

*Посвящается памяти Н.В. Белова*

## КРИСТАЛЛОХИМИЯ СИЛИКАТОВ С ТРЕХСЛОЙНЫМИ *TOT*- И *HOH*-МОДУЛЯМИ СЛОИСТОГО, ЛЕНТОЧНОГО И СМЕШАННОГО ТИПА

© 2011 г. Р. К. Расцветаева, С. М. Аксёнов

*Институт кристаллографии РАН, Москва*

*E-mail: rast@ns.crys.ras.ru*

Поступила в редакцию 08.04.2011 г.

В свете новых данных о химическом составе и структуре ряда природных слоистых силикатов, содержащих трехслойные блоки, и связанных с ними микропористых минералов с родственными фрагментами рассмотрены их структурные особенности, структурная обусловленность свойств, превращения при изоморфизме, декатионировании, гидратации, а также вопросы, связанные с типоморфизмом и рядом других актуальных для современной минералогии проблем. Структуры описаны с позиций содержащихся в них трехслойных модулей различной формы и размерности. Рассмотрены также состав и строение общей структурной основы родственных серий – трехслойные модули, образующие слоистые или линейные радикалы. Минералы этих семейств различаются химическим составом, симметрией и параметрами ячейки, а также топологическими особенностями, связанными с формой конденсации Si-тетраэдров в слои или ленты, а также степенью конденсации *M*-полиэдров в центральной части блоков – от слоев, октаэдрических лент разной ширины до цепочек и изолированных полиэдров.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

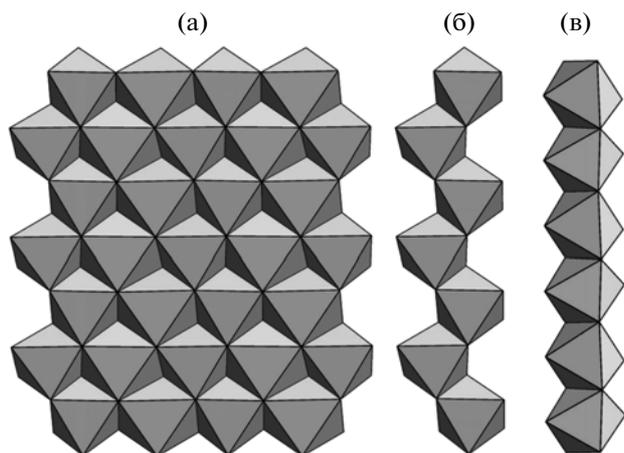
Введение

1. Типы *TOT*- и *HOH*-модулей
2. Структуры филлосиликатов
  - 2.1. Слюды с  $[T_{\infty}O_{\infty}T_{\infty}]$ -модулями
  - 2.2. Псевдослоистые структуры с объединенными  $[T_{\infty}O_{\infty}T_{\infty}]$ -модулями
  - 2.3. Гибридные структуры с  $[T_{\infty}O_{\infty}T_{\infty}]$ - и  $[T_{\infty}O_{\infty}]$ -модулями
3. Структуры гетерофиллосиликатов
  - 3.1. Состав и строение  $[H_{\infty}O_{\infty}H_{\infty}]$ - модуля
    - 3.1.1. Состав и строение *O*-слоя
    - 3.1.2. Состав и строение *H*-сетки
    - 3.1.3. Взаимное положение *H*-сеток
  - 3.2. Состав и строение межмодульного пространства
4. Псевдослоистые структуры с объединенными  $[H_{\infty}O_{\infty}H_{\infty}]$ -модулями
  - 4.1. Структуры с модулями  $[H_{\infty}O_{\infty}H_{\infty}]$ , объединенными вершинами *D*-октаэдров
  - 4.2. Структуры с модулями  $[H_{\infty}O_{\infty}H_{\infty}]$ , объединенными ребрами *D*-полиэдров
  - 4.3. Гибридные структуры с изолированными и объединенными  $[H_{\infty}O_{\infty}H_{\infty}]$ -модулями
  - 4.4. Гибридные структуры на основе модуля  $[TH_{\infty}O_{\infty}TH_{\infty}]$

