есть происходит существенная реорганизация Na-полиэдров: тетраэдры сохраняются ($\text{Na}(4) \rightarrow \text{Na}2$), а ломоносовитовые пятивершинник $\text{Na}(5)$ и октаэдр $\text{Na}(3)$ превращаются соответственно в октаэдр и восьмивершинник $M3$ и $\text{Na}1$ (рис. 5f). Согласно Р.К. Расцветаевой с сотрудниками (1975), в данном блоке выделялись две пары восьмивершинников Na_6 и Na_7 и нарушающий центросимметричность структуры непарный октаэдр Na_5 . Таким образом, в I-блоке беталоносовита происходит значительная перегруппировка Na-полиэдров (выделяемых разными исследователями по-разному) и значительно уменьшается степень их заполнения (возрастает число вакансий = $2.88 \square$).

Существенным является и расщепление позиции фосфора, что также было отмечено ранее Р.К. Расцветаевой с соавторами (1975). По их данным: положение P_2 соответствовало ломоносовитовому, а второй (P_1) был развернут в обратную сторону, что при их сочленении образовывало фосфорно-кислородную цепочку. В нашем варианте структуры показано, что расщепление позиций фосфора на P_1 и P_2 происходит на недопустимо коротком расстоянии 0.53 \AA , и следовательно, они могут заселяться с вероятностью 50%, так же как и две вершины из четырех, занятые атомами кислорода $O12$ и $O12A$ и $O13$ и $O13A$ во вставленных друг в друга фосфатных тетраэдрах, что приводит к образованию в усредненной структуре ортокомплексов $[(P_2O_4)_{0.5}O_2]$ (рис. 5f). Дефицит валентных усилий, а также завышенные $O - P$ расстояния для этих атомов кислорода ($0.66 - 1.00$ в.е. и $1.513 - 1.547 \text{ \AA}$) относительно остальных атомов $O11$ и $O4$ в P-тетраэдрах (соответственно 1.61 и 1.96 в.е. и $1.497 - 1.508 \text{ \AA}$) дают основание считать, что они превращены в OH-группы и являются донорами водородных связей, связывающих ортокомплексы с Na-полиэдрами.

Таким образом, беталоносовит существенно отличается по положению водородных атомов в структуре как от ломоносовита, так и от мурманита. Согласно Ф. Камара с соавторами (Cámara *et al.*, 2008), в мурманите блоки TS связаны через внешние анионы $X_M^{P_M}$ титановых $M^{\text{Ti}} = \text{Ti}(1)$ -октаэдров и $X_A^{P_A}$ -натриевых $A^{\text{P}} = \text{Na}(1)$ -восьмивершинников, в которых атомы кислорода $O(10)$ и $O(11)$ соответственно заменены на H_2O -группы, и возникает донорно-акцепторная водородная связь между атомами кислорода разных противоположно ориентированных H_2O -групп или с незамещенными атомами кислорода $O(2a)$ и $O(4a)$. Гидроксильные группы в структуре мурманита отсутствуют.

О гидратации ломоносовита и положении воды в структуре. Термический анализ

Впервые гипотеза о вторичной природе мурманита — образовании его в результате выщелачивания натрия и гидратации — была высказана И.Д. Борнеман-Старынкевич (1946) и экспериментально подтверждена опытами Н.И. Забавниковой (1967), в ходе которых измельченный ломоносовит в течение года обрабатывался водой при комнатной температуре, и натрий и фосфор покидали минерал в связанном состоянии в виде ортофосфата натрия Na_3PO_4 до полной потери натриево-фосфатной составляющей. При этом степень замещения ломоносовита мурманитом зависела от степени истирания материала и времени его обработки водой. Схема, предложенная И.Д. Борнеман-Старынкевич и Н.И. Забавниковой, прочно вошла в литературу в качестве основы для объяснения псевдоморфной природы мурманита.

