

УДК 549.66

## НОВЫЕ ДАННЫЕ О МИНЕРАЛАХ СЕРИИ КОМАРОВИТА

И.В.Пеков

Московский Государственный университет им. М.В.Ломоносова, Геологический факультет, Москва  
mineral@geol.msu.ru

Ю.В.Азарова

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии  
РАН, Москва

Н.В.Чуканов

Институт Проблем химической физики РАН, г.Черноголовка, chukanov@icp.ac.ru

Выполнено комплексное (электронно-зондовое, рентгенографическое, ИК-спектроскопическое и др.) исследование представительной коллекции образцов минералов серии комаровита, входящих в состав псевдоморфоз по вулканиту из Ловозерского и Хибинского щелочных массивов (Кольский п-ов), значительно расширены представления об их катионном составе. Критически рассмотрены и обобщены новые и ранее опубликованные материалы по этим минералам. В свете их ярко выраженного цеолито-подобного строения обсуждаются схемы изоморфизма и декатионирования. Идеализированная общая формула для членов серии комаровита:  $(Na, M)_{6-x} Ca(Nb, Ti)_6 [Si_4O_{12}] (O, OH)_{14} (F, OH)_2 \cdot nH_2O$ , где  $M = Ca, Sr, Ba, K, Pb, REE, Th$  и др. В этой серии предлагается выделить два минеральных вида — **комаровит** (декатионированный, соответствует оригинальному комаровиту, с  $x > 3$ ) и **натрокомаровит** (катионно-насыщенный, с  $x < 3$ ). Последний термин представляется в рамках современной номенклатуры более корректным, чем ранее использовавшееся для этого минерала название «На-комаровит». Комаровит и натрокомаровит сильно различаются по химическому составу, но близки по порошограммам и ИК-спектрам. В химическом и структурном отношении оксосиликаты серии комаровита занимают промежуточное положение между оксидами группы пирохлора и силикатами группы лабунцовита. Это обуславливает место натрокомаровита в общей схеме эволюции ниобиевой минерализации в дифференциатах щелочных комплексов: он возникает как промежуточный продукт при колебаниях активности кремнезема в пегматитово-гидротермальных системах. Комаровит — типичный трансформационный минеральный вид, формирующийся путем твердофазного преобразования (декатионирование, ионный обмен, дополнительная гидратация) натрокомаровита в позднегидротермальных и, возможно, в гипергенных условиях.

В статье 3 таблицы, 2 рисунка и список литературы из 18 названий.

Минералы серии комаровита известны в дифференциатах агпайтовых пород трех высокощелочных массивов: Ловозерского и Хибинского на Кольском полуострове и Илимаусаке в Южной Гренландии. Собственно комаровит — водный ниобосиликат кальция и марганца — охарактеризован как новый минерал из Ловозера (Портнов и др., 1971). За два года до этого Е.И.Семенов (1969) описал в Илимаусаке «белый Nb-силикат», близость которого к комаровиту была показана позже (Кривоконева и др., 1979). Этот минерал, отличающийся от ловозерского высоким содержанием натрия ( $Na >> Ca$ ), не проходил апробации в Комиссии по новым минералам и названиям минералов MMA, но тем не менее вошел в ряд минералогических справочников под предложенным Г.К.Кривоконевой с соавторами (1979) названием «На-комаровит» (Gaines *et al.*, 1997; Mandarino, 1999). К нему очень близок минерал, описанный в Хибинах под условным названием M53 (Хомяков, 1990).

Уже при анализе первых дебаеграмм обнаружилось родство гренландского «белого

Nb-силиката» с пирохлором и была предположена гомологичность этих минералов (Семенов, 1969). Г.К.Кривоконева с соавторами считали комаровит «силифицированным пирохлором»: по мнению этих исследователей, его структура состоит из оксидной (пирохлоровой) и силикатной частей (Кривоконева и др., 1979). Тонкозернистое строение агрегатов, значительная изменчивость состава и присутствие примесей других минералов сильно затруднили изучение комаровита и его высоконаатриевого аналога. Вследствие этого до недавнего времени их важнейшие характеристики — не только структура и кристаллохимическая формула, но даже симметрия и параметры элементарной ячейки оставались дискуссионными.

Найдка в Илимаусаке монокристаллов «На-комаровита» позволила Т.Баличу-Жуничу с соавторами (2002) расшифровать его кристаллическую структуру, оказавшуюся уникальной. Предположения Е.И.Семенова (1969) и Г.К.Кривоконевой с соавторами (1979) в принципе подтвердились: в основе

структурного типа комаровита лежат блоки пирохлорового типа, соединенные кремне-кислородными группировками. Минерал ромбический, пр. гр. *Сттт*, параметры элементарной ячейки:  $a = 7.310$ ,  $b = 24.588$ ,  $c = 7.402$  Å (Balic'-Zunic' *et al.*, 2002). Отметим, что такую же метрику ромбической ячейки ( $a = 7.411$ ,  $b = 24.612$ ,  $c = 7.318$  Å) для гренландского «белого Nb-силиката» получила по порошковым данным М.Данё (Семенов, 1969). Пирохлоровые слои (блоки) ориентированы таким образом, что оси  $a$  и  $c$  в комаровите параллельны направлениям  $<110>$  пирохлора; параметры  $a$  и  $c$  комаровита (7.3–7.4 Å) представляют собой половины диагоналей кубической ячейки пирохлора (~10.4 Å). Пирохлоровый блок образован (Nb,Ti)-октаэдрами и восьмивершинниками крупных катионов (Na, Ca и др.). Позиции F в структурах пирохлора и комаровита аналогичны, за исключением того, что в последнем на поверхности блоков атомы F замещаются молекулами H<sub>2</sub>O. Пирохлоровые фрагменты в комаровитовой структуре «переложены» изолированными четырехчленными кремнекислородными кольцами [Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>] (лабунцовитового типа), лежащими в плоскости, параллельной (001). Между этими кольцами и пирохлоровыми блоками находятся каналы, параллельные [100], внутри которых локализованы дополнительные атомы Na (в десятивершинных полиздрах) и молекулы H<sub>2</sub>O (Balic'-Zunic' *et al.*, 2002). Таким образом, структурный тип комаровита оказался ярким представителем плезиотипного семейства оксосолей (Makovicky, 1997) с пирохлоровым оксидным модулем. Идеализированная формула для изученного кристалла получилась такой: Na<sub>6</sub>CaNb<sub>6</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>26</sub>F<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, а общая структурная формула для минералов типа комаровита была предложена в следующем виде: (Na,K)Na<sub>5+x-y</sub>Ca<sub>1-2x+y</sub>REE<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>Nb<sub>6-y</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>26</sub>F<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (Balic'-Zunic' *et al.*, 2002). Порошковая рентгенограмма комаровитоподобных минералов совершенно индивидуальна и позволяет безошибочно диагностировать их. Таким образом, не вызывает сомнения принадлежность ловозерского комаровита и фазы M53 А.П.Хомякова к структурному типу гренландского минерала.

