

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

КАТИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В ЗВЯГИНИТЕ: НОВЫЕ ДАННЫЕ О ЕГО СОСТАВЕ И СТРУКТУРЕ

© 2024 г. Д. чл. Т. Л. Паниковровский^{1,2*}, О. Ф. Гойчук¹, д. чл. В. Н. Яковенчук¹,
А. Н. Гостева^{3,4}, почетный член И. В. Пеков⁵, д. чл. С. В. Кривовичев^{1,2}

¹ Кольский научный центр РАН, ул. Ферсмана, 14, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра кристаллографии,
пер. Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199155 Россия

³ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, 184209, Академгородок 26а, Мурманская обл., Апатиты,
184209 Россия

⁴ Мурманский арктический университет, улица Спортивная, 13, Мурманск, 183010 Россия

⁵ Московский государственный университет, Геологический факультет, Ленинские горы, 1,
Москва, 119234 Россия

*e-mail: t.panikorovskii@ksc.ru

Поступила в редакцию: 01.05.2024

После доработки: 07.05.2024

Принята к публикации: 17.06.2024

Изучена ранее неизвестная модификация звягинита из агпаитового пегматита на г. Куамлеспахк, Ловозерский массив, Кольский п-ов. Она триклинная, пространственная группа $P-1$, $a = 5.4141(2)$, $b = 7.1410(6)$, $c = 12.0831(12)$ Å, $\alpha = 104.963(8)$, $\beta = 95.294(6)$, $\gamma = 90.048(5)^\circ$, $V = 449.24(6)$ Å³. Эта модификация образуется путем замещения, в результате которого за счет реакции природного катионного обмена $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \square + \text{Zn}^{2+}$ звягинит и по метрике элементарной ячейки отвечает эпистолиту. Эта модификация звягинита рассматривается как неупорядоченная, или звягинит-1Тс, в отличие от ранее известной модификации с удвоенным объемом элементарной ячейки (упорядоченная модификация, или звягинит-2Тс). Внедрение Zn^{2+} в разупорядоченной модификации звягинита происходит исключительно в октаэдрический слой, тогда как образование упорядоченного звягинита может быть связано с большей полнотой обмена, когда Zn^{2+} входит и в гетерополиэдрический слой, где его даже небольшой примеси достаточно для изменения геометрии диортогрупп Si_2O_7 , приводящего к удвоению элементарной ячейки. Вариации химического состава звягинита позволяют предложить для него обобщенную формулу $\text{Na}_{2-x}\text{ZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2[(\text{OH})_{2+x}\text{O}_{2-x}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$).

Ключевые слова: звягинит, кристаллическая структура, Арктика, Кольский полуостров, Ловозерский массив, гетерофиллосиликат

DOI: 10.31857/S0869605524050083, **EDN:** PCDGIS

ВВЕДЕНИЕ

Многие минералы, открытые в щелочных массивах Кольского полуострова, являются прототипами функциональных материалов, которые нашли свое применение в промышленных целях (Chukanov, Pekov, 2005). Особый интерес в этом ключе представляет изучение минералов, претерпевших постмагматические преобразования,

выражающиеся в декатионизации, гидратации, дегидратации, ионном обмене и т. п., а также определение механизмов и условий этих преобразований (Паниковровский и др. 2020). Ярким примером могут выступать гетерофиллосиликаты группы эпистолита, где образование целого ряда минералов обусловлено процессами ионного обмена: мурманит $\rightarrow$ вигришинит (Пеков и др. 2012), эпистолит $\rightarrow$ звягинит (Пеков и др. 2014), мурманит $\rightarrow$ кальциомурманит (Lykova et al., 2016).

Звягинит $\text{NaZnNb}_2\text{Ti}[\text{Si}_2\text{O}_7]_2\text{O}(\text{OH}, \text{F})_3(\text{H}_2\text{O})_{4+x}$ ($x < 1$) был открыт в гидротермально и гипергенно измененном ультраапаитовом пегматите с уссингитовым ядром (пегматит № 71, по нумерации Е. И. Семенова, 1972) на г. Малый Пункаруайв в Ловозерском щелочном массиве (Кольский полуостров). Этот минерал представляет собой аналог эпистолита $\text{Na}_4\text{Nb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, в котором в результате природного ионообмена часть Na^+ была замещена на Zn^{2+} (Пеков и др., 2014). В той же минеральной ассоциации немного ранее был найден и описан возникший аналогичным ионообменным путем Zn-аналог мурманита $\text{Na}_4\text{Ti}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ вигришинит $\text{Zn}_2\text{Ti}_{4-x}\text{Si}_x\text{O}_{14}(\text{OH}, \text{H}_2\text{O}, \square)_8$ ($x < 1$), который здесь более распространен, чем звягинит (Пеков и др. 2012). Оба минерала обнаружены в непосредственной близости с пустотами растворения сфалерита, иногда содержащими его реликты, а часто заполненными сауконитом, что служит ярким доводом в пользу ионообменной природы образования вигришинита и звягинита. Ионный обмен Na на Zn в минералах группы эпистолита был успешно подтвержден модельными экспериментами (Lykova et al., 2015).

Кристаллическая структура звягинита, как и других гетерофиллосиликатов, имеет слоистый характер. В ее основе лежат *HOH*-пакеты, состоящие из гетерополиэдрических слоев *H* (от *hetero*) и октаэдрических слоев *O* (от *octahedral*). Разнообразие природных гетерофиллосиликатов обусловлено различным составом и размещением компонентов, находящихся в межслоевом пространстве (внедрение различных катионных и анионных группировок), а также широким изоморфизмом в октаэдрических слоях (Ferraris 2008). Деформация *H*- или *O*-слоев вследствие катионного обмена при образовании вигришинита, звягинита, а также селивановаита $\text{NaFe}^{3+}\text{Ti}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_4$ (Pakhomovsky et al., 2018), приводит к росту числа независимых позиций в структуре и кратному увеличению параметров элементарной ячейки (п. э. я.) по сравнению с исходным мурманитом или эпистолитом (табл. 1). Наблюдаемое двухкратное увеличение объема ячейки у звягинита относительно эпистолита происходит из-за упорядоченного замещения части Na^+ катионами Zn^{2+} в *O*-слое (Пеков и др., 2014). Экспериментальные исследования, моделирующие условия образования вигришинита из мурманита, были проведены И. С. Лыковой с соавторами, изучившими механизм замещения $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \square + \text{Zn}^{2+}$ в *H*-слое минерала (Lykova et al., 2015). При образовании селивановаита, как и вигришинита, происходит изменение координационного числа Na с 8 (в исходном мурманите) до 6 в *H*-слое за счет замещения по схеме $3\text{Na}^+ \leftrightarrow \square + \text{Fe}^{3+}$ (Pakhomovsky et al., 2018).

В работе (Sokolova, Hawthorne, 2018) был исследован образец звягинита с первоналичного местонахождения (г. Малый Пункаруайв), однако это не был оригинальный материал, изученный в работе (Пеков и др., 2014). По результатам этого исследования для звягинита была предложена новая формула: $\text{Na}_2\text{ZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а также новая установка в пр. гр. C-1: трансформация ячейки производится с использованием матрицы $(-110\ 110\ 00-1)$. Увеличенные п. э. я. по сравнению с исходным эпистолитом авторы связывают с упорядочением Zn и вакансий в *O*-слое, а также Na и вакансий в *H*-слое. В списке минеральных видов Международной минералогической ассоциации на март 2024 (Pasero, 2024) для звягинита указана формула, предложенная в работе (Sokolova, Hawthorne, 2018), несмотря на то, что она не согласуется с химическим составом голотипного материала.

При исследовании минералогии ультращелочного пегматита на г. Куамдеспак в Ловозерском массиве (рис. 1) нами был встречен звягинит. Это его вторая находка,

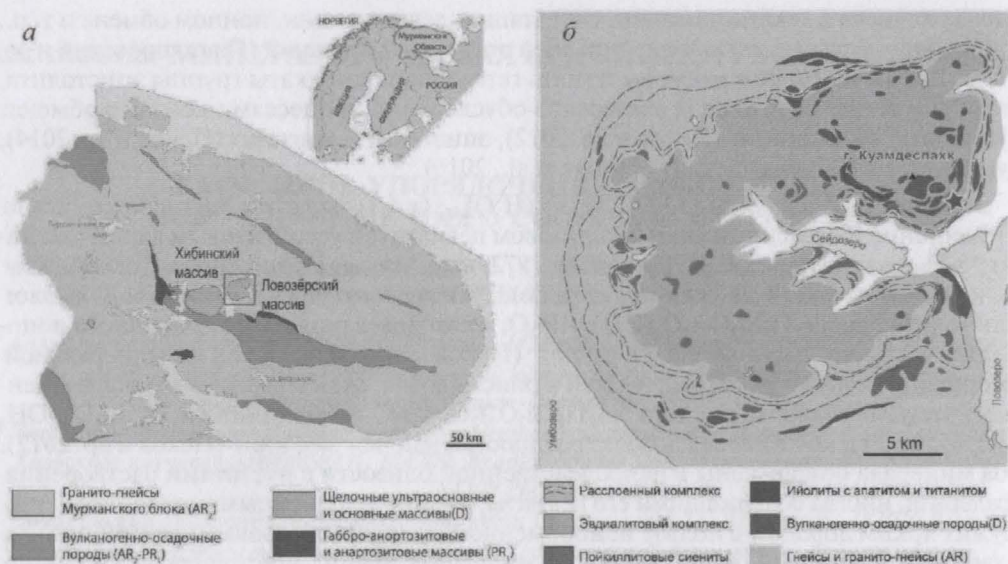


Рис. 1. Географическое положение Ловозерского массива на Кольском полуострове и геологическая схема Ловозерского массива, на которой показано местоположение пегматита на г. Куамдеспяхк.