Недавно аналогичные опыты по гидролизу ломоносовита и катионному обмену были проведены Е.А. Селивановой (Selivanova *et al.*, 2008; Селиванова, 2012), но, к сожалению, с меньшей тщательностью (образцы выдерживались при комнатной температуре всего лишь $0.5 - 48$ часов или при $74 - 80^\circ\text{C}$ $1 - 100$ часов). Удивительно, что при таком эксперименте она вообще получила какой-то эффект, тем более, что при этом удалось установить зависимость степени гидратации от содержания микропримесей в структуре ломоносовита. Тем не менее Е.А. Селиванова возражает против классических представлений о псевдоморфной природе мурманита как продукта гипергенного изменения ломоносовита, что, естественно, вызвало в литературе дискуссии.

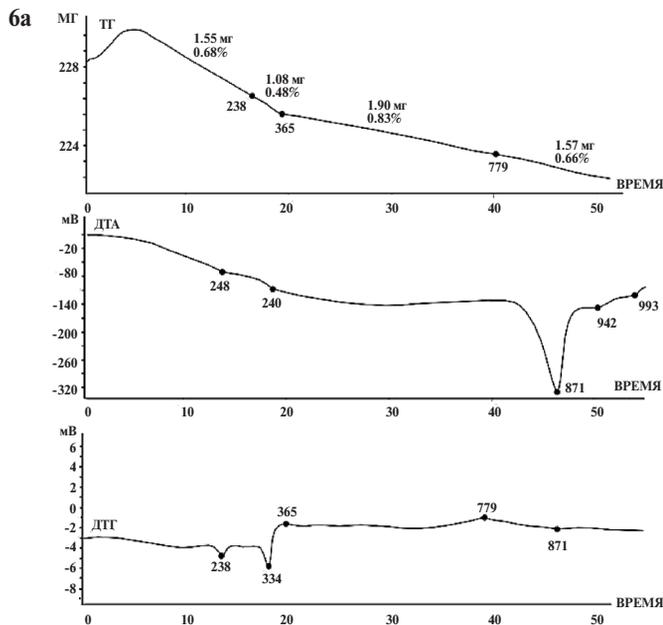
Опыты были повторены И.С. Лыковой с соавторами (Лыкова и др., 2012) для ломоносовита и беталомоносовита в навесках 75 мг, раздробленных до 0.5–1.5 мм, в дистиллированной воде при комнатной температуре в течение 1000 часов. Данные опыты показали, что изменения в дистиллированной воде при комнатной температуре проходят крайне медленно, и для получения ожидаемого эффекта необходимо геологическое время. При температуре 90°C скорость выщелачивания натрия и фосфора из промежуточного слоя в структуре ломоносовита возрастает: содержание Na уменьшается от 9.5 до 5.4–3.0 а.ф., P — от 2.0 до 0.7–0.6 а.ф., то есть скорость выноса натрия существенно превышает скорость выноса фосфора. При этом d_{001} в конечной фазе меняется от 14.2 до 12.7Å.

Для нас важно, что, во-первых, выщелачивание Na и P из беталомоносовита идет примерно с вдвое меньшей скоростью, чем из ломоносовита: за 6 месяцев из фракции от -0.25 до +0.1 мм при комнатной температуре было извлечено всего 0.4% P₂O₅ и 0.5% Na₂O, тогда как из ломоносовита соответственно — 2.0 и 3.3%, то есть беталомоносовит более устойчив к воздействию на него нейтральным раствором, чем ультраапатитовый ломоносовит. Во-вторых, в данных (низкотемпературных) условиях Na выщелачивается только из натро-фосфатного промежуточного слоя структуры ломоносовита, но не уходит из титано-силикатного слоя, как это установили Е.А. Селиванова с соавторами. Данные

И.С. Лыковой с сотрудниками подтверждают классический вывод, что мурманитизация ломоносовита может происходить при воздействии нейтральных или слабо кислых низкотемпературных растворов, хотя для этого требуется длительное время. Более прочное соединение натрий-фосфатных группировок в беталомоносовите, чем в ломоносовите, объяснялось ранее наличием водородных связей, что характерно для кислых солей состава Na₂HPO₄ или NaH₂PO₄ (Соколова и др., 1971; Расцветаева и др., 1975). В отличие от мурманитизации, образование беталомоносовита по ломоносовиту является более высокотемпературным процессом, идущим в высокощелочной среде, хотя и с существенным выносом натрия. Полученные нами структурные данные указывают на то, что натрий при этом выносится как из промежуточного I-слоя, так и из титано-силикатного TS-слоя.