5. Структуры с модулями  $[T_{\infty}O_{\infty}T_{\infty}]$ 
    - 5.1. Структурный тип амфиболов
    - 5.2. Структурный тип пироксенов
  6. Переходные структурные типы
    - 6.1. Биопириболы
    - 6.2. Переходные структуры на основе модуля  $[T_{\infty}O_{\infty}T_{\infty}]$ . Палысепиолы
    - 6.3. Переходные структуры на основе модуля  $[T_{\infty}O_{\infty}T_{\infty}]$
    - 6.4. Переходные структуры на основе модуля  $[H_{\infty}O_{\infty}H_{\infty}]$
- Заключение

### ВВЕДЕНИЕ

Около полувека назад Н.В. Белов с учениками начал изучение структур “титаносиликатных слюд” (гетерофиллосиликатов – по терминологии зарубежных авторов, используемой в настоящее время) – сейдозерита, бафертисита, розенбушита и мурманита. Научный интерес к этим минералам, широко распространенным в ультращелочных породах Кольского п-ва, вызван, в частности тем, что им принадлежит одно из центральных мест в минералогии и геохимии титана. Титаносиликатные слюды интересовали Н.В. Белова с точки зрения их структурной взаи-



**Рис. 1.** *O*-слой из реберно-связанных октаэдров (а), *O*-ленты из реберно-связанных октаэдров шириной в один октаэдр, которые являются вырезками из *O*-слоя в двух направлениях — продольном (б) и поперечном (в) соответственно.

мосвязи, физических свойств, генезиса, способности к выщелачиванию, двойникованию, эпитактических срастаний и широкого круга других минералогических и кристаллохимических проблем [1].

Николай Васильевич Белов стоял у истоков кристаллохимии титаносиликатных слюд, основы которой были им заложены и получили дальнейшее развитие. К настоящему времени структурно исследовано около 40 представителей семейства гетерофиллосиликатов, которое несомненно будет пополняться и в будущем. Интерес к этим минералам в настоящее время вызван их ионообменными и сорбционными свойствами.

Структурным и химическим особенностям гетерофиллосиликатов посвящено большое число статей и обзоров. Модулярный подход с выделением полисоматических серий применительно к гетерофиллосиликатам разрабатывается главным образом в работах Феррариса [2–4]. Продукты различных стадий преобразования слоистых и псевдослоистых минералов формируют многообразие представителей со структурно идентичными слоями, что указывает на преемственность их структурного мотива в плоскости базиса. Кроме того, интерес представляют силикаты со структурами, основанными на трехслойных модулях различной протяженности. В обзоре обобщен оригинальный и литературный материал по структурам слоистых и родственных им силикатов, топологические различия которых связаны со степенью конденсации первичных элементов — пироксеновых цепочек и октаэдрических лент.

## 1. ТИПЫ *TOT*- И *NOH*-МОДУЛЕЙ

В структуре ряда минералов можно выделить фрагменты, которые содержатся в других кристаллах в разных пропорциях и с разным составом. Большую группу минералов представляют слоистые минералы, построенные на основе трехслойных модулей, которые являются одним из наиболее устойчивых структурных фрагментов в природных условиях. Эти минералы характеризуются большим химическим и структурным разнообразием при сохранении единой основы — трехслойных блоков, состоящих из центрального *O*-слоя реберно-связанных *M*-октаэдров и двух сеток из *Si*-тетраэдров (*T*-сетки) или смешанных *H* (*hetero*)-сеток из *Si*-тетраэдров и *D*-октаэдров (полуоктаэдров). *O*- и *T(H)*-слои соединяются друг с другом вершинами составляющих их полиэдров. При сохранении трехслойного характера блоки могут трансформироваться в топологически различные типы, участвуя в образовании большого числа минералов, в том числе каркасного строения.