Fig. 1. Location of the Lovozero massif at Kola peninsula and geological scheme of the Lovozero massif with marked location of the pegmatite at Mt. Kuamdespakhk.

и куамдеспяхкский звягинит соответствует формуле, предложенной авторами работы (Sokolova, Hawthorne, 2018) для изученного ими минерала. В то же время, наш образец отличается от исследованного в процитированной работе кристаллической структурой. В связи с этим встает вопрос не только о химическом, но и о структурном внутривидовом разнообразии звягинита. Очевидно, что для звягинита, как и ряда других гетерофиллосиликатов, например, параломоносита (беталомосовита: Lykova et al., 2018) характерен изменчивый состав, а также деформации *H*- и *O*-слоев, влияющие на особенности структуры, и в связи с этим особую важность приобретают проблемы номенклатуры таких минералов. Мы также постарались ответить на вопрос, в каких случаях и почему возникает упорядочение в структурах подобных мурманиту и эпистолиту минералов и каковы могут быть причины изменения метрики элементарной ячейки.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ

Изученный в настоящей работе минерал обнаружен в ультраагпаитовом существенном уссингитовом пегматите, который приурочен к комплексу пойкилитовых сиенитов Ловозерского щелочного массива (рис. 1, а). Этот пегматит находится в ледниковом цирке на восточном склоне горы Куамдеспяхк (рис. 1, б) и сложен в основном блоками мономинерального темно-розового уссингита размером до 50 см с его же хорошо образованными кристаллами в трещинах. В уссингит врастают крупные кристаллы шизолита (до 20 см в длину и до 1.5 см шириной), округлые агрегаты (до 10 см) и хорошо образованные кристаллы (до 1 см) чкаловита с белыми фарфоровидными корочками ловдари-та, ромбоздрические кристаллы стенструпина-(Се) (до 8 мм), пластинчатые кристаллы мурманита (до 10 см в длину), выделения малинового, но на свету обесцвечивающегося S-содержащего содалита (до 20 см), коричневые кристаллы шабазита, лимонно-желтые кристаллы беловита-(Се) (до 1 см в длину и до 3 мм в толщину), буровато-черные

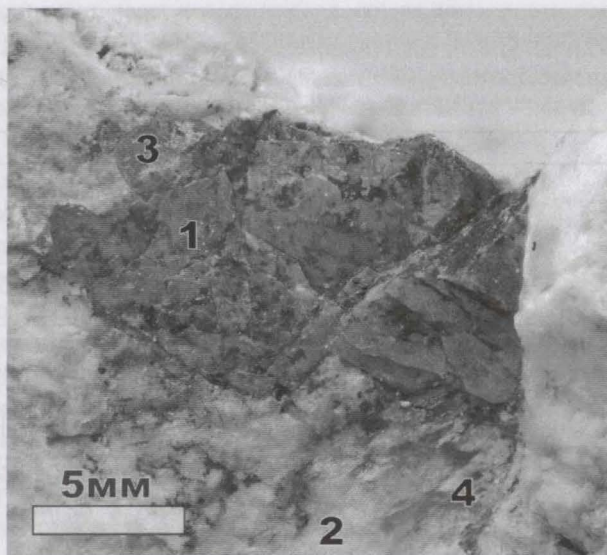


Рис. 2. Пластины звягинита (1) в уссингите (2) с гоннардитом (3) и характерными пустотами растворения сфалерита, частично заполненными рыжим сауконитом (4). Пегматита на г. Куамдеспакх, Ловозерский массив.

Fig. 2. Lamellae of zvyaginite (1) in ussingite (2) with gonnardite (3) and characteristic voids after leached sphalerite partially filled by orange sauconite (4). The pegmatite at Mt. Kuamdespakhk, Lovozero massif.

выделения тодорокита, образующие псевдоморфозы по сферолитам шизолита, пучки призматических кристаллов гоннардита, сферолиты золотистого лампрофилита. В трещинах обильны прозрачные уплощенные кристаллы гмелинита (до 0.8 мм). Пористые массы бериллита (до 5 см) ассоциируют с серовато-зеленым сфалеритом (зерна до 8 мм).

В центральной зоне уссингитового пегматита встречены неизмененные пластины эпистолита (до 2 см) и зональные по содержанию Zn кристаллы звягинита (до 1.2 см), которые соседствуют с пустотами растворения сфалерита, частично заполненными рыжим сауконитом (рис. 2).

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Определение химического состава звягинита проводилось на электронном микроскопе ZEISS EVO 25 UltimMax 170, оснащенном энергодисперсионным анализатором AZtecLive. Advanced *Ultim Max* 100 (режим EDS, 20 кВ, 2 нА, диаметр пучка 5 мкм). Аналитические результаты приведены в табл. 2. При измерении в качестве стандартов использованы: лоренценит (Na $K\alpha$, Ti $L\alpha$), волластонит (Si $K\alpha$, Ca $K\alpha$), ортоклаз (K $K\alpha$), гематит (Fe $K\alpha$), $MnCO_3$ (Mn $K\alpha$), сфалерит (Zn $K\alpha$), $LiNbO_3$ (Nb $L\alpha$), циркон (Zr $L\alpha$), $Y_3Al_5O_{12}$ (Al $K\alpha$). Содержание H_2O рассчитано в соответствии с данными уточнения кристаллической структуры. Содержание F ниже предела обнаружения (< 0.25 мас.%).

Химический состав минерала соответствует следующей эмпирической формуле (среднее по 12 анализам), рассчитанной на $Si+Al = 4$ атома на формулу (ниже — а. ф.) при составе анионной части $O_{14}(O, OH)_4$ и 4 молекулах H_2O на формулу, в программе MINAL (Dolivo-Dobrovolsky, 2016): $(Na_{1.76}Ca_{0.33}K_{0.07})_{\Sigma 2.16}(Nb_{1.70}Ti_{0.22}Zr_{0.05}Fe_{0.01})_{\Sigma 1.98}Ti_{1.00}(Zn_{0.98}Mn_{0.31}\square_{0.71})_{\Sigma 2.00}(Si_{3.82}Al_{0.18})_{\Sigma 4.00}O_{14.00}[O_{2.49}OH_{1.51}]_{\Sigma 4.00} \cdot 4H_2O$ (группировка компонентов произведена в соответствии со структурными данными — см. ниже).

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки для минералов эволюционных рядов эпистолит-звягинит, мурманит-вигришинит и мурманит-селивановаит (по литературным данным)**Table 1.** Unit cell parameters for the epistolite-zvyaginite, murmanite-vigrishinite and murmanite-selivanovaite evolution series minerals (earlier published data)

Минерал	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ	V	Ссылка
эпистолит	5.460	7.170	12.041	103.63	96.01	89.98	455.4	Sokolova, 2000
звягинит	8.99	8.97	12.14	74.24	80.84	74.08	900.8	Пеков и др., 2014
мурманит	5.388	7.058	12.17	93.51	107.94	90.09	439.55	Samara et al., 2008
вигришинит	8.743	8.698	11.581	91.54	98.29	105.65	837.2	Пеков и др., 2012
селивановаит	8.673	8.694	12.217	92.70	108.46	105.40	833.4	Pakhomovsky et al., 2018

Таблица 2. Химический состав звягинита из пегматита г. Куамдеспакх, Ловозерский массив**Table 2.** Chemical composition of zvyaginite from the pegmatite at Mt. Kuamdespakhk, Lovozero massif