Нами были получены также новые данные о термическом поведении минералов группы ломоносовита. Термограммы снимались на дериватографе Q-1500D (производства MOM, Венгрия), оснащенном программно-аппаратным комплексом для приема и обработки данных «Экохром», в диапазоне температур 25–1000°C. Съемка проводилась в платиновых тиглях со скоростью нагрева 15 град/мин, с эталоном 200 мг Al₂O₃, на воздухе.

Термограмма ломоносовита (рис. 6а) получена из навески в 228 мг. Кривая ДТА ло-



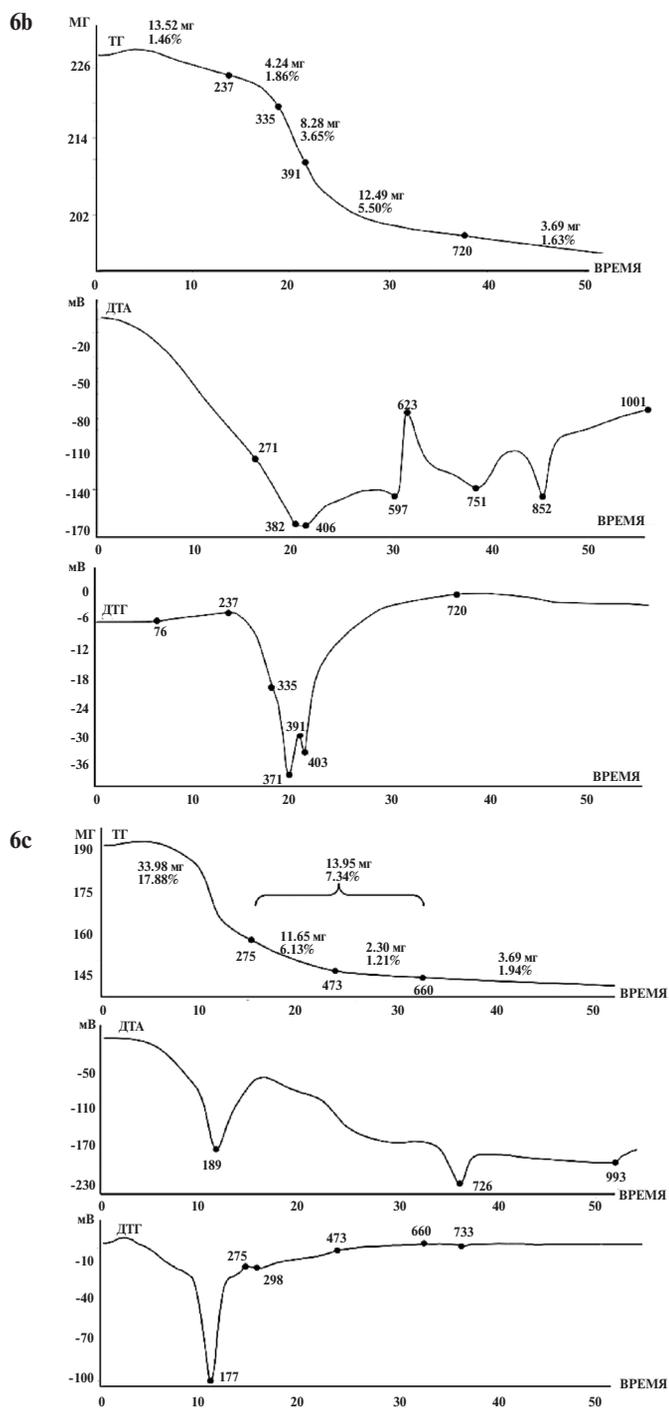


Рис. 6. Термограммы минералов ломоноситовой группы, по данным авторов:
 а – ломоносита (навеска 228 мг, общая потеря массы 6.04 мг, 2.65 %);
 б – беталомоносита (навеска 227 мг, общая потеря массы 32.04 мг, 14.10 %);
 с – мурманита (навеска 190 мг, общая потеря массы 57.62 мг, 27.16 %).
 Дериватограф Q-1500D (МОМ, Венгрия), 25–1000°С, платиновые тигли, скорость нагрева 15 град/мин, эталон 200 мг Al_2O_3 , съемка на воздухе. Аналитик П.М. Карташов.