Можно выделить шесть основных типов трехслойных блоков, различающихся протяженностью составляющих их компонент как октаэдрических, так и силикатных. Октаэдрическая компонента может быть представлена двумерным слоем (рис. 1а) либо одномерно протяженными вырезками из этого слоя разной ширины. На рис. 1б и 1в показаны октаэдрические цепочки с минимальной шириной в один октаэдр, являющиеся вырезками в двух направлениях, — продольная и поперечная соответственно. Силикатные компоненты блоков наиболее разнообразны и с учетом их конфигурации могут быть выделены следующие типы модулей (рис. 2).

— Модуль [ $T_{\infty}O_{\infty}T_{\infty}$ ] характеризуется максимальной протяженностью всех компонент. *O*-слой состоит из реберно-связанных октаэдров (рис. 1а), а *T*-слой представляет собой тетраэдрическую сетку из 6-членных колец (рис. 2а).

— Модуль [ $H_{\infty}O_{\infty}H_{\infty}$ ] также состоит из бесконечно протяженных двумерных слоев, но в тетраэдрической сетке участвуют как *T*-тетраэдры, так и *D*-октаэдры (пятивершинники). *T*-тетраэдры сетки образуют диортогруппы, а их количество равно числу *D*-октаэдров (пятивершинников) (рис. 2г).

— Модуль [ $TH_{\infty}O_{\infty}TH_{\infty}$ ] аналогичен предыдущему и также характеризуется присутствием *T*-тетраэдров и *D*-октаэдров (пятивершинников), но в разной пропорции (рис. 2ж, 2з).

— Модуль [ $T_{\infty}O_{\infty}T_{\infty}$ ] содержит и октаэдрические, и тетраэдрические компоненты с одномерной протяженностью. Причем ширина фрагментов, которые являются вырезками из тетраэдрической сетки, широко варьирует. Наиболее