Т.Балич-Жунич с соавторами (2002) предложили, несмотря на значительную разницу в химическом составе, объединить минералы из Ловозера и Илимаусака под общим названием комаровит. Нам же, наоборот, представляется целесообразным рассматривать низконатриевую и высоконатрие-

вую фазы как два различных минеральных вида — члены серии твердых растворов. Оригинальное название **комаровит** при этом следует сохранить для низконатриевого минерала, которому оно и было дано А.М.Портновым с соавторами (1971), а высоконатриевый мы предлагаем называть **натрокомаровитом** (тем более, что название «Na-комаровит» не утверждалось КНМНМ MMA). Полученные в рамках настоящей работы на образцах из Ловозера и Хибин данные позволили заметно расширить представления о катионном составе и изоморфизме в серии комаровита. Используя литературные и новые материалы, мы попытались показать связь состава этих минералов с условиями образования и место членов серии комаровита в общей схеме эволюции ниобиевой минерализации в дифференциатах агпайтовых комплексов.

### Условия нахождения

В Илимаусаке натрокомаровит («белый Nb-силикат») был впервые установлен в гидротермалах науяятов северного склона горы Накалак в составе псевдоморфоз по пластинам эпистолита, достигавшим 5 × 3 × 1 см, а также в виде самостоятельных скоплений среди анальцима. Он образует белые зернистые агрегаты и обычно находится в тесном срастании с нептуниитом (Семенов, 1969). Вторая находка натрокомаровита в Илимаусаке, послужившая материалом для структурного исследования, сделана в альбититах плато Кванефельд. Здесь он образует желтоватые прозрачные кристаллы до 0.4 × 0.04 × 0.02 мм, уплощенные по {010} и вытянутые вдоль [100]. Эти кристаллы формируют скопления уплощенной формы (вероятно, псевдоморфозы по вуоннемиту) в эгирин-альбитовой породе с нептуниитом, эпистолитом, анальцимом, тутгупитом и др. (Balic'-Zunic' *et al.*, 2002).

В Ловозерском массиве комаровит встречен только в ядре гидротермально переработанного пегматитового тела (пегматит № 61 по нумерации Е.И.Семенова) на северном склоне горы Карнасурт, где присутствует в значительных количествах. Он входит в состав поликомпонентных псевдоморфоз по крупным (до 10 см) пластинчатым кристаллам вуоннемита. Эти псевдоморфозы, находящиеся обычно среди натролита, имеют бледно-розовый цвет и сложены тонкозернистыми агрегатами комаровита, минералов группы лабунцовита (преимущественно это члены серий органовита и кузь-

менкоита) и стронциопирохлора. В ассоциации с ними наблюдаются альбит, микроклин, эгирин, йофортьерит, манганнептунит, лейфит, эпидидимит, лоренценит, катаплеит, эльпидит, нонtronит, оксиды Mn и др. Здесь попадаются прекрасно ограненные пластины-псевдоморфозы размерами до 3 x 2,5 см, сложенные в основном комаровитом. Их форма не оставляет сомнений в том, что протоминералом был вуоннемит (Портнов и др., 1971; Pekov, 2000; Азарова и др., 2002).

В Хибинах установлены как натрокомаровит, так и комаровит. Они встречены в нескольких гидротермально переработанных пегматитах, вскрытых подземными выработками Кировского рудника на горе Кукисвумчорр. Впервые натрокомаровит («фаза M53») найден здесь в виде светло-розовых прямоугольных табличек до 5 x 3 x 1 см с сильным стеклянным блеском в зальбандах натролитовых прожилков (Хомяков, 1990). Нами подобные псевдоморфозы, достигающие 16 см в поперечнике при толщине до 4 см, и имеющие сиреневый до розового цвет, установлены в осевой натролитовой зоне пегматитового тела «Беловитовое». Самый крупный их сросток, состоящий из пяти кристаллов замещенного вуоннемита, имеет размеры 25 x 12 см. Основные компоненты псевдоморфоз — натрокомаровит и апатит, образующие тонкозернистые агрегаты. В подчиненных количествах присутствуют комаровит (продукт изменения натрокомаровита), ненадкевичит и рентгеноаморфный водный оксид Nb и Ti, близкий к герасимовскиту. С этими псевдоморфозами ассоциируют микроклин, эгирин, лампрофиллит, гейдоннеит, беловит-(La), беловит-(Ce), неотокит, анкилит-(Ce), сульфиды и др. Собственно комаровит установлен нами в гидротермальных парагенезисах еще двух пегматитовых тел, одно из которых получило название «Комаровитое». На стенки крупной полости здесь нарастают розовые, кремовые, коричневато-серые и темно-серые псевдоморфозы (Рис. 1) по хорошо ограненным таблитчатым кристаллам вуоннемита до 7 см в поперечнике. Они сложены комаровитом, ненадкевичитом, пирохлором и апатитом в виде мелкозернистых агрегатов; в ассоциации с ними находятся натролит, кальцит, флюорит, эгирин, магнезиоарфведсонит, мурманит, лампрофиллит, эвдиалит, лоренценит, катаплеит, цепинит-Na, тайниолит, сфалерит и др. В полостях расположенного неподалеку небольшого пегматита комаровит, содержа-