моносовита характеризуется одним выраженным высокотемпературным эндотермическим пиком при 871°C, отвечающим плавлению минерала, и двумя слабыми эндотермическими эффектами при 941 и 992°C, не сопровождающимися потерей массы и отражающими затраты энергии на процессы, происходящие уже в расплаве ломоносовита. Возможно, что эта энергия была затрачена на перестройку кристаллических кластеров, состоящих из тетраэдров SiO₄ и PO₄. В низкотемпературной области кривой отмечаются два незначительных перегиба при 248 и 250°C, сопровождающиеся незначительными потерями массы в 0.68 и 0.48 мас.%. Они, по-видимому, связаны с испарением гидроксильной воды и NaF.

Термограмма беталомоносовита принципиально отличается от ломоносовитовой (рис. 6b). Она получена из навески 227 мг. Кривая ДТА характеризуется глубоким тройным эндотермическим эффектом в интервале 237–550°C с перегибом на 271°C и минимумами при 382 и 406°C. Затем следует четкий экзотермический эффект с максимумом при 625°C, отвечающий перестройке структуры минерала, а за ним — два симметричных эндотермических эффекта с максимумами при 761 и 852°C, не сопровождающиеся потерями массы и соответствующие двум этапам плавления минерала. На кривой ДТГ видно, что основная потеря массы (11.01 мас.%) происходит в три этапа (1.86, 3.65 и 5.50 мас.%) в интервале 237–720°C. Эта потеря веса связана с удалением из минерала воды (гидроксильной, связанной с гидрофосфат-ионом), испарением NaF и фосфорной кислоты. Два последних процесса, по-видимому, продолжают и после плавления минерала, но в существенно меньших объемах. На кривой ТГ видно, что высокотемпературная потеря массы происходит равномерно и не коррелирует с высокотемпературными эндотермическими пиками на ДТА.

Термограмма мурманита (рис. 6с) получена из навески 190 мг. Она резко отлична от термограммы ломоносовита и беталомоносовита как по форме, так и по величине потери массы (27.16 мас.%). Кривая ДТА мурманита характеризуется мощным симметричным эндотермическим эффектом при 275°C, которому отвечает потеря веса в 17.88 мас.%, связанная с потерей минералом воды. Затем следует ярко выраженный перегиб кривой при 450°C, соответствующий главному этапу потери веса. Четкий симметричный эндотермический эффект с максимумом при 726°C соответствует плавлению минерала. Плавление

сопровождается потерей остатков воды (1.94 мас.%), что выражается в небольшом пике с максимумом 733°C на кривой ДТГ. Далее на кривой ДТА следует четкий перегиб при 993°C, связанный с затратами энергии на структурную перестройку в расплаве мурманита. Анализ кривой ДТГ позволяет нам утверждать, что в структуре мурманита присутствуют два типа воды: слабосвязанная (17.88 мас.%), удаляющаяся быстро в узком интервале температур с максимумом при 177°C, вплоть до 275°C, и прочно связанная (7.34 мас.%), постепенно выделяющаяся затем практически до плавления минерала.

Таким образом, изученные минералы характеризуются резко отличными друг от друга термическими кривыми. Общая потеря веса при нагревании закономерно возрастает в ряду ломоносовит → беталомоносовит → мурманит (2.65, 14.10 и 27.16 мас.% соответственно). Однако анализ термограмм не позволяет считать беталомоносовит промежуточным продуктом процесса превращения ломоносовита в мурманит с выщелачиванием натрия и гидратации. В первую очередь об этом свидетельствует экзотермический эффект на кривой ДТА беталомоносовита, соответствующий перестройке структуры минерала, сопровождающейся существенным выделением энергии. Если бы беталомоносовит был промежуточным звеном в ряду ломоносовит → мурманит, мы бы могли наблюдать сопоставимый или еще более ярко выраженный выброс энергии, связанный с перекристаллизацией крайнего члена ряда. Однако этого не наблюдается не только в наших экспериментах, но и на термических кривых ломоносовита и мурманита, опубликованных ранее. В целом наши результаты дополняют данные предыдущих исследователей, обычно прекращавших нагрев образцов до начала плавления минералов.