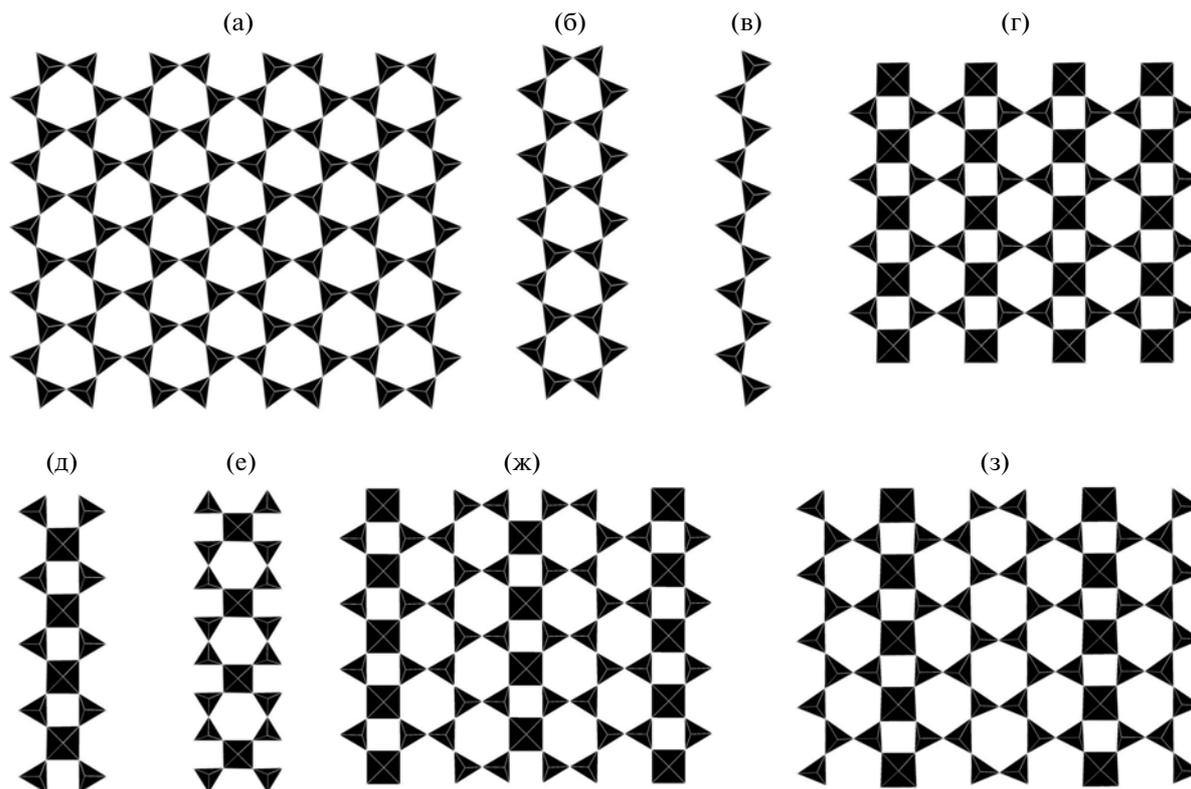


Рис. 2.  $T$ -сетка с шестиугольными кольцами кремнекислородных тетраэдров (а) и вырезки из нее – амфиболовая лента (б) и пироксеновая цепочка (в); гетерополиэдрическая  $H$ -сетка с отношением  $T:D = 2:1$  (г) и вырезки из нее – продольная  $H$ - (д) и поперечная  $H$ -лента (е); гетерополиэдрические  $H$ -сетки с отношением  $T:D = 4:1$  (ж) и  $6:1$  (з).

распространенные одномерные тетраэдрические фрагменты показаны на рис. 2б и 2в.

– Модуль  $[H_{\infty}O_{\infty}H_{\infty}]$  состоит, как и в предыдущем случае, из бесконечных одномерных фрагментов, которые являются соответственно продольной и поперечной вырезками из  $H$ -сетки (рис. 2д и 2е).

– Модуль  $[T_{\infty}O_{\infty}T_{\infty}]$  представляет собой комбинацию двумерного тетраэдрического фрагмента (рис. 2а) с одномерными октаэдрическими (рис. 1б, 1в). При этом октаэдрический фрагмент может варьировать по ширине составляющих его лент и цепочек.

На основе этих модулей строятся структуры большого числа минералов, в том числе породообразующих. Далее будут охарактеризованы представители основных семейств и групп, структуры которых содержат те или иные типы модулей, а также их комбинации.

## 2. СТРУКТУРЫ ФИЛЛОСИЛИКАТОВ

Слоистые силикаты (филлосиликаты) – общее название минералов, в структурах которых содержатся сетки кремнекислородных тетраэдров. Слоистым силикатам посвящены два выпуска

четвертого тома справочника Минералы [5, 6], а также огромное количество статей и обзоров. Согласно принятой классификационной схеме, слоистые силикаты подразделяются на два семейства – минералы с сетками на основе гексагональных или дитригональных колец из соединенных вершинами кремнекислородных тетраэдров и минералы со сложными тетраэдрическими радикалами, состоящими из колец с разным числом членов – 4, 5, 6, 8, 12 и др. В первом семействе сетки с шестичленными кольцами перемежаются со слоями из реберносвязанных октаэдров в соотношениях 1:1 либо 2:1. К силикатам со слоями 1:1 относятся минералы групп каолинита, чапманита и серпентинов. Силикаты со слоями 2:1, которые рассматриваются в данном обзоре, содержат модули  $[T_{\infty}O_{\infty}T_{\infty}]$  и охватывают минералы со структурами типа пирофиллита-талька, хлоритов, смектитов, вермикулита, смешаннослойных, а также слюд.

### 2.1. Слюды с $[T_{\infty}O_{\infty}T_{\infty}]$ -модулями

Слюды являются важными породообразующими минералами с общей формулой  $XY_{2-3}[Z_4O_{10}](OH,F)_2$ , где  $X$  – межслоевые катионы K, Na, Ca, Ba;  $Y$  – октаэдрические катионы Al,

Mg, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Li; Z – тетраэдрические катионы Si, Al, Fe<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>. Они характеризуются весьма совершенной спайностью и могут расщепляться на тонкие листочки.