Таблица 1. Результаты расчета порошковых рентгенограмм минералов серии комаровита

	1	2	3	4		
	$I$ , Å	$I$ , Å	$I$ , Å	$I$ , Å	$hkl$	
90	12.364	73	12.3	100	12.36	
75	7.034	25	7.00	14	7.00	
75	6.359	30	6.30	25	6.35	
20	6.170	10	6.15	12	6.17	
90	5.464	30	5.43	13	5.45	
5	5.104				111	
30	4.739	15	4.75	10	4.73	
75	3.278	20	3.26	6	3.28	
100	3.174	100	3.170	24	3.16	
100	3.149	40	3.128	10	3.13	
5	3.079				080	
25	3.066			8	3.063	
10	2.895				8	3.057
20	2.841	17	2.840	8	2.840	
75	2.749	25	2.748	11	2.751	
75	2.732	25	2.718		4	2.715
60	2.604	20	2.589	4	2.592	
5	2.563				4	2.586
5	2.547				261	
10	2.461	3	2.456		3	2.429
5	2.408			4	2.389	
5	2.354				0.10.0	
5	2.337				172	
5	2.197				280	
5	2.139				330	
10	2.115	7	2.110		2	2.068
5	2.097				262	
5	2.052				1.11.0	
5	2.042				0.12.0	
5	2.019			3	2.010	2.10.0
30	1.986	17	1.983			223
5	1.977					282
30	1.852	9	1.850		2	1.842
30	1.829	8	1.825		2	1.816
5	1.810					004
75	1.788	45	1.783	5	1.786	400
75	1.788			8	1.781	420
						2.10.2

Примечание:

1 — натрокомаровит, Илимаусак: камера Гинье, аналитик М.Данэ (Семенов, 1969); 2 — комаровит, Ловозеро: дифрактометр, аналитик Г.К.Кривоконева (Портнов и др., 1971); 3-4 — наши данные (дифрактометр ДРОН УМ-1, Си Ка-излучение, Ni фильтр, аналитик В. Г. Шлыков): 3 — комаровит, Ловозеро; 4 — PbTi-разновидность комаровита, Хибины. Индексы  $hkl$  даны по (Balic'-Zunic' et al., 2002).

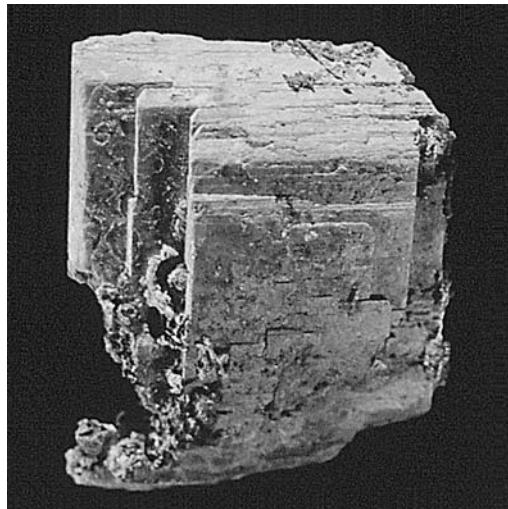


РИС. 1. Псевдоморфоза комаровита по сростку кристаллов вуоннемита (образец 2,5 x 2 см) из пегматитового тела «Комаровитое», гора Кукисвумчорр, Хибинский массив. Коллекция А.С.Подлесного. Фото Н.А.Пековой.

Таблица 2. Волновые числа ( $\text{см}^{-1}$ ) в максимумах полос в ИК-спектрах поглощения комаровита и натрокомаровита

Комаровит, Ловозеро	Натрокомаровит, Хибины	Отнесение полос
3380	3400	$\nu(\text{O}-\text{H})$
3240 пл	3265 пл	
1795 сл		$\delta(\text{H}_2\text{O})$
1720 сл		
1637	Перекрываются полосами примесных фаз	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
	1593	Примесь органического вещества?
	1420 сл	
	1353 сл	
1136	1130 пл	$\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$
1099	1090 пл	
1020 пл	1020	$\nu(\text{Si}-\text{O})$
992		
939	пл940	
842	810	Смешанные колебания
750	740	(Nb,Ti)Si-каркаса
658	650	$\nu(\text{Nb},\text{Ti}-\text{O})$
585	580 пл	
543	540 пл	
	520	
439	445	$\delta(\text{O}-\text{Si}-\text{O})$
390 пл	385	

Примечание:

$\nu$  — валентные колебания;  $\delta$  — деформационные колебания;  
пл — плечо; сл — слабая полоса.

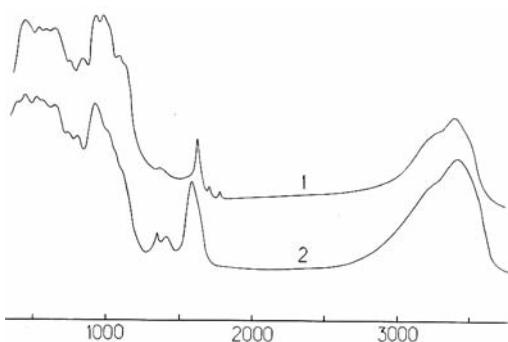


РИС. 2. ИК-спектры комаровита из Ловозера (1) и натрокомаровита из Хибин (2)

щий значительные количества Pb и Ti, дает розовые тонкозернистые псевдоморфозы по великолепно образованным кристаллам вуоннемита, ассоциирующие с натролитом.