О статусе беталомоносовита

Вопрос о дискредитации беталомоносовита имеет непростую историю. Выступая от имени созданной в 1959 г. Комиссии по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации (КНМНМ ММА) с ревизией минералов, открытых в 1959–1960 гг. и не прошедших процедуру утверждения их данной Комиссией, Х. Вилларозель и Н. Джоэль (Villarroel, Joel, 1967) достаточно осторожно подошли к этому вопросу, по-видимому, понимая важность терминов β-ломоносовит и метамурманит, и сохранили их со «значимостью» 60% или вы-

ше, дискредитировав в то же время понятия металоносовит (= β -ломоносовит) и ортоломоносовит (= ломоносовит). В аналогичной публикации Е.Х. Никеля и Дж.А. Мандарино (Nickel, Mandarino, 1988) беталомоносовит безапелляционно помещен уже в список дискредитированных названий минералов, что вызывает удивление, так как, во-первых, к тому времени этот минерал был уже достаточно хорошо изучен, и этот термин прочно вошел в литературу по минералогии щелочных комплексов, а во-вторых, в качестве аргумента его дискредитации приводилась ссылка на вышеуказанную статью 1967 г., в которой, как мы видели выше, ничего не говорилось о его дискредитации.

Не столь важно, будет ли беталомоносовит признан этой Комиссией в качестве самостоятельного минерального вида или разновидности ломоносовита — необходимо, чтобы этот термин не пропал для науки при номенклатурных изменениях, хотя, по нашему мнению, оснований для признания его минеральным видом гораздо больше, чем для многих «новых минералов», утвержденных данной Комиссией в последнее время с использованием только рекомендуемых ею формальных химических и кристаллохимических критериев, без учета генетической составляющей — анализа условий образования и области существования описываемого минерала и его значимости для геологических наук о природном веществе.

К сожалению, с ломоносовитом и беталомоносовитом произошла хорошо известная минералагам история обобщения и формализации данных при выделении минеральных видов, в результате которых минерал вырывается из конкретной породившей его геологической системы, превращается из реально природного химического соединения в отвлеченное понятие, оторванное от условий его образования и последующего существования в определенном поле стабильности, в пределах которого за геологическое время происходит изменение его химического состава, структуры и физических свойств в соответствии с изменением физико-химических параметров минералообразующей и затем минералосохраняющей среды.

Выводы

Полученные авторами новые данные и проведенный ими детальный анализ состояния данного вопроса подтверждают необходимость восстановления в правах необоснованно дискредитированного термина бета-

ломоносовит. Этот минерал существенно отличается по химическому составу, структурным особенностям и физическим свойствам как от ломоносовита, с которым его формально пытаются объединить в современной минералогической номенклатуре исследователи, недостаточно знакомые с нюансами минералогии щелочных комплексов, так и от мурманита, с которым его нередко объединяют в единый изоморфный ломоносовит-мурманитовый ряд, где беталомоносовит не является крайним соединением. Он действительно генетически связан с ломоносовитом, но образуется не в результате гипергенного его изменения, как мурманит, а в процессе метасоматического преобразования ломоносовита, перекристаллизации и кристаллизации в совершенно иных, специфических условиях высокотемпературной фенитизации пород щелочных магматических комплексов при меняющейся щелочности-основности минералообразующих флюидных растворов. То есть данный минерал может быть обоснованно выделен в самостоятельный минеральный вид, характеризующийся дискретностью химического состава и структурных особенностей, с определенным полем стабильности и изученными вариациями состава, происходящими при изменении характера минералообразующей и минералосохраняющей среды.