Компонент	Zv-1—7	Zv-1—6	Zv-1—12	Zv-1—9	Zv-1—11	Zv-1—10	среднее
SiO ₂	27.63	29.47	27.12	24.92	25.16	23.10	27.63
TiO ₂	12.54	11.85	10.49	11.94	10.69	10.04	11.79
Al ₂ O ₃	0.43	0.69	1.13	1.88	1.96	2.22	0.99
FeO	0.13	0.13	0.15	0.20	0.22	0.18	0.14
MnO	0.96	1.35	3.16	5.02	5.49	6.99	2.60
CaO	2.02	2.71	2.12	2.05	1.94	2.07	2.19
Na ₂ O	7.46	6.58	6.00	5.16	5.02	4.95	6.56
K ₂ O	0.31	0.58	0.45	0.32	0.26	0.33	0.38
ZnO	6.40	8.60	9.72	12.40	13.55	15.42	9.57
P ₂ O ₅	-	-	-	0.21	0.18	-	0.03
ZrO ₂	-	1.08	1.16	0.69	0.83	0.99	0.73
Nb ₂ O ₅	29.63	28.66	25.88	24.84	23.10	21.48	27.24
H ₂ O*							10.26
Сумма	87.52	91.70	87.38	89.61	88.39	87.77	100.10
Коэффициенты в формулах, рассчитанные на (Si+Al+P) = 4							
Si ⁴⁺	3.93	3.89	3.81	3.65	3.64	3.59	3.83
Al ³⁺	0.07	0.11	0.19	0.32	0.33	0.41	0.17
P ⁵⁺	-	-	-	0.03	0.02	-	4.00
ΣT	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Nb ⁵⁺	1.90	1.71	1.65	1.64	1.51	1.51	1.71
Ti ⁴⁺	1.34	1.18	1.11	1.31	1.16	1.17	1.23
Zr ⁴⁺	-	0.07	0.08	0.05	0.06	0.08	0.05
ΣNb(1) + Ti(2)	3.24	2.96	2.84	3.00	2.73	2.76	2.99
Ca ²⁺	0.31	0.38	0.32	0.32	0.30	0.34	0.33
Na ⁺	2.06	1.68	1.63	1.47	1.41	1.49	1.76
K ⁺	0.06	0.10	0.08	0.06	0.05	0.07	0.07
Zn ²⁺	0.67	0.84	1.01	1.34	1.45	1.77	0.98
Fe ²⁺	0.02	0.01	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02
Mn ²⁺	0.12	0.15	0.38	0.62	0.67	0.92	0.31
ΣZn(1) + Na(1) + Na(2)	3.24	3.16	3.44	3.83	3.91	4.61	3.47
H ⁺							9.51

Примечание. * — содержание H₂O рассчитано по данным рентгеноструктурного анализа.

Из особенностей химического состава следует отметить положительную корреляцию между Mn и Zn, а также отрицательную корреляцию между Zn и Na. Содержание Zn варьирует в широких пределах (от 6.4 до 15.4 мас.%), что косвенно подтверждает ионообменное происхождение минерала. Также в ассоциации со звягинитом был встречен Zn-содержащий эпистолит с 2.8—4.7 мас.% Zn O.

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Инфракрасный (ИК) спектр звягинита был получен с использованием ФТ-803 (Россия, Новосибирск, НПО «Симекс», 2022) в таблетках KBr в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} при комнатной температуре. Для улучшения соотношения сигнал/шум число сканирований устанавливалось равным 16 сканов. Обработка спектров проводилась по алгоритмам, реализованным в программном пакете OriginPro 8.1.

ИК-спектр звягинита приведен на рис. 3 и хорошо согласуется со спектром голо-типного звягинита (Пеков и др. 2014). Наиболее интенсивные полосы поглощения при 1092 , 1053 , 1022 см^{-1} практически сливаются в одну полосу и соответствуют валентным колебаниям Si—O—Si связей в группах Si_2O_7 . Интенсивная полоса при 941 см^{-1} отнесена к валентным колебаниям Si—O связей для апикальных вершин SiO_4 тетраэдров (Пеков и др. 2014). Слабая полоса при 765 см^{-1} , обычно не фиксируемая в спектрах гетерофиллосиликатов, может быть отнесена к либрационным модам колебаний O—H связей (Орловский, Панарин 2017), либо к деформационным колебаниям Ti—O...H (Пеков и др. 2012). Интенсивная полоса при 681 см^{-1} соответствует асимметричным

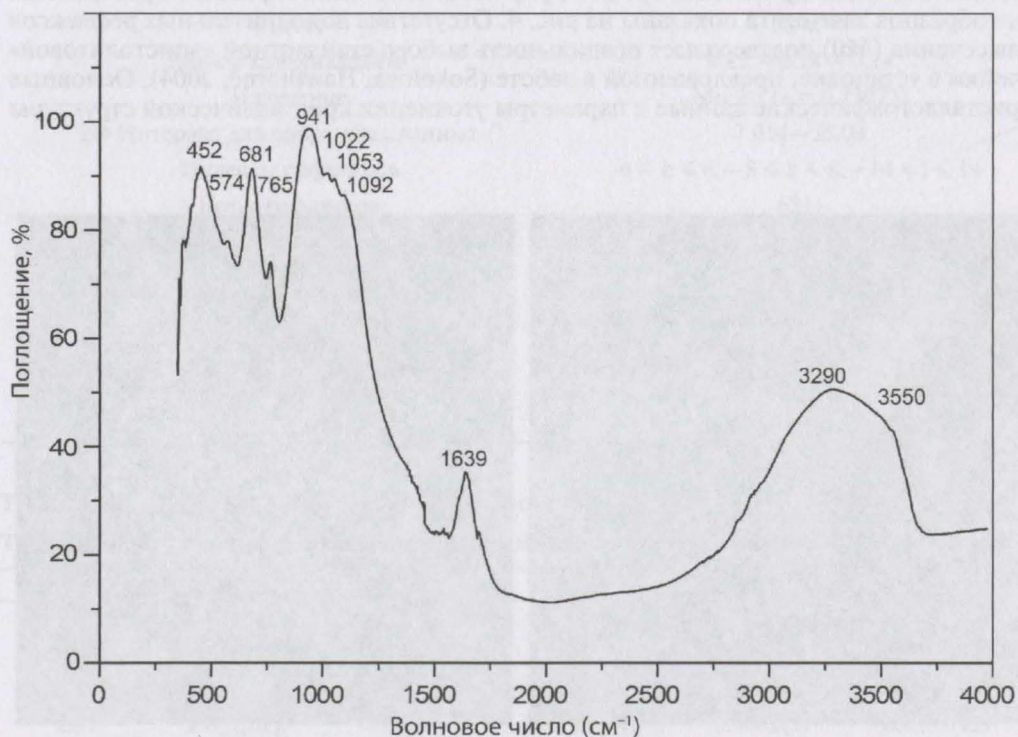


Рис. 3. Инфракрасный спектр звягинита из пегматита на г. Куамдеспакх, Ловозерский массив.

Fig. 3. Infrared spectrum of zvyaginite from the pegmatite at Mt. Kuamdespakhk, Lovozero massif.

деформационным колебаниям Si–O связей. Слабая полоса при 574 см^{-1} отнесена к комбинированным модам валентных колебаний (Ti–O, Nb–O, Zn–O). Полоса поглощения при 452 см^{-1} отнесена к различным модам деформационных колебаний в тетраэдрах SiO_4 (Яковенчук и др. 2024).

Интенсивная полоса при 1639 см^{-1} отвечает деформационным колебаниям H–O–H связей в H_2O молекулах, а широкие интенсивные полосы при 3290 и 3550 см^{-1} отнесены к валентным колебаниям O–H связей в O–H группах и молекулах H_2O соответственно.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Монокристалл звягинита размерами $0.22 \times 0.14 \times 0.14\text{ мм}^3$ был закреплен на полиуретановой петле диаметром 150 мкм при помощи вазелинового масла. Более полусферы рентген-дифракционных данных было собрано с использованием монокристалльного дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy-S. Поправка на поглощение была определена эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме калибрования SCALE ABSPACK, в программном комплексе *CrysAlisPro* (Agilent Technologies, 2014). Относительно высокие значения итогового R_1 -фактора (табл. 1; $R_1 = 0.092$) связаны с качеством исходных кристаллов, образовавшихся в результате реакций природного ионного обмена. Аналогично, высокие значения R_1 -фактора получены в более ранних исследованиях структур вигришинита ($R_1 = 0.17$, Пеков и др. 2012), селивановаита ($R_1 = 0.19$, Pakhomovsky et al., 2018) и звягинита ($R_1 = 0.098$, Sokolova, Hawthorne, 2018). Тем не менее, изложенные ниже основные результаты рентгеноструктурного анализа (PCA) содержат реалистичные параметры тепловых смещений атомов и находятся в хорошем согласии с данными химического анализа и ИК-спектроскопии. Реконструированные сечения обратного пространства для образцов звягинита показаны на рис. 4. Отсутствие дополнительных рефлексов для сечения $(hk0)$ подтверждает правильность выбора стандартной «эпистолитовой» ячейки в установке, предложенной в работе (Sokolova, Hawthorne, 2004). Основные кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры

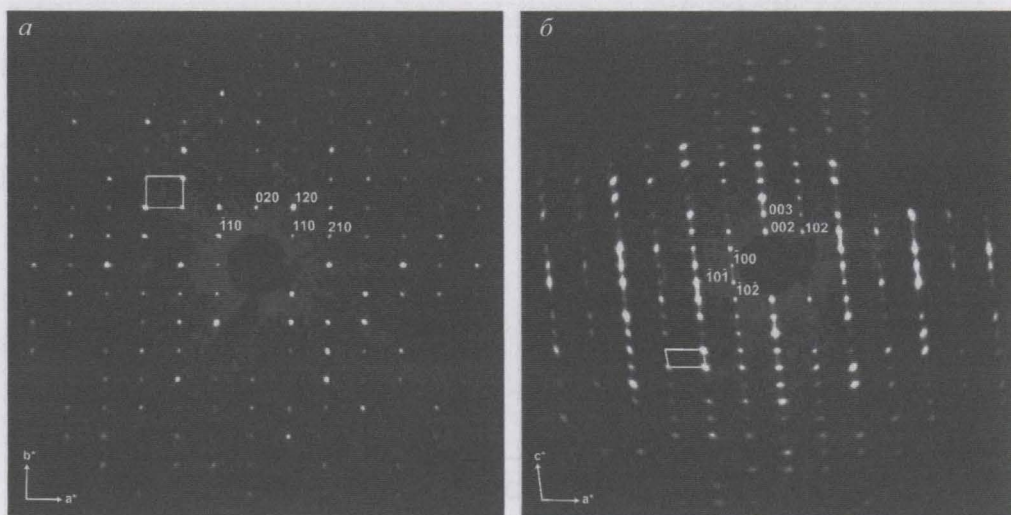


Рис. 4. Реконструированные сечения обратного пространства для образцов звягинита: $(hk0)$ — а и $(h0l)$ — б.
Fig. 4. Reconstructed sections of reciprocal space obtained for zvyaginite: $(hk0)$ — а and $(h0l)$ — б.