### Рентгеновские и ИК-спектроскопические данные

В рамках настоящей работы выполнено комплексное изучение содержащих минералы серии комаровита псевдоморфоз по вуоннемиту из Ловозера и Хибин с помощью электронно-зондового микроанализа, порошко-

вой рентгенографии, ИК-спектроскопии, оптической и электронной микроскопии.

Наиболее эффективным методом для точного определения принадлежности минерала к серии комаровита, в том числе и в смесях, является порошковая рентгенография. Как уже говорилось, эти минералы обладают совершенно индивидуальной рентгеновской картиной (Табл. 1). В качестве главного диагностического признака можно предложить пару интенсивных рефлексов в малоугловый ( $d > 3 \text{ \AA}$ ) области, имеющих величины межплоскостных расстояний ~12.3 и ~5.45  $\text{\AA}$ . Другие интенсивные отражения, наблюдавшиеся в рентгенограммах членов серии комаровита (области ~7.0, 6.30-6.36, 3.12-3.17  $\text{\AA}$ ), могут перекрываться с сильными линиями минералов группы лабунцовита, часто входящих в состав псевдоморфоз по вуоннемиту вместе с комаровитами (Азарова и др., 2002; Чуканов и др., 2003). Между собой члены серии комаровита по рентгенограммам практически не различаются — причина этого обсуждается ниже.

Инфракрасная спектроскопия, как и рентгенография, может служить надежным методом идентификации представителей серии комаровита. ИК-спектры этих минералов (Рис. 2, Табл. 2) были получены с помощью спектрофотометра Specord 75 IR на порошковых препаратах, запрессованных в KBr; частоты полос измерены с точностью  $\pm 1 \text{ см}^{-1}$  (эталоны: полистирол и газообразный аммиак). Спектры комаровита и натрокомаровита близки между собой. В отличие от большинства других кольцевых силикатов, эти минералы характеризуются высокими коэффициентами экстинкции в диапазоне волновых чисел 500-660  $\text{см}^{-1}$ , что обусловлено поглощением ИК-излучения пирохлороподобными блоками. Главное отличие ИК-спектра натрокомаровита из Хибин (№ 8 в табл. 3) от спектра ловозерского комаровита состоит в отсутствии в первом сильной полосы с максимумом при 992  $\text{см}^{-1}$ , что приводит к понижению средневзвешенной частоты Si-O-валентных колебаний. Чаще всего такое понижение частоты бывает обусловлено уменьшением степени конденсации кремнекислородных тетраэдров в структуре минерала (Чуканов, 1995). Кроме этого, полоса смешанных колебаний каркаса комаровита при 842  $\text{см}^{-1}$  в случае натрокомаровита смешена до 810  $\text{см}^{-1}$ . Частоты остальных спектральных полос комаровита и натрокомаровита близки, но различаются интенсивностями, что говорит о сходстве структурного мотива, но

Таблица 3. Химический состав минералов серии комаровита

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Mac. %								
Na <sub>2</sub> O	12.26	13.71	0.85	0.84	0.67	0.76	12.2	6.32	0.15
K <sub>2</sub> O	0.15		0.30	0.85	0.67	0.74	1.6	0.36	0.21
CaO	3.36	5.30	4.70	3.95	3.22	3.39	4.8	7.95	7.65
SrO				4.31	4.22	4.35	0.4	2.68	0.38
BaO				1.10	1.09	1.01	0.6	5.75	3.61
PbO				не опр.	не опр.	не опр.		нпо	12.03
MnO			5.00	0.30	0.69	0.11	0.1	0.83	1.09
REE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.68*	0.46		не опр.	не опр.	не опр.		нпо	нпо
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.18**	0.48	1.50	0.24	1.04	0.49	0.1	0.13	0.71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1.38	1.00	1.20	1.83	1.33	0.2	0.14	нпо
SiO <sub>2</sub>	17.50	16.46	23.50	15.68	15.93	16.71	18.7	15.01	15.54
ThO <sub>2</sub>				не опр.	не опр.	не опр.		4.02	нпо
TiO <sub>2</sub>	3.34	5.27	2.50	2.79	3.64	3.44	6.8	9.95	14.90
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	53.98	50.23	47.00	47.32	50.72	52.94	46.1	33.39	26.91
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				не опр.	не опр.	не опр.	0.4	нпо	нпо
H <sub>2</sub> O	не опр.	4.64	12.00	не опр.	не опр.	не опр.	6.0	не опр.	не опр.
F	3.03	2.50	1.21	не опр.	не опр.	не опр.	2.0	не опр.	2.57
-O=F <sub>2</sub>	-1.28	-1.05	-0.51				-0.8		-1.08
Сумма	94.20	99.38	99.05	78.58	83.72	85.27	99.2	86.53	84.67
Формульные коэффициенты, расчет на Si + Al = 4									
Na	5.43	5.88	0.27	0.38	0.29	0.32	5.00	3.23	0.07
K	0.04		0.06	0.25	0.19	0.21	0.43	0.12	0.07
Ca	0.82	1.26	0.82	0.99	0.76	0.79	1.09	2.24	2.11
Sr				0.58	0.54	0.55	0.05	0.41	0.06
Ba				0.10	0.09	0.09	0.05	0.59	0.36
Pb									0.83
Mn			0.69	0.06	0.13	0.02	0.02	0.19	0.24
Fe	0.03	0.08	0.18	0.04	0.17	0.08	0.02	0.03	0.14
REE	0.14	0.04							
Al	0.36	0.19	0.33	0.48	0.34	0.05	0.04		
Si	4.00	3.64	3.81	3.67	3.52	3.66	3.95	3.96	4.00
Th								0.24	
Ti	0.57	0.88	0.30	0.49	0.61	0.57	1.08	1.97	2.88
Nb	5.58	5.02	3.44	5.01	5.07	5.24	4.40	3.98	3.13
Ta						0.02			
F	2.19	1.75	0.62				1.34		2.09
H <sub>2</sub> O		3.42	6.49				4.23		
Σо.к.	6.18	5.98	3.92	5.54	5.85	5.89	5.52	5.98	6.15
Σкр.к.	6.43	7.18	1.84	2.36	2.00	1.98	6.64	7.02	3.74

**Примечание:**

1-2, 7-8 — натрокомаровит; 3-6, 9 — комаровит.