Благодарности

Авторы благодарят М.Н. Соколову за предоставление образцов ранее детально изученного беталомоносовита из пегматитов Расвумчорра для структурных исследований и постоянный интерес к данной работе.

Литература

- Агеева О.А. Типоморфизм акцессорного ломоносовита из пород Хибинского массива // Зап. РМО. **1999**. Ч. 128. № 2. С. 99–104.
- Агеева О.А. Типоморфизм акцессорных минералов и эволюция минералообразования в породах комплекса рисчорритов (Хибинский массив). Дисс. на соиск. уч. ст. канд. геол.-мин. наук. М.: ИГЕМ РАН. **2002**. 180 с.
- Агеева О.А., Боруцкий Б.Е. К типоморфизму минералов группы ломоносовита // Минералогия на пороге XXI века. Тез. докл. год. сессии МО ВМО. М.: ВИМС. **1997**. С. 4.
- Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. XVI. Мурманит // Минерал. сб. Львовск. геол. общ. **1965**. № 19. Вып. 3. С. 295–305.

- Белов Н.В., Гаврилова Г.С., Соловьева Л.П., Халилов А.Д. Уточненная структура ломоносовита // Докл. АН СССР. **1977**. Т. 235. № 5. С. 1064–1067.
- Белов Н.В., Органова Н.И. Кристаллохимия и минералогия группы ломоносовита в свете кристаллической структуры ломоносовита // Геохимия. **1962**. № 1. С. 6–14.
- Борнеман-Старынкевич И.Д. О химической природе мурманита // Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. М.: АН СССР. **1946**. С. 66–74.
- Боруцкий Б.Е. Породообразующие минералы высокощелочных комплексов. М.: Наука. **1988**. 212 с.
- Боруцкий Б.Е. Современные представления о природе и геологической истории формирования пород Хибинского массива (Критическое сопоставление предлагавшихся гипотез и комментарии к ним) // Уникальные объекты Кольского полуострова: Хибины. Тр. Всерос. (с между. уч.) науч.-практ. конф., посвященной 80-летию Кольского НЦ РАН. Апатиты. **2010**. С. 7–30.
- Боруцкий Б.Е. Очерки по фундаментальной и генетической минералогии: 6. Опыт использования детальных минералогических исследований для решения проблем петрогенезиса и рудогенезиса на примере Хибинского массива // Новые данные о минералах. **2012**. Вып. 47. С. 128–157.
- Буссен И.В., Сахаров А.С. Петрология Ловозерского щелочного массива. Л.: Наука. **1972**. 296 с.
- Власов К.А., Кузьменко М.В., Еськова Е.М. Ловозерский щелочной массив. М.: АН СССР. **1959**. 623 с.
- Герасимовский В.И. Ломоносовит — новый минерал // Докл. АН СССР. **1950**. Т. 70. № 1. С. 83–86.
- Герасимовский В.И., Казакова М.Е. Беталомоносовит // Докл. АН СССР. **1962**. Т. 142. № 3. С. 670–673.
- Гуткова Н.Н. Новый титано-силикат — мурманит из Ловозерских тундр // Докл. АН СССР. Сер. А. **1930**. № 27. С. 731–736.