звягинита приведены в таблице 3; координаты атомов, заселенности и параметры атомных смещений — в таблице 4; избранные межатомные расстояния — в таблице 5; анизотропные параметры атомных смещений — в таблице 6, а анализ локального баланса валентностей представлен в таблице 7.

Таблица 3. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры звягинита

Table 3. Crystallographic data and crystal-structure refinement parameters for zvyaginite

Температура/К	293(2)
Сингония	триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	5.4141(2)
<i>b</i> /Å	7.1410(6)
<i>c</i> /Å	12.0831(12)
α /°	104.963(8)
β /°	95.294(6)
γ /°	90.048(5)
Объем/Å ³	449.24(6)
<i>Z</i>	1
ρ_{calc} /г/см ³	2.961
μ /мм ⁻¹	3.472
<i>F</i> (000)	384.0
Размер кристалла/мм ³	0.22 × 0.14 × 0.14
Излучение	Mo <i>K</i> α (λ = 0.71073)
2 θ Интервал для собранных данных /°	7.014–53.00
Индексы рефлексов	–6 ≤ <i>h</i> ≤ 6, –8 ≤ <i>k</i> ≤ 8, –14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Всего рефлексов	6211
Независимые рефлексy	1755 [<i>R</i> _{int} = 0.0466, <i>R</i> _{sigma} = 0.0342]
Рефлексy/ограничения/параметры	1755/0/166
<i>S</i>	1.141
Индексы сходимости [<i>I</i> >= 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0921, <i>wR</i> ₂ = 0.2334
Индексы сходимости [по всем данным]	<i>R</i> ₁ = 0.0958, <i>wR</i> ₂ = 0.2354
σ_{max} , σ_{min} , e Å ⁻³	3.13/–1.92

Таблица 4. Координаты атомов и заселенности позиций в структуре звягинита

Table 4. Atomic coordinates and occupancies (Å²) in the crystal structure of zvyaginite

Позиция	Заселенность	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Nb1	Nb _{0.83} Ti _{0.11} □ _{0.06}	0.7984(2)	0.88845(18)	0.24162(11)	0.0192(5)
Zr1	□ _{0.94} Zr _{0.06}	0.802(3)	0.751(2)	0.2413(12)	0.003(3)
Ti2	Ti _{1.00}	½	½	½	0.0252(9)
Zn1	Zn _{0.54} □ _{0.46}	0.0001(5)	0.7434(4)	0.5002(3)	0.0253(12)
Si2	Si _{1.00}	0.3022(6)	0.6091(5)	0.2635(3)	0.0198(9)
Si1	Si _{1.00}	0.3030(6)	0.1874(5)	0.2639(3)	0.0201(9)

Таблица 4. Окончание

Позиция	Заселенность	x	y	z	U_{iso}
Na1	Na _{0.59□0.41}	0.2158(16)	0.6248(14)	0.7956(10)	0.034(4)
Na2	Na _{0.67□0.33}	½	0	½	0.027(4)
O1	O _{1.00}	0.0468(17)	0.0717(14)	0.2203(10)	0.034(2)
O2	O _{1.00}	0.2913(19)	0.3774(14)	0.2127(9)	0.034(2)
O3	O _{1.00}	0.3333(18)	0.2601(13)	0.4032(9)	0.030(2)
O4	O _{1.00}	0.5383(18)	0.0685(16)	0.2182(10)	0.040(3)
O5	O _{1.00}	0.0475(17)	0.6874(14)	0.2197(10)	0.036(3)
O6	O _{1.00}	0.5397(17)	0.6881(16)	0.2166(10)	0.039(3)
O7	O _{1.00}	0.3318(18)	0.6580(13)	0.4027(9)	0.031(2)
O8	OH _{1.00}	0.2226(17)	0.5401(13)	0.5914(8)	0.027(2)
O9	O _{0.845} OH _{0.155}	0.8331(19)	0.952(2)	0.3940(10)	0.053(4)
O10	H ₂ O _{1.00}	0.761(3)	0.803(2)	0.0424(12)	0.062(4)
O11	H ₂ O _{1.00}	0.244(2)	0.735(3)	0.9659(19)	0.098(7)

Таблица 5. Длины связей (Å) в кристаллической структуре звягинита

Table 5. Selected bond lengths (Å) in the crystal structure of zvyaginitite

Nb1-O1	1.955(10)	Si1-O4	1.593(10)
Nb1-O5	1.955(9)	<Si1-O>	1.608
Nb1-O4	1.958(11)		
Nb1-O6	1.948(10)	Si2-O7	1.619(11)
Nb1-O9	1.770(11)	Si2-O2	1.608(10)
Nb1-O10	2.315(14)	Si2-O5	1.586(9)
<Nb1-O>	1.984	Si2-O6	1.610(10)
		<Si2-O>	1.606
Ti2-O7 2x	1.994(9)		
Ti2-O3 2x	1.971(10)	Na1-O8	2.387(15)
Ti2-O8 2x	1.924(9)	Na1-O1	2.631(14)
<Ti2-O>	1.963	Na1-O2	2.738(13)
		Na1-O2	2.680(13)
Zn1-O7	2.238(11)	Na1-O5	2.602(14)
Zn1-O3	2.241(10)	Na1-O4	2.612(15)
Zn1-O8	2.315(10)	Na1-O6	2.577(15)
Zn1-O8	2.317(9)	Na1-O11	2.00(2)
Zn1-O9	2.351(14)	<Na1-O>	2.528
Zn1-O9	2.337(14)		
<Zn1-O>	2.300	Na2-O7 2x	2.548(9)
		Na2-O3 2x	2.562(9)
Si1-O3	1.621(11)	Na2-O9 2x	2.283(10)
Si1-O1	1.588(9)	<Na2-O>	2.464
Si1-O2	1.628(10)		

Таблица 6. Анизотропные параметры атомных смещений ($\text{\AA}^2$) атомов в кристаллической структуре звягинита**Table 6.** Anisotropic parameters of atomic displacements ($\text{\AA}^2$) of atoms in the crystal structure of zvyaginite

Позиция	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nb1	0.0056(6)	0.0156(8)	0.0382(9)	0.0100(5)	0.0032(4)	-0.0016(4)
Ti2	0.0206(17)	0.0118(16)	0.043(2)	0.0103(14)	-0.0081(14)	-0.0058(12)
Zn1	0.0121(15)	0.0214(17)	0.045(2)	0.0114(13)	0.0076(11)	-0.0021(11)
Si1	0.0073(15)	0.0115(16)	0.043(2)	0.0102(14)	0.0026(13)	-0.0012(12)
Si2	0.0092(15)	0.0096(16)	0.042(2)	0.0094(14)	0.0027(13)	-0.0020(12)
Na1	0.015(5)	0.029(6)	0.059(7)	0.010(4)	0.006(4)	0.001(4)
Na2	0.019(6)	0.020(6)	0.049(8)	0.015(5)	0.016(5)	-0.001(4)
O1	0.015(4)	0.025(5)	0.061(7)	0.013(5)	-0.002(4)	-0.006(4)
O2	0.037(6)	0.023(5)	0.048(6)	0.020(4)	0.009(4)	0.004(4)
O3	0.029(5)	0.018(5)	0.045(6)	0.011(4)	0.002(4)	0.000(4)
O4	0.021(5)	0.037(6)	0.062(7)	0.007(5)	0.013(5)	0.002(4)
O5	0.018(5)	0.024(5)	0.067(7)	0.016(5)	-0.001(4)	0.018(4)
O6	0.017(5)	0.041(6)	0.063(7)	0.020(5)	0.011(4)	-0.006(4)
O7	0.030(5)	0.015(4)	0.048(6)	0.011(4)	-0.002(4)	-0.005(4)
O8	0.030(5)	0.017(4)	0.035(5)	0.007(4)	0.009(4)	-0.006(4)
O9	0.015(5)	0.103(11)	0.037(6)	0.011(6)	0.005(4)	-0.005(6)
O10	0.054(8)	0.077(10)	0.053(8)	0.012(7)	0.002(6)	0.004(7)
O11	0.025(7)	0.151(18)	0.160(18)	0.112(15)	0.017(8)	0.003(9)

Таблица 7. Баланс валентных усилий (в валентных единицах, в. е.) в кристаллической структуре звягинита***Table 7.** Bond-valence analysis (in valence units, v. u.) in the crystal structure of zvyaginite

Атом	Nb1**	Ti2	Zn1**	Si1	Si2	Na1**	Na2**	Σ
O1	0.76			1.10		0.06		1.92
O2				0.99	1.04	0.05 ²⁻		2.13
O3		0.66 ²⁻	0.13	1.01			0.09 ²	1.89
O4	0.75			1.09		0.07		1.91
O5	0.76				1.11	0.07		1.94
O6	0.77				1.04	0.07		1.88
O7		0.62 ²⁻	0.13		1.01		0.09 ²⁻	1.85
O8		0.74 ²⁻	0.21			0.12		1.07
O9	1.25		0.19				0.18 ²⁻	1.62
O10	0.29							0.29
O11						0.34		0.34
Σ	4.58	4.04	0.66	4.19	4.20	0.83	0.72	

Примечание. * – рассчитано с использованием параметров валентностей связей из работы (Bresle, O'Keefe, 1991). ** – рассчитано с использованием уточненных заселенностей $\text{Nb}_{0.83}\text{Ti}_{0.11}$, $\text{Zn}_{0.54}$, $\text{Na}_{0.59}$ и $\text{Na}_{0.67}$ для позиций Nb1, Zn1, Na1 и Na2, соответственно.