1 — Кванефельд, Илимаусак; 2 — Накалак, Илимаусак; 3-6 — Карнасурт, Ловозеро; 7-9 — Кукисумчорр, Хибины.

Источники: 1 — Balic'-Zunic' *et al.*, 2002; 2 — Семенов, 1969; 3 — Портнов и др., 1971; 7 — Хомяков, 1990; 4,5,6,8,9 — наши электронно-зондовые данные (аналитики Н.Н.Коротаева и А.Н.Некрасов).

Σо.к. — сумма октаэдрических катионов: Nb + Ta + Ti + Fe; Σкр.к. — сумма крупных катионов: Na + K + Ca + Sr + Ba + Pb + Mn + REE + Th.

\* — La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.57, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.11 мас.%; \*\* — пересчитано из 0.16 FeO; не опр. — компонент не определялся; нпо — содержание компонента ниже предела обнаружения

при этом о разном характере пространственного распределения заряда в каркасах этих минералов.

Комаровит и натрокомаровит содержат большое количество слабосвязанной воды, дающей в ИК-спектрах сильные широкие полосы при 3380-3400 см<sup>-1</sup>. Ловозерский комаровит, по-видимому, содержит также небольшое количество ионов оксония (H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup>, о чём можно судить по присутствию в его ИК-спектре слабых полос при 1795 и 1720 см<sup>-1</sup>. В спектре натрокомаровита из Хибин в диапазоне 1350-1593 см<sup>-1</sup> присутствуют полосы, которые, судя по их положе-

ниям и соотношению интенсивностей, скорее всего обусловлены механической примесью органического вещества.

**Химический состав**

Изучение ловозерских и хибинских образцов с помощью оптической и электронной микроскопии показало, что индивиды минералов серии комаровита как правило имеют уплощенную форму и субмикронные размеры. Обычно псевдоморфозы по вуннемиту неоднородны, и обособления других минералов в них сопоставимы по размерам

с участками, сложенными комаровитом. Это сильно затрудняет получение корректных данных по химическому составу наших минералов, в том числе электронно-зондовым методом. В рамках настоящей работы при помощи микроанализаторов Camebax-MBX с энергодисперсионным спектрометром LINK AN 10000 и Camebax SX 50 (волново-дисперсионный метод) исследованы более двадцати образцов псевдоморфоз по вунниту из Ловозера и Хибин, в которых рентгенографическим и ИК-спектроподобным методами было установлено значительное содержание комаровитоподобной фазы. Из более чем полусотни полученных анализов лишь немногие относятся к однородным (или почти однородным) минералам серии комаровита. Типичные составы приведены в табл. 3; формульные коэффициенты, исходя из структурных данных, рассчитаны на сумму  $(Si + Al) = 4$ , аналогичным способом пересчитаны и ранее опубликованные анализы. Сумма октаэдрических катионов  $(Nb, Ta, Ti, Fe)$  для корректных анализов оказывается близкой к 6 (пределы колебаний от 5.5 до 6.2 — Табл. 2). Лишь в первом химическом анализе комаровита (№ 3 в табл. 3), выполненному мокрым способом (Портнов и др., 1971), наблюдается существенно большее количество Si, чем во всех других, а также аномально высокие содержания Mn и Fe. Нельзя исключить, что этот образец был загрязнен, например, тонкими волокнами йофортьерита  $(Mn, Fe)_5Si_8O_{20}(OH)_2 \cdot 8-9H_2O$ , который тесно ассоциирует здесь с комаровитом.

Из табл. 3 видно, что оба илимаусакских образца характеризуются высокой концентрацией Na и содержат примесь REE, тогда как K, Sr, Ba, Mn в сколь-либо ощутимых количествах в них отсутствуют. В кольских образцах обычно содержатся повышенные количества K, Sr, Ba, Mn, а в отдельных случаях также Pb и Th. В Ловозере обнаружен только комаровит с  $Na_2O < 1$  мас.%, а в Хибинах встречены натрокомаровит (как типичный высоконаатриевый с 12.2%  $Na_2O$ , так и с несколько пониженным содержанием Na: 6.3%  $Na_2O$ ) и комаровит (0.15%  $Na_2O$ ). Во всех изученных хибинских образцах мало Al. Они сильно обогащены Ti и обеднены Nb относительно ловозерских и илимаусакских.