Основу кристаллической структуры слюдов составляют сетки из гексагональных колец Si-тетраэдров и O-слоев из реберно-связанных октаэдров. Эти структурные элементы соединяются друг с другом в трехэтажные модули, которые связаны межмодульными катионами и молекулами воды. В зависимости от степени заполнения октаэдрического слоя катионами выделяются диоктаэдрические слюды (группы мусковита, селадонита, парагонита) и триоктаэдрические слюды (группа флогопита-биотита и ряд других).

В обзоре Феррариса [7] рассмотрено большое число слюдов и их разновидностей с позиций их полиптипии, локальной и общей симметрии, двойникования; механизмов, управляющих искажением их структуры; структурных особенностей, обусловленных геологическими условиями их образования; проблемы структурного моделирования. Однако наряду со структурными особенностями важны химические особенности слюдов, на которых базируется классификация этих слоистых минералов [8] и которые принимаются во внимание при установлении новых минеральных видов [9].

В качестве примеров химического разнообразия могут служить следующие исследованные ди- и триоктаэдрические слюды.

Минералы группы слюдов характеризуются широким изоморфизмом в катионных позициях. Среди них известны слюды, содержащие Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве от нескольких процентов до 17–19% (фукситы, марипозиты, лейкофиллит). Нами исследована структура хромфиллита – высокохромовой диоктаэдрической слюды [10] из месторождения Слюдянка (Иркутская область, Восточная Сибирь). Хромфиллит отличается необычным составом и термоэффектом, который не связан с потерей летучих компонентов, а отвечает разрушению кристаллической решетки при температуре 1180°C, более высокой, чем в мусковите. Параметры моноклинной ячейки:  $a = 5.240(3)$ ,  $b = 9.103(2)$ ,  $c = 19.93(4)$  Å,  $\beta = 95.59(3)^\circ$ ,  $V = 946$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ , пр. гр.  $C2/c$ . Кристаллохимическая формула  $(K_{0.82}Ba_{.14}Na_{0.04})(Cr_{1.42}Al_{0.28}Mg_{0.17}V_{0.13})[Si_3AlO_{10}](OH, F)_2$ . Доминирование Cr<sup>3+</sup> над более мелким Al<sup>3+</sup> в октаэдрическом гиббситоподобном слое данного минерала приводит к увеличению размеров заселенного октаэдра и уменьшению вакантного, а также к увеличению параметра  $b$  по сравнению с другими диоктаэдрическими слюдами.

Второе исследование касается нового минерала группы флогопита. Особенности структуры флогопита связаны главным образом с составом октаэдрического слоя, в котором выделяются два

типа октаэдров –  $M(1)$  и  $M(2)$ , различающихся по своему объему. Согласно [11, 12], упорядоченного распределения катионов по позициям  $M(1)$  и  $M(2)$  октаэдрической сетки не выявлено. Катионы Mg, Ti, Fe, как правило, присутствуют одновременно в обеих позициях в различных пропорциях. Катионный изоморфизм сопровождается изоморфизмом в анионных позициях. Так, в титансодержащих триоктаэдрических слюдах присутствуют атомы кислорода, замещающие группы OH в свободных вершинах октаэдрического слоя. В структурно изученных флогопитах состав анионной позиции соответствует (OH, O, F) [13], (O, OH, F) [14, 15], O (оксикиношталит [16]).

Недавно изучена структура нового минерала оксифлогопита, K-доминантной высокотитановой магнезиальной триоктаэдрической оксислюды из щелочного базальта палеовулкана Ротенберг (Айфель, Германия) [17, 18]. В отличие от флогопита оксифлогопит  $K(Mg_2Ti)(Si_3AlO_{10})O_2$  характеризуется повышенным содержанием титана (13.08 мас. % TiO<sub>2</sub>) [18]. Минерал моноклинный с параметрами ячейки  $a = 5.3165(1)$ ,  $b = 9.2000(2)$ ,  $c = 10.0602(2)$  Å,  $\beta = 100.354(2)^\circ$ ,  $V = 484.05$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ , пр. гр.  $C2/m$ . В октаэдрическом бруситоподобном слое оксифлогопита выделяются два типа октаэдров –  $M(1)(O, F)_6$  и  $M(2)(O, F)_6$ , причем последний имеет меньший размер и характеризуется более сильным искажением. В кристаллохимической формуле оксифлогопита  $(K_{0.7}Na_{0.3})[Ti_{0.6}Mg_{0.4}][Mg_{1.2}Fe_{0.62}Ti_{0.14}Cr_{0.04}][Si_{2.6}Al_{1.3}Fe_{0.1}O_{10}]O_{1.12}F_{0.7}(OH)_{0.18}$  квадратными скобками выделены составы этих двух октаэдров.