Общая проекция кристаллической структуры звягинита из пегматита на г. Куамдеспакх приведена на рисунке 5, а. Октаэдрический слой (Рис. 5б) состоит из реберно-связанных октаэдров Ti2, Zn1 и Na2. Позиция Ti2 окружена 4-мя атомами O^{2-} и двумя

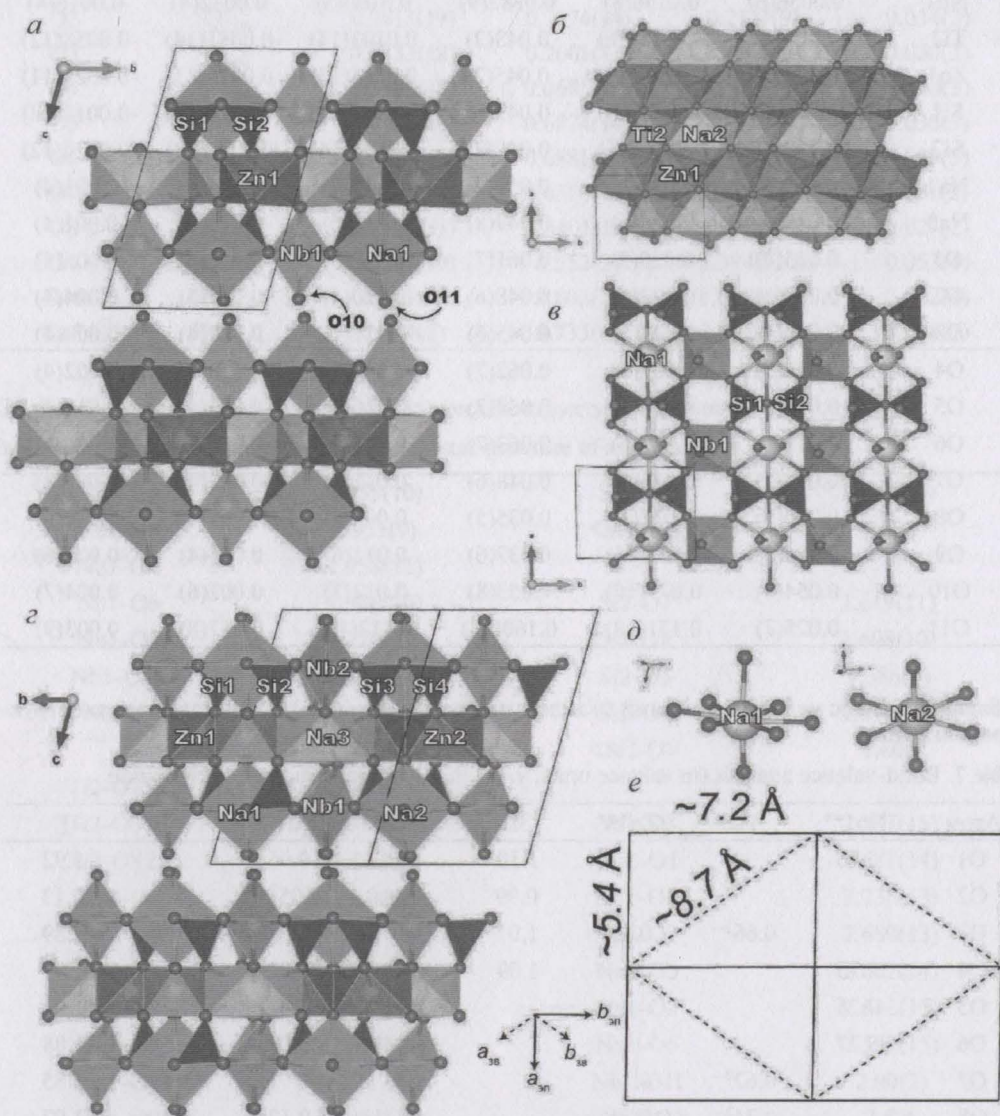


Рис. 5. Кристаллическая структура звягинита из пегматита на г Куамдеспакх, Ловозерский массив: общая проекция (а), проекция (О) октаэдрического слоя (б), проекция (Н) гетерополиэдрического слоя (в). Общая проекция упорядоченной структуры звягинита по данным (Пеков и др. 2014) (г), локальная координация Na в неупорядоченном звягините (д), соотношение элементарных ячеек упорядоченного (сплошная линия) и неупорядоченного (прерывистая линия) звягинита (е).

Fig. 5. Crystal structure of zvyaginite from pegmatite at Mt. Kuamdespakhk, Lovozero massif: general projection (a), projection of (O) octahedral sheet (б), projection of (H) heteropolyhedral sheet (в). General projection of the ordered structure of zvyaginite according to (Pekov et al., 2014) (г), local coordination of Na in disordered zvyaginite (д); relationship between unit cells of ordered (dashed line) and disordered (solid line) zvyaginite (е).

ОН⁻-группами, расстояние <Ti2–O> составляет 1.963 Å, что вкпе с наблюдаемым фактором рассеяния данной позиции соответствует ее полной заселенностью атомами Ti. Уточненные заселенности позиций Zn1 и Na2 составили $Zn_{0.54}$ и $Na_{0.69}$ соответственно.

Гетерополиэдрический слой (рис. 5, в) содержит две независимые тетраэдрические позиции Si1 и Si2 со средними длинами связей Si–O 1.608 и 1.606 Å, что соответствует их полной заселенности исключительно атомами Si. Позиция Nb1 находится в октаэдрической координации и связана с пятью атомами O и молекулой воды H₂O10, длины связей Nb1–O находятся в диапазоне 1.770–1.960 Å, а расстояние Nb1–H₂O10 составило 2.315 Å. Уточненная заселенность позиции составила $[Nb_{0.83}Ti_{0.11}]_{0.94}$, причем на расстоянии 0.90 Å от позиции Nb1 был обнаружен пик остаточной электронной плотности, который не имеет физического значения. Пик был ассоциирован с дополнительной позицией внутри Nb-октаэдра с заселенностью $Zr_{0.06}$. Следует отметить, что наиболее интенсивные пики остаточной электронной плотности 3.13 и 3.02 e⁻ находятся на расстоянии 0.96 Å и расположены симметрично относительно позиции Nb1, параллельно слоям в структуре. Подобные пики остаточной электронной плотности в структуре селивановаита (Pakhomovsky et al. 2018) были связаны с ошибками укладки слоев. Дополнительные пики электронной плотности вблизи октаэдрической позиции Nb1 также наблюдались и в структуре исходного эпистолита (Sokolova, Hawthorne, 2004). Позиция Na1 с КЧ = 8 расположена в центре 6-членных колец, образованных двумя группами Si₂O₇ и двумя октаэдрами NbO₆. В координационную сферу Na1 входят 6 атомов O²⁻, ОН⁻-группа и молекула H₂O. Уточненная заселенность позиции Na1 составила 0.59.

Анализ валентных усилий позволил обнаружить пониженную сумму для позиции O9 в 1.67 в. е., что указывает на ее частичную заселенность гидроксил-анионами (Табл. 4,7).

Кристаллохимическая формула звягинита, определенная по данным рентгеноструктурного анализа, может быть записана так: $(Na_{1.85}□_{1.15})_{Σ3.00}(Zn_{1.08}□_{0.92})_{Σ2.00}(Nb_{1.66}Ti_{0.22}Zr_{0.12})_{Σ2.00}Ti(Si_2O_7)_2O_{1.67}(OH)_{2.33}·4H_2O$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Различие между эмпирической и структурной формулами изученного нами звягинита заключается в присутствии в первой 0.31 а. ф. Mn²⁺, поэтому формулы также немного отличаются величиной отношения О/ОН, что необходимо для достижения баланса зарядов. Примесь Mn, возможно, обусловлена присутствием тонких вростков одного из продуктов выветривания эпистолита — рентгеноаморфного герасимовскита (Mn, Ca)(Nb, Ti)₅O₁₂·9H₂O (см. Semenov et al., 1968).