## Обсуждение результатов

Минералы серии комаровита обладают сложным и изменчивым составом, особенно в части крупных катионов. Как видно из

табл. 3, они содержат:  $Na_2O$  0.1-13.7 мас.%;  $K_2O$  0.1-1.6%;  $CaO$  3.2-8.0%;  $SrO$  0.0-4.4%;  $BaO$  0.0-5.8%;  $PbO$  0-12%;  $REE_2O_3$  0.0-1.7%;  $ThO_2$  0-4%. При столь широком изоморфизме их порошковые рентгенограммы меняются мало (Табл. 1). Это связано с тем, что минералы серии комаровита имеют ярко выраженное цеолитоподобное строение и могут быть с полным основанием отнесены к ниобосиликатным аналогам цеолитов, имеющим смешанный каркас, образованный вершинно-связанными Si-тетраэдрами и  $(Nb, Ti)$ -октаэдрами. Это объясняет многие особенности состава и свойств обсуждаемых минералов. В частности, общее количество и соотношения крупных катионов, а также степень гидратации практически не влияют на величины межплоскостных расстояний. Как и у других цеолитов — не только у алюмосиликатных, но и у их редкометальных аналогов со смешанным тетраэдрически-октаэдрическим каркасом, величины параметров элементарной ячейки и, соответственно, межплоскостных расстояний комаровитов существенно зависят от состава каркаса и слабо — от вариаций во внекаркасных позициях. Вероятно, основным фактором, влияющим на размеры ячейки комаровитов, является, как и для минералов группы лабунцовита (Чуканов и др., 2003), значение Nb/Ti-отношения. Из табл. 1 видно, что рентгенограммы катионно-насыщенного гренландского натрокомаровита и глубоко декатионированного ловозерского комаровита практически не различаются, тогда как высокотитанистый комаровит из Хибин (№ 9 в табл. 3), несмотря на свою обогащенность крупными внекаркасными атомами (Pb, Ba), обладает пониженными величинами большинства межплоскостных расстояний.

Изоморфизм в комаровитах сложен; нет сомнения, что замещения происходят одновременно по нескольким схемам. Т.Балич-Жунич с соавторами предполагают изоморфную схему  $Na^+Nb^{5+} \leftrightarrow Ca^{2+}Ti^{4+}$  с гипотетическими конечными членами состава  $Na_6CaNb_6Si_4O_{26}F_2 \cdot 4H_2O$  и  $Ca_7Ti_6Si_4O_{26}F_2 \cdot 4H_2O$  (Balic'-Zunic' et al., 2002). О том, что эта схема в какой-то мере реализуется в природе, может свидетельствовать повышенное содержание Ca в наиболее богатых Ti хибинских образцах (№№ 8-9 в табл. 3). Наши данные показывают, что изоморфизм между Nb и Ti в серии комаровита осуществляется в широких пределах и скорее всего является непрерывным, как и в минералах групп пирохлора и лабунцовита. Баланс зарядов

может достигаться, например, типичным для этих групп способом:  $\text{Nb}^{5+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{OH}^-$ .

Очень важную роль в минералах серии комаровита играют замещения с участием вакансий во внекаркасных катионных позициях. Из табл. 3 видно, что сумма крупных катионов колеблется в широчайших пределах — от 1.8 до 7.2 формульных единицы (ф.е.). Наиболее катионно-насыщенные образцы характеризуются и самым высоким содержанием Na, тогда как в существенно вакансационных возрастает роль двухвалентных катионов, т.е. реализуется изоморфная схема:  $2\text{M}^+ \leftrightarrow \text{M}^{2+} + \square$ , где  $\text{M}^+ = \text{Na}, \text{K}$ , а  $\text{M}^{2+} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ . Нахождение значительной части O-атомов на мостиковых и «висячих» вершинах (Nb,Ti)-октаэдров в пирохлоровом модуле допускает их протонирование ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{OH}^-$ ), что позволяет достичь еще большей степени вакансационности позиций внекаркасных катионов. Этому же способствует отмеченное Т.Баличем-Жуничем с соавторами (2002) замещение  $\text{F}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ . ИК-спектроскопические данные (Рис. 2, Табл. 2) показывают, что в ловозерском комаровите присутствует небольшое количество оксония ( $\text{H}_3\text{O}$ )<sup>+</sup>. Набор крупных катионов ( $\text{Na}, \text{K}, \text{H}_3\text{O}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{REE}, \text{Th}$ ) в комаровитах и минералах группы пирохлора практически идентичен. Как для тех, так и для других характерны широкие вариации в соотношениях этих катионов и степени вакансационности их позиций. Для минералов серии комаровита большинство замещений с участием крупных катионов происходит внутри пирохлорового модуля. Наличие дополнительных широких каналов в тех местах, где между пирохлороподобными блоками располагаются «распорки» в виде колец  $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ , усиливает цеолитный характер. Плотность каркаса минералов серии комаровита составляет 15.0 — 15.6 атомов на  $1000 \text{ \AA}^3$ , что попадает в интервал значений для наиболее широкопористых природных алюмосиликатных цеолитов.

Ловозерский комаровит является наиболее сильно декатионированным членом серии — сумма крупных (внекаркасных) катионов в нем колеблется в пределах 1.8-2.4 ф.е. (Табл. 3). В то же время, по величине Nb/Ti-отношения он не отличается от гренландского катионно-насыщенного натрокомаровита. Все данные свидетельствуют, что комаровит является продуктом изменения (выноса натрия и дополнительной гидратации) натрокомаровита, образуясь на позднегидротермаль-

ных стадиях при понижении щелочности. Подобное явление, приводящее к переходу одних видов в другие, хорошо известно для многих высоконатриевых минералов ультраагпайтовых ассоциаций, в первую очередь для представителей групп ломоносовита (ломоносовит  $\rightarrow$  мурманит; вуоннемит  $\rightarrow$  эпистолит), ловозерита (цирсиналит  $\rightarrow$  ловозерит; казаковит  $\rightarrow$  тисицналит; капустинит  $\rightarrow$  литвинскит), келдышиита (паракелдышиит  $\rightarrow$  келдышиит) (Хомяков, 1990; Пеков и др., в печати). Распространены в природе и существенно вакансационные члены группы пирохлора, возникшие путем выноса Na и Ca из полнокатионных аналогов. В пегматитовом теле «Беловитовое» на горе Кукисвумчорр (Хибины) нами наблюдались продукты последовательных стадий изменения натрокомаровита, содержащие разные количества Na. Все это позволяет считать, что процесс декатионирования натрокомаровита в водной среде (в позднегидротермальных и гипергенных условиях) протекает легко.