- Дорфман М.Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит-уртитях горы Юкспор Хибинского массива. М., Л.: АН СССР. **1962**. 168 с.
- Дудкин О.Б. Особенности строения гигантского пегматитового тела в ийолит-уртитях г. Юкспор (Хибины) // Материалы по минералогии Кольского полуострова. Кировск: Кол.ФАН СССР. **1959**. Вып. 1. С. 14–19.
- Дудкин О.Б., Козырева Л.В., Померанцева Н.Г. Минералогия апатитовых месторождений Хибинских тундр. М., Л.: Наука. **1964**. 236 с.
- Еськова Е.М. О минералах группы ломоносовита — мурманита // Тр. ИМГРЭ АН СССР. **1959**. Вып. 2. С. 110–123.
- Забавникова Н.И. Обработка водой минералов группы ломоносовита // Методы химического анализа и химический состав минералов. М.: Наука. **1967**. С. 69–78.
- Зотов И.А. Трансмагматические флюиды в магматизме и рудообразовании. М.: Наука. **1989**. 214 с.
- Куплетский Б.М. К минералогии Хибинских тундр // Докл. АН СССР. Сер. А. **1930**. № 13. С. 331–336.
- Куплетский Б.М. Кукисвумчорр и прилегающие к нему массивы центральной части Хибинских тундр по съемкам 1929 и 1930 гг. // Тр. СОПСМ. **1932**. Вып. 2. С. 5–62.
- Лыкова И.С., Чуканов Н.В., Пеков И.В., Червоная Н.А., Япаскерт В.О. Гидратация фосфатосиликатов семейства ломоносовита: кинетика и механизм // Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества: проблемы структурирования, упорядочения и эволюции структуры. Матер. минерал. сем. Сыктывкар: Геопринт. **2012**. С. 140–141.
- Минералогия Хибинского массива / Ред. акад. Ф.В. Чухров / Т. 2. (Минералы). М.: Наука. **1978**. 586 с.
- Минералы Хибинских и Ловозерских тундр / Ред.: акад. А.Е. Ферсман, проф. Н.А. Смольянинов, Э.М. Бонштедт / М., Л.: АН СССР. **1937**. 563 с.
- Платонов А.Н. Природа окраски минералов. Киев: Наукова думка. **1976**. 264 с.
- Расцветаева Р.К. Кристаллическая структура ловозерского беталомоносовита // Кристаллография. **1986**. Т. 31. № 6. С. 1070–1075.
- Расцветаева Р.К. Кристаллическая структура неупорядоченной модификации беталомоносовита // Зап. ВМО. **1988**. Ч. 117. № 6. С. 696–705.
- Расцветаева Р.К. О структурных превращениях в беталомоносовите // Кристаллография. **1989**. Т. 34. № 4. С. 880–884.
- Расцветаева Р.К., Андрианов В.И. Новые данные о кристаллической структуре мурманита // Кристаллография. **1986**. Т. 31. № 1. С. 82–87.
- Расцветаева Р.К., Симонов В.И., Белов Н.В. Кристаллическая структура ломоносовита $\text{Na}_5\text{Ti}_2[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{PO}_4]\text{O}_2$ // Докл. АН СССР. Сер. физич. **1971**. Т. 197. № 1. С. 81–84.
- Расцветаева Р.К., Сирота М.И., Белов Н.В. Кристаллическая структура беталомоно-