Почему в одном случае внедрение катионов Zn²⁺ приводит к возникновению у звягинита элементарной ячейки с удвоенным относительно эпистолита объемом (рис. 5г), как это установлено в работах (Пеков и др. 2014, Sokolova, Hawthorne, 2004), а в другом звягинит сохраняет параметры ячейки исходного минерала? Для ответа на этот вопрос рассмотрим различия в геометрии H- и O-слоев в структурах ранее изучавшегося звягинита из пегматита № 71 на г. Малый Пункрауайв и исследованного в настоящей работе звягинита из пегматита на г. Куамдеспакх.

При исследовании механизма внедрения ионов Fe³⁺ в H-слой в селивановаите было замечено, что замена ½ атомов Na в позиции Na1 (рис. 5, д) на Fe³⁺, а другой ½ атомов Na на вакансию приводит к «стягиванию» вершин диортогруппы Si₂O₇ к вершине Fe-октаэдра, и такому же «растягиванию» в случае вакансии (Pakhomovsky et al., 2018). Подобный механизм кристаллохимической адаптации, когда в H-слое в половине позиций Na⁺ (с КЧ = 8) замещается Zn²⁺ (с КЧ = 6), другая же половина позиций Na⁺ остается вакантной (с КЧ = 8), реализуется при образовании вигришинита. То есть, в слое по двум направлениям возникает упорядочение «октаэдр-вакансия», что и вызывает увеличение параметров элементарной ячейки (рис. 5, е), и такую ячейку мы

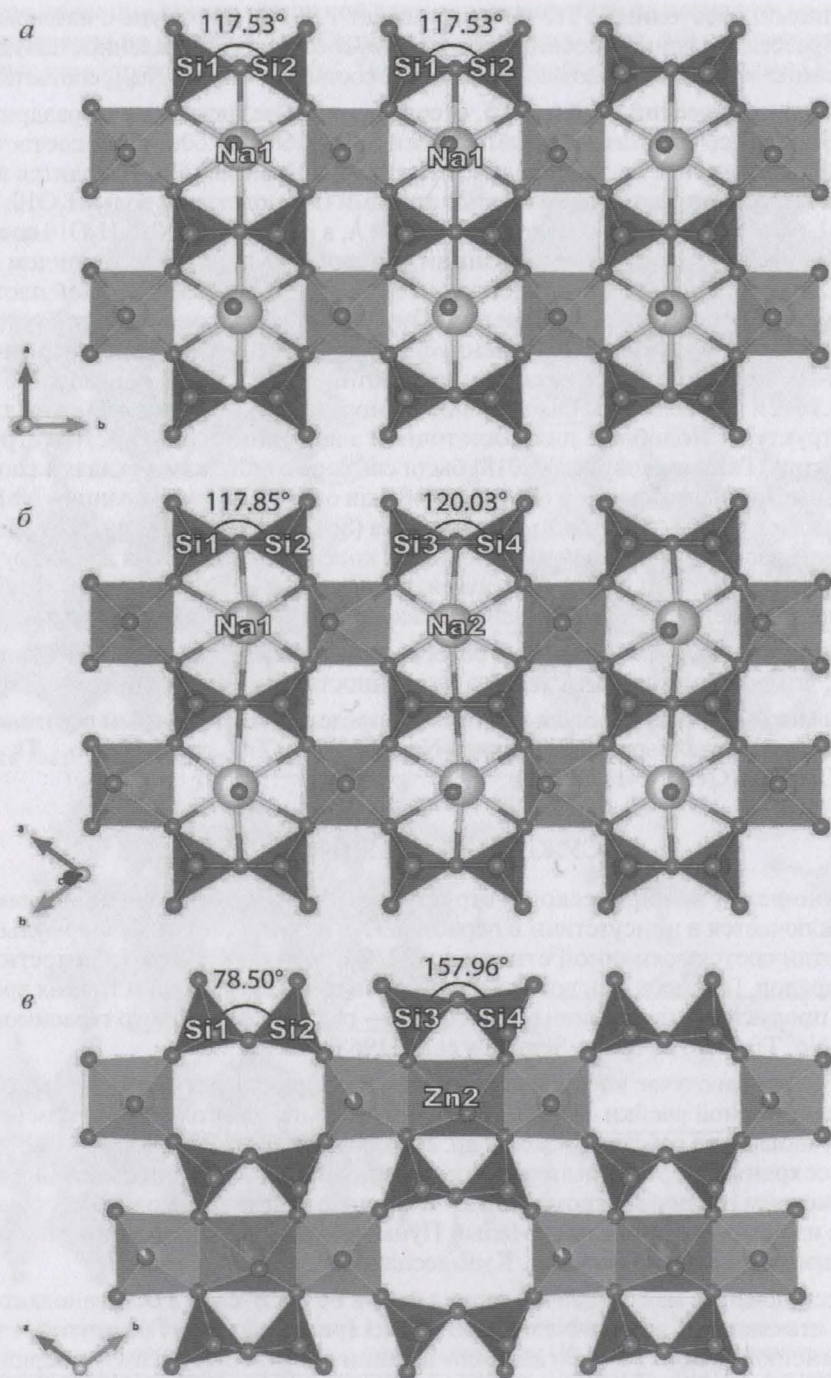


Рис. 6. Проекция (H) гетерополиэдрического слоя звягинита: из пегматита на г Куамдеспакх, Ловозерский массив (а), звягинита по (Пеков и др., 2014) (б), вигришинита по (Lykova et al., 2015) (в).

Fig. 6. Projection(H) of heteropolyhedral layer of zvyaginite: from pegmatite at Mt. Kuamdespakhk (a), zvyaginite from (Pekov et al., 2014) (b), vigrishinite from (Lykova et al., 2015) (c), Lovozero massif.

ниже будем называть *упорядоченной*, тогда как ячейку изученного в настоящей работе звягинита — *неупорядоченной*.

Изменение ориентации диортогруппы Si_2O_7 в вигришините относительно исходного мурманита (Рис. 6в) отчетливо фиксируется по углам О-О-О между ребрами пар тетраэдров Si1O_4 и Si2O_4 , и Si3O_4 и Si4O_4 , сходящимися на мостиковых атомах кислорода, которые равны 78.50 и 157.96° соответственно. Различие между аналогичными углами, в структуре упорядоченного звягинита (Пеков и др., 2014), составляет чуть больше 2° (Рис. 6б), в то время как в исследованном нами образце звягинита оба угла О-О-О одинаковы и составляют 117.53° (рис. 6, а). Вполне вероятно, что часть катионов Zn^{2+} (см. в оригинальном описании структуры звягинита) внедряется также в позицию Na1 (с КЧ = 8) и «стягивает» на себе диортогруппы Si_2O_7 , в то время как другая часть позиций с КЧ = 8 (Na2) в этих случаях вакантна.

В работах (Пеков и др., 2014; Sokolova, Hawthorne, 2018) отмечается упорядочение Na и Zn в октаэдрах Zn, находящихся в октаэдрических О-слоях: расстояния $\langle \text{Zn1-O} \rangle$ и $\langle \text{Zn2-O} \rangle$ в упорядоченных моделях структуры звягинита, составляют 2.27 и 2.29 Å и 2.15 и 2.42 Å соответственно. В нашем случае средняя длина связи $\langle \text{Zn1-O} \rangle$ равна 2.30 Å, и упорядочение отсутствует.

Модели звягинита, предложенные в работах (Пеков и др., 2014; Sokolova, Hawthorne, 2018) предполагают упорядоченное расположение Zn как в О-, так и в Н-слоях. Единственное существенное различие между этими моделями заключается в химическом составе минерала: в работе (Sokolova, Hawthorne, 2018) количество Na составляет 1.87 а. ф., тогда как в голотипном материале — 1.24 а. ф., что при составлении идеализированной формулы приводит к округлению до 2 и 1 а. ф. Na соответственно. Следует отметить, что единственная рентгеновская линия, по которой при электронно-зондовом анализе можно надежно измерить количество Na ($K\alpha$ Na), накладывается на линию $L\alpha$ Zn, в результате чего содержание Na при существенном содержании Zn может быть ошибочно завышено. С другой стороны, экспериментальные данные для эволюционного ряда мурманит — вигришинит (Lykova et al., 2015), а также результаты изучения природных образцов представителей эволюционных рядов мурманит — вигришинит и эпистолит — звягинит (в т. ч. и на нашем материале с г. Куамдеспакх: табл. 2) однозначно говорят о существовании их промежуточных по величине отношения Na: Zn членов. Так или иначе, возникает вопрос о корректности изменения формулы звягинита с $\text{NaZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Пеков и др., 2014) на $\text{Na}_2\text{ZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sokolova, Hawthorne, 2018), поскольку голотипный образец не исследовался повторно, а процессы гидролиза $\text{Na}^+ + \text{O}^{2-} = \square + \text{OH}^-$ могут протекать независимо от вхождения катионов Zn^{2+} .