Цеолитоподобное строение минералов серии комаровита допускает наличие у них сильных ионообменных свойств, подобно членам группы пирохлора (Нечелюстов, Чистякова, 1986). Очень вероятно, что именно путем природного ионного обмена на позднегидротермальных стадиях достигаются наблюдаемые соотношения внекаркасных катионов в собственно комаровите: замещение  $\text{Na}^+$  более крупными и/или высоковалентными катионами ( $\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{REE}, \text{Th}, \text{H}_3\text{O}$ ) легко осуществляется в реакциях данного типа. Особенно показателен пример высокосвинцовистого хибинского комаровита. Насыщение его свинцом, высвободившимся при растворении на позднегидротермальной стадии пегматитового галенита, могло происходить лишь после выноса натрия или одновременно с ним. В целом, состав крупных катионов в комаровите отражает геохимическую специфику наиболее поздних стадий гидротермального процесса: ловозерские образцы более обогащены Sr, а хибинские — Ba и Ca.

Самостоятельная кристаллизация комаровита — цеолитоподобного минерала с резким дефицитом катионов — из растворов представляется крайне маловероятной. Из экспериментальных данных известно (Баррер, 1985), что фазы с подобными «рыхлыми» структурами могут возникать только при участии крупных катионов, вокруг которых формируется каркас; эти же катионы

нейтрализуют его избыточный отрицательный заряд (теоретические предпосылки этого явления обсуждаются Н.В.Беловым во «Второй главе кристаллохимии силикатов», например: Белов, 1976). Таким образом, комаровит представляется типичным трансформационным минеральным видом, по терминологии А.П.Хомякова, т.е. неспособным к гетерогенному зарождению, а формирующемся только путем твердофазного преобразования минерала-предшественника — полнокатионного натрокомаровита. Он попадает в ту же генетическую группу, что мурманит, эпистолит, ловозерит, тисиналит, литвинскит, келдышит, калипирохлор и ряд других минералов, возникших посредством декатионирования и гидратации соответствующих протофаз. Это является дополнительным аргументом в пользу того, чтобы рассматривать комаровит и натрокомаровит как различные минеральные виды. Идеализированная общая формула для членов серии комаровита, на основании структурных данных Т.Балича-Жунича с соавторами (2002) и наших результатов исследования состава, может быть записана так:  $(\text{Na}, \text{M})_{6-x}\text{Ca}(\text{Nb}, \text{Ti})_6[\text{Si}_4\text{O}_{12}] (\text{O}, \text{OH})_{14}(\text{F}, \text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{K}, \text{Pb}, \text{REE}, \text{Th}$  и др. Формальную границу между комаровитом и натрокомаровитом можно провести, соблюдая «правило 50%», по составу с  $x = 3$ : члены серии с  $x < 3$  будут относиться к натрокомаровиту, а с  $x > 3$ , т.е. с преобладанием вакансий в позициях Na, — к комаровиту. Название натрокомаровит представляется более корректным, чем Na-комаровит, т.к. последнее не соответствует правилам действующей номенклатуры, согласно которым символ химического элемента не должен ставиться в начале названия минерального вида и отделяться от него дефисом (Na-комаровит — единственный такой случай: Mandarino, 1999).

Практически все находки минералов серии комаровита сделаны в составе псевдоморфоз по вуоннемиту, и это не случайно. В структуре вуоннемита Nb и Ti упорядочены (Дроздов и др., 1974; Ergit *et al.*, 1998), что и обуславливает устойчивое соотношение Nb:Ti≈2. Эта особенность структуры вуоннемита позволяет ниобию накапливаться в ультраагпайтовых пегматитах, отделяясь от близкого по свойствам, но существенно более распространенного титана. Вуоннемит — безводный гипернатриевый минерал, в значительных количествах кристаллизующийся на «сухом» ультраагпайтовом этапе формирования пегма-

тилов. При понижении щелочности и росте активности воды он становится неустойчив и легко замещается целой гаммой других собственных минералов ниобия, сменяющихся в зависимости от условий. В основном они входят непосредственно в состав псевдоморфоз по вуоннемиту, что связано с малой подвижностью Nb<sup>5+</sup> в относительно низкощелочных гидротермальных растворах (Азарова и др., 2002). Одним из таких минералов является натрокомаровит. Это цеолитоподобная водная фаза, и представляется наиболее вероятным, что она кристаллизуется при температурах не выше 200–250°C. Соответственно, комаровит, являющийся продуктом декатионирования натрокомаровита, должен быть еще более низкотемпературным; скорее всего, он может образовываться и в гипергенных условиях.

Изучение с помощью электронного микроскопа взаимоотношений минералов в ловозерских псевдоморфозах по вуоннемиту показало, что комаровит развивается по минералам группы лабунцовита и в свою очередь замещается стронциопирохлором. В хибинских образцах, наоборот, наблюдаются поздние прожилки ненадкевичита в теле псевдоморфоз по вуоннемиту, сложенных натрокомаровитом, Nb,Ti-оксидами и апатитом (который, видимо, наследует фосфор из вуоннемита).

Члены серии комаровита относятся к оксосиликатам, характеризуясь промежуточным содержанием SiO<sub>2</sub> (15-19 мас.%) между (Nb,Ti)-силикатами группы лабунцовита (35-45% SiO<sub>2</sub>) и (Nb,Ti)-оксидами (группа пирохлора, герасимовскит — не более 3-5% SiO<sub>2</sub>). Место натрокомаровита в общей схеме эволюции ниобиевой минерализации высокощелочных пегматитово-гидротермальных систем скорее всего обусловлено именно этим: он возникает как промежуточный (и, судя по всему, относительно нестабильный) продукт при колебаниях активности кремнезема в гидротермалах. В соответствии с направлением эволюции химизма растворов происходит и смена ниобиевых фаз. При постепенном снижении активности SiO<sub>2</sub> реализуется следующая схема: ниобиевые минералы группы лабунцовита → натрокомаровит → комаровит → оксиды (члены группы пирохлора, герасимовскит), тогда как при росте активности кремнезема наблюдается обратная картина: оксиды → натрокомаровит → минералы группы лабунцовита. Не исключено, что присутствие Si во многих анализах пирохло-

ра, в том числе электронно-зондовых, обусловлено именно присутствием комаровито-подобных фрагментов.