## 2.2. Псевдослоистые структуры с объединенными $[T_{\infty}O_{\infty}T_{\infty}]$ -модулями

Среди филлосиликатов с трехслойными модулями присутствуют минералы, в которых соседние модули соединяются через вершины Si-тетраэдров. Единственным примером такого рода может служить федорит [19]  $K_2(Ca_5Na_2)[Si_{16}O_{38}]F_2$ , триклинный минерал из Турьего мыса (Кольский п-в) и Малого Муруна (Саха) с параметрами  $a = 9.630$ ,  $b = 9.639$ ,  $c = 12.612$  Å,  $\alpha = 102.4^\circ$ ,  $\beta = 96.23^\circ$ ,  $\gamma = 119.9^\circ$ , пр. гр.  $P\bar{1}$ . Тетраэдрические сетки в структуре минерала состоят, как обычно, из шестичленных колец, но содержат тетраэдры двух ориентаций. O-слой состоит из связанных ребрами (Ca, Na, Mn, Fe)-октаэдров. Кольца из тетраэдров, обращенных к O-слою, правильной формы, а кольца, содержащие инвертированные тетраэдры, сильно искажены. Через инвертированные тетраэдры тетраэдрические сетки соседних модулей соединяются друг с другом в трехмерную постройку (рис. 3), в каналах которой располагаются крупные A-катионы (Na, K, Ba, Ca) и молекулы воды.

### 2.3. Гибридные структуры с $[T_{\infty\infty}O_{\infty\infty}T_{\infty\infty}]$ - и $[T_{\infty\infty}O_{\infty\infty}]$ -модулями

Фрагменты структуры федорита присутствуют и в структурах рейерита  $(Na,K)_2Ca_{14}[Si_8O_{20}][Si_{14}Al_2O_{38}](OH)_8 \cdot 6H_2O$  [20], и трукоттита  $Ca_{14}[Si_8O_{20}][Si_{16}O_{38}](OH)_8 \cdot 2H_2O$  [21]. Однако эти фрагменты переслаиваются с модулями другого типа — двухслойными пакетами  $[T_{\infty\infty}O_{\infty\infty}]$ , из которых целиком состоит структура гиролита  $Ca_{16}[Si_8O_{20}]_3(OH)_8 \cdot 14H_2O$  [22]. Таким образом, несмотря на присутствие инвертированных тетраэдров во всех этих структурах, они различаются формулой тетраэдрического слоя —  $[Si_8O_{20}]$  для одинарного и  $[Si_{16}O_{38}]$  для удвоенного через объединение инвертированных тетраэдров. Структура тунгусита  $Ca_{14}Fe_9^{2+}[Si_8O_{20}]_3(OH)_{22}$  [23] неизвестна, но по формуле кремнекислородного слоя можно предположить его изоструктурность с гиролитом.

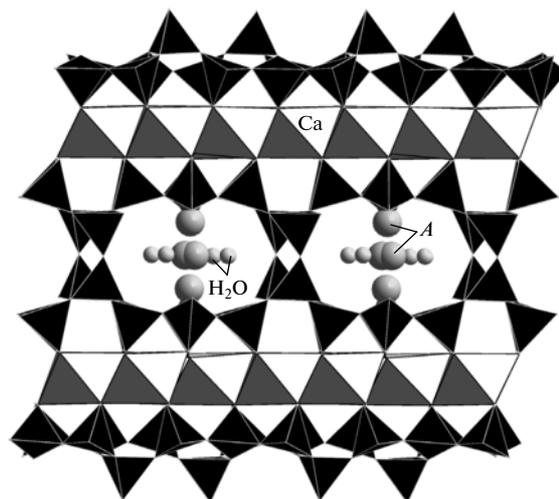


Рис. 3. Структура федорита. Шары — крупные *A*-катионы (Na, K, Ba, Ca) и молекулы воды.