В качестве одного из вариантов подхода к этому вопросу можно говорить о внутривидовом химическом разнообразии звягинита, т. е. о существовании двух его химических разновидностей с приблизительно одинаковым содержанием Zn, но разным содержанием Na. Высоконатриевая разновидность в этом случае будет иметь идеализированную формулу $\text{Na}_2\text{ZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а низконатриевая — $\text{NaZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или, если записывать формулу с тем же, что у высококонатриевой разновидности, числом компонентов: $\text{Na}\square\text{ZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В обобщенном виде упрощенная формула звягинита тогда может быть записана, например, так: $\text{Na}_{2-x}\text{ZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2[(\text{OH})_{2+x}\text{O}_{2-x}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$).

Однако это характеристика только химического внутривидового разнообразия звягинита, если же говорить о разнообразии структурно-химическом, то картина оказывается сложнее.

В том случае, если данные по химическому составу образца, изученного в работе (Sokolova, Hawthorne, 2018), корректны, следует предположить, что в природе существуют две структурных модификации высококонатриевой разновидности

звягинита с идеализированной формулой $\text{Na}_2\text{ZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В свете действующих общих правил минералогической номенклатуры они могут быть рассмотрены как *топологически близкие полиморфные модификации* в рамках одного минерального вида: “*if the crystal structures of the polymorphs have essentially the same topology, differing only in terms of a structural distortion or in the order-disorder relationship of some of the atoms comprising the structure, such polymorphs are not regarded as separate species, and the names of such topologically-similar polymorphs can be distinguished by the addition of crystallographic suffixes to the mineral name*”¹ (Nickel, Grice, 1998). В нашем случае для них могут быть предложены названия, например, звягинит-1Тс (для неупорядоченной модификации) и звягинит-2Тс (для упорядоченной). В этом случае подход «от топологии структуры к химическому составу» теряет смысл, поскольку противоречит либо структурной модели, либо химическому составу, приведенным в работе (Sokolova, Hawthorne, 2018).

В случае, если формула $\text{NaZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ определенно отвечает упорядоченному звягиниту, а формула $\text{Na}_2\text{ZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — неупорядоченной модификации, с учетом предположения, что в искажении О-слоя значимую роль играют вакансии (Sokolova, Hawthorne, 2018), и именно рост количества вакансий в позиции Na2 (с КЧ = 6) ведет к двукратному увеличению объема элементарной ячейки, то описанный в настоящей работе как неупорядоченная модификация звягинита образец следовало бы считать относящимся к потенциально новому минеральному виду, а формулу звягинита следует вернуть к первоначальному виду $\text{NaZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Надо также отметить, что содержание Zn в звягините может достигать и величин, превышающих 1.5 а. ф. (1.77 а. ф. Zn в ан. Zv-1—10 в табл. 2). Где именно в структуре находится этот избыточный цинк (при том, что содержание Na в данном анализе составляет 1.49 а. ф.), сказать пока трудно. Возможно, он частично входит (в небольшом количестве) в межслоевые позиции H_2O , подобно тому, как это зафиксировано для вигришинита (Пеков и др., 2012). Однако, в отличие от вигришинита, пока не обнаружено ни одного образца звягинита, где содержание Na было бы ниже 0.5 а. ф. Таким образом, нет оснований (во всяком случае, на сегодня) записывать гипотетическую формулу конечного члена даже высокоцинкистого (с 2 а. ф. Zn) звягинита без участия натрия, в виде, например, $\text{Zn}_2\text{Nb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Объяснение этого различия между вигришинитом и звягинитом, возможно, заключается в том, что в мурманите и эпистолите Zn при ионном обмене преимущественно входит в разные типы слоев: этот вопрос обсуждается в работе (Лыкова, 2016).

Образование той или иной разновидности звягинита в природе может зависеть от различных параметров ионообменных реакций: температуры раствора, pH среды, концентрации Zn в растворе. С нашей точки зрения, образование упорядоченного звягинита может быть связано с большей полнотой обмена по схеме $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \square + \text{Zn}^{2+}$ именно в H-слое минерала, т. к. даже небольшая примесь Zn^{2+} здесь приводит к искажению геометрии диортогрупп Si_2O_7 и появлению дополнительных независимых позиций, и тем самым влечет за собой изменения геометрии О-слоя. В том случае, если Zn входит лишь в О-слои, подобного упорядочения, как в нашем случае, не происходит.

¹ «Если кристаллические структуры полиморфов имеют по существу одинаковую топологию, различаясь только искажением структуры или в части упорядочения-разупорядочения некоторых атомов, то такие полиморфы не рассматриваются как отдельные виды, и названия таким топологически близким полиморфам могут даваться путем добавления кристаллографических суффиксов к названию минерала».

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Установлено, что звягинит — продукт природного ионообменного преобразования гетерофиллосиликата эпистолита $\text{Na}_4\text{Nb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в ультраагпаитовых пегматитах Ловозерского щелочного массива (Кольский п-ов) — характеризуется значительным химико-структурным разнообразием.

Вариации химического состава звягинита описываются в первую очередь схемой замещения $\text{Na}^+ + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \square + \text{OH}^-$, позволяющей выделить у этого минерала две химических разновидности — высоконатриевую, с идеализированной формулой $\text{Na}_2\text{ZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, и низконатриевую — $\text{Na}\square\text{ZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. По совокупности имеющихся данных, наиболее корректной обобщенной формулой звягинита на сегодня представляется такая: $\text{Na}_{2-x}\text{ZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2[(\text{OH})_{2+x}\text{O}_{2-x}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$).

У звягинита выявлены две структурных модификации, обладающих близкой топологией структуры, но различающихся распределением (упорядочением/разупорядочением) низковалентных катионов (Zn, Na) и вакансий в гетерополиэдрическом (*H*) и октаэдрическом (*O*) слоях. Одна из них, впервые охарактеризованная в настоящей работе на образце высоконатриевой разновидности минерала из пегматита на г. Куамдеспакх, обладает триклинной элементарной ячейкой (пр. гр. *P*-1), по метрике аналогичной ячейке исходного эпистолита. Эта модификация демонстрирует неупорядоченное распределение Zn в *O*-слое и фактическое его отсутствие в *H*-слое; она охарактеризована нами как *неупорядоченная*, или звягинит-1*Tc* и впервые представлена в настоящей работе. Звягинит, который был ранее изучен из пегматита на г. Малый Пункаруайв, может рассматриваться в свете новых данных как *упорядоченная* модификация этого минерала, или звягинит-2*Tc*: его элементарная ячейка описывается в той же пр. гр. *P*-1, но имеет удвоенный объем по сравнению с ячейками эпистолита и звягинита-1*Tc*. Эта упорядоченная модификация была зафиксирована для низконатриевой разновидности звягинита (голотип: Пеков и др., 2014). Она характеризуется вхождением Zn как в *O*-, так и в *H*-слой, и упорядочением атомов Zn и Na и/или атомов Zn и вакансий. Таким образом, высоконатриевая разновидность звягинита реализуется в природе в виде полиморфа — 1*Tc*, а для низконатриевой разновидности минерала установлена только упорядоченная модификация 2*Tc*. Последнее представляется закономерным в свете того, что у низконатриевой разновидности звягинита *H*-слой содержит атомы Zn и вакансии, упорядочение которых влияет на геометрию диортогрупп Si_2O_7 , что и приводит к удвоению объема элементарной ячейки.

Выявленное структурно-химическое разнообразие звягинита, рассматриваемое нами как внутривидовое, требует пересмотра общей формулы этого минерала, а возможно, и в целом номенклатуры Zn-содержащих гетерофиллосиликатов.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 21-77-10103. Рентгеновское изучение минерала осуществлено на оборудовании ЦКП ФИЦ КНЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Лыкова И. С. Минералы группы эпистолита: посткристаллизационные преобразования и их кристаллохимические механизмы (природные системы и модельные эксперименты). Дисс. канд. геол.-минер. наук. М., МГУ. 2016. 235 с.

Орловский В. М., Панарин В. А. Динамика изменения ИК-спектра дистиллированной и тяжелой воды при облучении электронным потоком наносекундной длительности // Письма в ЖТФ, 2017 Т. 43. № 23 С. 11–16.

Паниковровский Т. Л., Яковенчук В. Н., Пахомовский Я. А., Базай А. В., Иванюк Г. Ю. Калашикова Г. О., Яничева Н. Ю., Аксенов С. М., Николаев А. И., Чуканов Н. В., Пеков И. В., Кривовичев С. В. Природные титаносиликаты Кольской щелочной провинции как прототипы функциональных материалов // Труды XVII Ферсмановской научной сессии. 2020. № 17. С. 427–431.

Пеков И. В., Лыкова И. С., Чуканов Н. В., Япаскурт В. О., Белаковский Д. И., Золотарев А. А. мл., Зубкова Н. В. Звягинит $\text{NaZnNb}_2\text{Ti}[\text{Si}_2\text{O}_7]_2\text{O}(\text{OH}, \text{F})_3(\text{H}_2\text{O})_{4+x}$ ($x < 1$) — новый минерал группы эпистолита из Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров, Россия) // ЗРМО. 2014. Т. 143. № 2. С. 45–63.

Пеков И. В., Бритвин С. Н., Зубкова Н. В., Чуканов Н. В., Брызгалов И. А., Лыкова И. С., Белаковский Д. И., Пуцаровский Д. Ю. Вигришинит $\text{Zn}_2\text{Ti}_{4-x}\text{Si}_4\text{O}_{14}(\text{OH}, \text{H}_2\text{O}, \square)_8$ — новый минерал из Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров, Россия) // ЗРМО. 2012. Т. 141. № 4. С. 12–27.