В заключение отметим, что легкость замещения членов серии комаровита минералами групп лабунцовита и пирохлора имеет также серьезные структурные предпосылки. Натрокомаровит и комаровит содержат готовые «строительные элементы» этих минералов — пирохлоровые блоки и кремнекислородные кольца лабунцовитового типа, то есть серия комаровита является своеобразным «промежуточным звеном» между группами пирохлора и лабунцовита не только в химическом, но и в структурном отношении. Это дает несомненную энергетическую выгоду при соответствующих реакциях: для того, чтобы трансформировать комаровит в пирохлор или же в лабунцовито-подобный минерал, достаточно «разобрать» его кристаллическую постройку не на «кирпичики» (атомы), а всего лишь на блоки. Возможно, в природе осуществляется и «распад» натрокомаровита или комаровита на силикатную и оксидную фазы — лабунцовито-подобный минерал и пирохлор. Легкостью подобных превращений скорее всего и объясняется редкость представителей серии комаровита.

Авторы благодарят А.С.Подлесного за предоставленные для изучения хибинские образцы, а А.Е.Задова, Н.Н.Коротаеву, А.Н.Некрасова, В.Г.Шлыкова и Н.А.Пекову за помощь. Работа выполнена при поддержке Совместного гранта РФФИ-БНТС Австрии № 03-05-20011 БНТС\_а и гранта Ведущей научной школы РАН (НШ-1087-2003-5).

## Литература

- Азарова Ю.В., Пеков И.В., Чуканов Н.В., Задов А.Е. Продукты и процессы изменения вулканемита при низкотемпературном преобразовании ультраагпайтовых пегматитов // ЗВМО. **2002**. № 5. С. 112-121.
- Баррер Р. Гидротермальная химия цеолитов. М., Мир. **1985**. 420 с.
- Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М., Недра. **1976**. 344 с.
- Дроздов Ю.Н., Баталиева Н.Г., Воронков А.А., Кузьмин Э.А. Кристаллическая структура  $\text{Na}_{11}\text{Nb}_2\text{TiSi}_4\text{P}_2\text{O}_{25}\text{F}$  // ДАН СССР. **1974**. Т. 216. №1. С. 78-81.
- Кривоконева Г.К., Портнов А.М., Семенов Е.И., Дубакина Л.С. Комаровит: силифицированный пирохлор // ДАН СССР. **1979**. Т. 248. №2. С. 443-447.
- Нечелюстов Г.Н., Чистякова Н.И. Ионный обмен в природных образцах пирохлора // Минер. журн. **1986**. Т.8. № 4. С. 57-64.
- Пеков И.В., Чуканов Н.В., Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Задов А.Е. Новый минерал ка-  
ппустинит  $\text{Na}_{5.5}\text{Mn}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$  из Лово-  
зерского массива (Кольский полуостров) и  
новые данные по генетической кристаллохи-  
мии группы ловозерита // ЗВМО (в печати)
- Портнов А.М., Кривоконева Г.К., Столярова Т.И. Комаровит — новый ниобосили-  
кат кальция и марганца // ЗВМО. **1971**.  
Ч. 100. № 5. С. 599-602.
- Семенов Е.И. Минералогия щелочного мас-  
сива Илымасац. М., Наука. 1969. 164 с.
- Хомяков А.П. Минералогия ультраагпайтовых  
щелочных пород. М., Наука. **1990**. 196с.
- Чуканов Н.В. О инфракрасных спектрах сили-  
катов и алюмосиликатов // ЗВМО. **1995**.  
№ 3. С. 80-85.
- Чуканов Н.В., Пеков И.В., Задов А.Е., Волошин  
А.В., Субботин В.В., Сорохтина Н.В., Рас-  
цветаева Р.К., Кривовичев С.В. Минералы  
группы лабунцовита. М., Наука. **2003**. 323 с.
- Balic'-Zunic' T., Petersen O.V., Bernhardt H.-J. &  
Micheelsen H.I. The crystal structure and  
mineralogical description of a Na-dominant  
komarovite from the Ilimaussaq alkaline  
complex South Greenland // N. Jb. Miner.  
Mh. **2002**. N11. P. 497-514.
- Ercit T.S., Cooper M.A., Hawthorne F.C. The  
crystal structure of vuonnemite,  $\text{Na}_{11}\text{TiNb}_2$   
 $(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_3(\text{F},\text{OH})$ , a phosphate — bear-  
ing sorosilicate of the lomonosovite group  
// Can. Miner. **1998**. Vol. 36. P. 1311-1320.
- Gaines R.V., Skinner H.C.W., Foord E.E., Mason  
on B., Rosenzweig A. Dana's New Minera-  
logy. 8<sup>th</sup> Ed. **1997**. John Wiley & Sons Inc.,  
New York. 1819 pp.
- Makovicky E. Modularity — different types and  
approaches // Modular Aspects of Minerals  
(ed. by S.Merlino). Eur. Miner. Union,  
Notes in Miner. Budapest. **1997**. P. 315-343.
- Mandarino J.A. Fleischer's Glossary of Mineral  
Species. Tucson. **1999**. 225 pp.
- Pekov I.V. Lovozer Massif: History, Pegma-  
tites, Minerals. Moscow, OP, **2000**. 480 pp.