## 3. СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОФИЛЛОСИЛИКАТОВ

Основой структуры минералов семейства гетерофиллосиликатов служат также трехслойные пакеты, но с участием в *T*-сетке *D*-катионов, вследствие чего они, по терминологии [2], являются гетеросиликатными *HOH*-модулями (*H*-hetero, *O*-octahedra), определяющими постоянные величины двух параметров решетки:  $a \sim 5.4$  и  $b \sim 7.1$  Å.

Связь гетерофиллосиликатов с минералами группы слюд впервые отметил Н.В. Белов [1], заменив через один ряды  $[Si_2O_7]$ -диортогрупп вдоль [100] на ряды Ti-октаэдров (Ti-пятивершинников) (рис. 2г), и назвал эту группу “титаносиликатными слюдами”.

Аналогично *TOT*-слоистым силикатам семейство гетерофиллосиликатов характеризуется представительным набором минеральных видов, его члены собраны в табл. 1 и расположены в порядке возрастания индивидуального для каждого минерала третьего параметра (*l*), соответствующего расстоянию между модулями. Пространственные группы приведены в соответствии с оригинальными работами (независимо от возможной перестановки в них кристаллографических осей). Кристаллохимические формулы минералов даны единообразно для удобства сравнения индивидуального заполнения пространства между модулями, состава *O*-слоя и *H*-сеток.

В табл. 1 включены также псевдослоистые минералы, которые будут рассмотрены в разд. 4. В таблицу не включен минерал накафит, который согласно [63] образует сейдозерит-накафитовую полисоматическую серию. В действительности выделение такой серии не оправданно, поскольку, как отмечает Феррарис [4], большинство минералов (ринкит, гетценит, розенбушит, лампрофил-

лит, мурманит, эпистолит, бафертисит, иннелит и ряд других) совсем не содержит накафитовый модуль, а сам накафит является фосфатом и к силикатам не относится.

### 3.1. Состав и строение $[H_{\infty\infty}O_{\infty\infty}H_{\infty\infty}]$ -модуля

Модуль *HOH*, за немногими исключениями (эпистолит, мурманит, быковаит и нечелюстовит), несет отрицательный заряд, а его химический состав варьирует в широких пределах. При этом средняя часть модуля является катионной частью радикала и представляет собой слой из реберно-связанных октаэдров (*O*-слой), а внешние части, состоящие из Si-тетраэдров и *D*-октаэдров (*H*-сетки), выполняют анионную функцию и заряжены отрицательно.

Как отмечено в [3], изменение координации *D*-катиона с шести на пять приводит к уменьшению общего отрицательного заряда *H*-сетки, которое может достигаться через увеличение заряда *D*-катионов (например, замена  $Ti^{4+}$  на  $Nb^{5+}$ ). Общий отрицательный заряд модуля может уменьшаться и через увеличение заряда *M*-катионов в *O*-слое (например, замещение  $Na^+$  на  $Fe^{2+}$  или  $Mn^{2+}$ ).

#### 3.1.1. Состав и строение *O*-слоя

В состав *O*-слоя чаще всего входят катионы Fe, Mn, Na, Mg. Однако в некоторых минералах в октаэдров *O*-слоя входят также атомы Ti. Поэтому нередко титаносиликатные слюды относят к амфотеросиликатам [55], поскольку  $Ti^{4+}$  в них может участвовать в построении как катионной, так и анионной части слоистого радикала.