Семенов Е. И. Минералогия Ловозерского щелочного массива. М.: Наука, 1972. 307 с.

Яковенчук В. Н., Паниковровский Т. Л., Коноплева Н. Г., Пахомовский Я. А., Савченко Е. Э., Михайлова Ю. А., Бочаров В. Н., Спиридонова Д. В., Кривовичев С. В. Икорскиит $\text{KMn}^{3+}(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — новый минерал из Хибинского щелочного массива (Кольский п-ов, Россия) // ЗРМО. 2024. № 1. С. 61–72.

Cation Ordering in Zvyaginite: New Data on Composition and Structure

T. L. Panikorovskii^{1,2}, O. F. Goychuk¹, V. N. Yakovenchuk¹, A. N. Gosteva^{3,4}, I. V. Pekov⁵
And S. V. Krivovichev^{1,2}

¹Kola Science Centre RAS, Apatity, Russia

²Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

³I. V. Tananaev Institute of Chemistry KSC RAS, Apatity, Russia

⁴Murmansk Arctic University, Murmansk, Russia

⁵Moscow State University, Moscow, Russia

*e-mail: t.panikorovskii@ksc.ru

A new modification of zvyaginite from agpaitic pegmatite at Mt. Kuamdespakhk, Lovozero massif, Kola Peninsula, was studied. It is triclinic, space $P-1$. $a = 5.4141(2)$, $b = 7.1410(6)$, $c = 12.0831(12)$ Å, $\alpha = 104.963(8)$, $\beta = 95.294(6)$, $\gamma = 90.048(5)^\circ$, $V = 449.24(6)$ Å³. This zvyaginite modification is formed by natural cation exchange reaction $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \square + \text{Zn}^{2+}$ and inherit unit cell parameters from epistolite. This modification of zvyaginite is considered as disordered, or zvyaginite-1Tc, in contrast to the previously known modification with doubled unit cell volume (ordered modification, or zvyaginite-2Tc). In the disordered modification of zvyaginite Zn^{2+} incorporates exclusively at the octahedral layer, whereas the formation of ordered zvyaginite can be associated with a greater exchange completeness, when Zn^{2+} incorporates at heteropolyhedral layer, where it's even a small admixture is sufficient to change the geometry of Si_2O_7 groups and doubling of unit cell parameters. Variations in the chemical composition of zvyaginite allow us to propose for it a generalized formula $\text{Na}_{2-x}\text{ZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2[(\text{OH})_{2+x}\text{O}_{2-x}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$).

Keywords: zvyaginite, crystal structure, Arctic, Kola Peninsula, Lovozero massif, heterophyllosilicate

REFERENCES

- Agilent Technologies CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Oxford Diff. Ltd, Yarnton, Oxfordsh, **2014**.
- 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**. Vol. 72. P. 1207—1228.
- Chukanov N. V., Pekov I. V. Heterosilicates with tetrahedral-octahedral frameworks: mineralogical and crystal-chemical aspects. *Rev. Miner. Geochem.* **2005**. Vol. 57. P. 105—143.
- Dolivo-Dobrovolsky D. D. MINAL, free software. <http://www.dimadd.ru>. Accessed 15 May **2016**.
- Ferraris G. Heterophyllosilicates, a Potential Source of Nanolayers for Materials Science. In: *Minerals as Advanced Materials I*. Springer, Berlin, Heidelberg, **2008**. P. 157—163.
- Lykova I. S. Epistolite-Group Minerals: Post-crystallization Transformations and Their Crystal-Chemical Mechanisms (Natural Systems and Modelling Experiments). *PhD thesis*. Moscow: Moscow State University, **2016**. 235 p. (in Russian).
- Lykova I. S., Pekov I. V., Zubkova N. V., Yapaskurt V. O., Chervonnaya N. A., Zolotarev A. A., Giester G. Crystal chemistry of cation-exchanged forms of epistolite-group minerals. Part II. Vigrishinite and Zn-exchanged murmanite. *Eur. J. Miner.* **2015**. Vol. 28(4). P. 669—682.
- Lykova I. S., Pekov I. V., Chukanov N. V., Belakovskiy D. I., Yapaskurt V. O., Zubkova N. V., Britvin S. N. and Giester G. Calciomurmanite, $(\text{Na}, \square)_2\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Mg}, \text{Nb})_4[\text{Si}_2\text{O}_7]_2\text{O}_2(\text{OH}, \text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4$, a new mineral from the Lovozero and Khibiny alkaline complexes, Kola Peninsula, Russia. *Eur. J. Miner.* **2016**. Vol. 28 (4). P. 835—845.
- Lykova I. S., Chukanov N. V., Pekov I. V., Yapaskurt V. O., Giester G. Betalomonosovite: chemical and structural variability and genesis. *Eur. J. Miner.* **2018**. Vol. 30 (2). P. 289—304.
- Nickel E. H., Grice J. D. The IMA Commission on New Minerals and Mineral Names: Procedures and guidelines on mineral nomenclature, 1998. *Canad. Miner.* **1998**. Vol. 59. P. 913—926.
- Orlovsky V. M., Panarin V. A. Dynamics of changes in the infrared spectrum of distilled and heavy water under irradiation by electron flux of nanosecond duration. *Tech. Phys. Lett.* **2017**. Vol. 43(12). P. 1054—1056.
- Pakhomovsky Y. A., Panikorovskii T. L., Yakovenchuk V. N., Ivanyuk G. Y., Mikhailova J. A., Krivovichev S. V., Bocharov V. N., Kalashnikov A. O. Selivanovaite, $\text{NaTi}_3(\text{Ti}, \text{Na}, \text{Fe}, \text{Mn})_4[(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_4(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, a new rock-forming mineral from the eudialyte-rich malignite of the Lovozero alkaline massif (Kola Peninsula, Russia). *Eur. J. Miner.* **2018**. Vol. 30 (3). P. 515—523.
- Panikorovskiy T. L., Yakovenchuk V. N., Pakhomovsky Y. A., Bazai A. V., Ivanyuk G. Y., Kalashnikova G. O., Yanicheva N. Y., Aksenov S. M., Nikolaev A. I., Chukanov N. V., Pekov I. V., Krivovichev S. V. Natural titanosilicates of the Kola alkaline province as prototypes of functional materials. *Proc. XVII Fersman Scientific Session*. **2020**. Vol. 17. P. 427—431 (in Russian).
- Pasero M. The new IMA list of minerals. **2024**. <http://cnmnc.units.it>
- Pekov I. V., Britvin S. N., Zubkova N. V., Chukanov N. V., Bryzgalov I. A., Lykova I. S., Belakovskiy D. I., Pushcharovsky D. Yu. Vigrishinite, $\text{Zn}_2\text{Ti}_{4-x}\text{Si}_4\text{O}_{14}(\text{OH}, \text{H}_2\text{O}, \square)_8$, a new mineral from the Lovozero alkaline complex, Kola Peninsula, Russia. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)* **2012**. Vol. 141. N 4. P. 12—27 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. **2013**. Vol. 55(7). P. 575—586).
- Pekov I. V., Lykova I. S., Chukanov N. V., Yapaskurt V. O., Belakovskiy D. I., Zolotarev A. A., Zubkova N. V. Zvyaginite, $\text{NaZnNb}_2\text{Ti}[\text{Si}_2\text{O}_7]_2\text{O}(\text{OH}, \text{F})_3(\text{H}_2\text{O})_{4+x}$ ($x < 1$), a new mineral of the epistolite group from the Lovozero Alkaline Pluton, Kola Peninsula, Russia. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)* **2014**. Vol. 143. N 2. P. 45—63 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. **2014**. Vol. 56 (8). P. 644—656).
- Semenov E. I., Kazakova M. E., Aleksandrova R. A. The Lovozero minerals — nenadkevichite, gerasimovskite and tundrite — from Ilimaussaq, South Greenland. *Medd. Grønland*. **1968**. Vol. 181(5). P. 5—10.
- Semenov E. I. Mineralogy of the Lovozero alkaline massif. Moscow: Nauka, **1972**. 307 P. (in Russian).
- Sokolova E., Hawthorne F. C. The crystal chemistry of epistolite, *Canad. Miner.* **2004**. Vol. 42. P. 797—806.

Sokolova E., Hawthorne F. C. From structure topology to chemical composition. XXIV. Revision of the crystal structure and chemical formula of vigrishinite, $\text{NaZnTi}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4$, a seidozerite-super group mineral from the Lovozero alkaline massif, Kola peninsula, Russia. *Miner. Mag.* **2018**. Vol. 82 (4). P. 787–807.

Yakovenchuk V. N., Panikorovsky T. L., Konopleva N. G., Pakhomovsky Y. A., Savchenko E. E., Mikhailova Y. A., Bocharov V. N., Spiridonova D. V., Krivovichev S. V. Ikorskiite $\text{KMn}^{3+}(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a new mineral from the Khibiny alkaline massif (Kola Peninsula, Russia). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2024**. N 1. P. 61–72 (in Russian).