- совита // Кристаллография. **1975**. Т. 20. С. 259–264.
- Руденко С.А.* К генезису апатитовых месторождений Хибинского массива // Зап. ЛГИ. **1964**. Т. 47. Вып. 2. С. 49–70.
- Селиванова Е.А.* Обменные процессы и эволюция титаносиликатов в Хибинском и Ловозерском щелочных массивах. Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. геол.-мин. наук. СПб.: СПГУ. **2012**. 19 с.
- Семенов Е.И., Органова Н.И., Кухарчик М.В.* Новые данные о минералах группы ломоносовита-мурманита // Кристаллография. **1961**. Т. 6. № 6. С. 925–932.
- Соколова М.Н.* Минералогическое изучение пегматитов промышленных апатитовых месторождений Хибин // Автореф. работ сотрудников ИГЕМ АН СССР за 1958–1959 гг. М.: ИГЕМ. **1961**. С. 263.
- Соколова М.Н.* К минералогии глубоких горизонтов апатитового месторождения Кукисвумчорр в Хибинских тундрах // Докл. АН СССР. **1965**. Т. 160. № 1. С. 193–195.
- Соколова М.Н., Забавникова Н.И., Рудницкая Е.С., Органова Н.И.* Об особенностях состава и степени однородности минералов группы ломоносовита из Хибинского массива // Вопросы однородности и неоднородности минералов. М.: Наука. **1971**₁. С. 174–187.
- Соколова М.Н., Забавникова Н.И., Рудницкая Е.С.* Новые данные о составе ломоносовита и мурманита // Новые данные о минералах СССР. Тр. Минерал. Музея им. А.Е. Ферсмана. М.: Наука. **1973**. Вып. 22. С. 129–142.
- Соколова М.Н., Забавникова Н.И., Яковлевская Т.А., Рудницкая Е.С.* Беталомоносовит из Хибинского массива // Изв. АН СССР. Сер. геол. **1971**₂. № 3. С. 77–84.
- Солодовникова Л.А.* Полевые шпаты Кукисвумчоррского месторождения // К минералогии постмагматических процессов. Л.: ЛГУ. **1959**. С. 7–72.
- Титов В.Н., Руденко С.А., Козловский А.Д., Кузнецов Ж.М.* О происхождении уртитов Хибинского щелочного массива // Зап. ЛГИ. **1971**. Т. 60. Вып. 2. С. 19–25.
- Тихоненков И.П.* Нефелиновые сиениты и пегматиты Хибинского массива и роль постмагматических явлений в их формировании. М.: АН СССР. **1963**. 247 с.
- Халилов А.Д.* Уточнение кристаллической структуры мурманита и новые данные о его кристаллохимических свойствах // Минерал. журн. **1989**. Т. 11. № 5. С. 19–27.
- Халилов А.Д.* Уточнение кристаллической структуры бета-ломоносовита из Ловозерского щелочного массива // Минерал. журн. **1990**. Т. 12. № 1. С. 10–18.
- Халилов А.Д., Макаров Е.С.* Кристаллохимия минералов группы мурманита-ломоносовита // Геохимия. **1966**. № 3. С. 259–280.
- Халилов А.Д., Макаров Е.С., Мамегов Х.С., Пьянзина Л.Я.* О кристаллической структуре минералов группы мурманита – ломоносовита // Докл. АН СССР. Сер. геол. **1965**₁. Т. 162. № 1. С. 179–182.
- Халилов А.Д., Мамегов Х.С., Макаров Е.С., Пьянзина Л.Я.* Кристаллическая структура мурманита // Докл. АН СССР. Сер. геол. **1965**₂. Т. 161. № 6. С. 1409–1411.
- Хомяков А.П.* Минералогия ультраапатитовых щелочных пород. М.: Наука, **1990**. 196 с.
- Якубович О.В., Каримова О.В., Ареева О.А., Боруцкий Б.Е.* Кристаллическая структура беталомоносовита: новые данные // Зап. РМО. **2014**. Ч. 143. № 6.
- Cámara F., Sokolova E., Hawthorne F.C., Abdu Y.* From structure topology to chemical composition. IX. Titanium silicates: revision of the crystal chemistry of lomonosovite and murmanite, Group-IV minerals // Miner. Mag. **2008**. V. 72. № 6. P. 1207–1228.
- Karup-Møller S.* Lomonosovite from the Ilimussaq intrusion, South Greenland // Neues Jahrb. Miner., Abh. **1983**. Bd. 148. H. 1. S. 83–96.
- Karup-Møller S.* Murmanite from the Ilimaussaq alkaline complex, South Greenland // Neues Jahrb. Miner., Abh. **1986**. Bd. 155. H. 1. S. 67–88.
- Nickel E.H., Mandarino J.A.* Procedures involving the IMA Commission on New Minerals and Mineral Names, and guidelines on mineral nomenclature. Appendix 1: Discredited mineral names // Miner. Mag. **1988**. Vol. 52. Pt. 2. № 365. P. 275–292.
- Ramsay W.* Geologische Beobachtungen auf der Halbinsel Kola. Nebst einem Anhang. Petrographische Beschreibung der Gesteine des Lujavurt // Fennia. **1890**. Vol. 3. No 7. S. 1–52 (на нем. яз.)
- Selivanova E.A., Yakovenchuk V.N., Pakhomovskiy Ya.A., Ivanyuk G. Yu.* Features of low-temperature alteration of Ti- and Nb-phyllosilicates under laboratory condition // Minerals as Advanced Materials I / Ed. S. Krivovichev / Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag. **2008**. P. 143–151.
- Villarroel H., Joel N.* International Mineralogical Association: Commission on New Minerals and Mineral Names // Miner. Mag. **1967**. Vol. 36. № 277. P. 131–136.