Таблица 1. Гетерофиллосиликаты со слоистыми и псевдослоистыми структурами

Минерал	Кристаллохимическая формула	Пара-метр <i>l</i>	Простран-ственная группа	Литерату-ра
Шюллерит	$Ba_2[NaMn(Fe^{3+}, Mg, Fe^{2+})_2][Ti_2Si_4O_{14}]O_2(O, F)_2$	10.22	<i>P1</i>	[24]
Мурманит	$(Na, \square)_2[(Na, Ti)_4][Ti_2(O, H_2O)_2Si_4O_{14}]O_2(OH, F)_2 \cdot 2H_2O$	11.70	$\bar{P}1$	[25]
Бафертисит	$Ba_2[(Fe, Mn)_4][Ti_2(O, OH)_2Si_4O_{14}]O_2(O, OH)_2$	11.73	<i>Cm</i>	[26]
Хейтманит	$Ba_2[(Mn, Fe)_4][Ti_2(O, OH)_2Si_4O_{14}]O_2(OH, F)_2$	11.77	<i>Cm</i>	[27]
Эпистолит	$(Na, \square)_2[(Na, Ti)_4][Nb_2(O, H_2O)_2Si_4O_{14}]O_2(OH, F)_2 \cdot 2H_2O$	12.14	$\bar{P}1$	[28]
Гидратированный вуоннемит	$(H_2O, Na)_8[(Na, Ti)_4][(Nb, Ti)_2Si_4O_{14}]H_4^+O_2(O, F)_2(PO_4)_2$	14.37	<i>P1</i>	[29]
Вуоннемит	$Na_8[(Na, Ti)_4][Nb_2Si_4O_{14}]O_2(O, OH, F)_2(PO_4)_2$	14.45	$\bar{P}1$	[29, 30]
$\beta$ -ломоносовит	$Na_8[(Na, Ti)_4][Ti_2Si_4O_{14}]O_2(O, OH)_2(PO_4)_2$	14.47	$\bar{P}1$	[31–34]
Йошимураит	$Ba_4[Mn_4][Ti_2Si_4O_{14}]O_2(OH)_2(PO_4)_2$	14.75	$\bar{P}1$	[35]
Иннелит	$(Ba, K)_2Ba_2[(Na, Ca, Ti)_4][Ti_2Si_4O_{14}]O_4(SO_4)_2$	14.76	<i>P1</i>	[36]
Фосфоиннелит	$Ba_4[Na_3Ti][Ti_2Si_4O_{14}]O_2F_2(PO_4, SO_4)_2$	14.76	$\bar{P}1$	[37]
Ломоносовит	$Na_8[(Na, Ti)_4][Ti_2Si_4O_{14}]O_2(O, OH)_2(PO_4)_2$	14.83	$\bar{P}1$	[38]
Буссенит	$Ba_4[Na_2(Na, Fe, Mn)_2][Ti_2(OH)_2Si_4O_{14}]O_2F_2(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$	16.25	$\bar{P}1$	[39]
Лампрофиллит	$(Sr, K)_2[(Na, Ti)_4][Ti_2Si_4O_{14}]O_2(OH, F)_2$	19.49	<i>C2/m</i>	[40]
Набалампрофиллит	$Ba(Na, Ba)[(Na, Ti)_4][Ti_2Si_4O_{14}]O_2(OH, F)_2$	19.74	<i>P2/m</i>	[41, 42]
Ва-лампрофиллит	$(Sr, Ba)_2[(Na, Ti)_4][(Ti, Fe)_2Si_4O_{14}]O_2(OH)_2$	19.74	<i>C2/m</i>	[43]
Барито лампрофиллит	$(Ba, Na)_2[(Na, Ti)_4][Ti_2Si_4O_{14}]O_2(OH, F)_2$	19.83	<i>C2/m</i>	[44]
Лилейит	$Ba_2[NaMg(Na, Fe)_2][Ti_2Si_4O_{14}]O_2F_2$	19.90	<i>C2/m</i>	[настоящая работа]
К-баритолампрофиллит	$(K, Ba)_2[(Na, Ti, Fe)_4][Ti_2Si_4O_{14}]O_2(OH, O)_2$	20.09	<i>C2/m</i>	[45]
Ортоэриксонит	$Ba_2[Mn_4][Fe_2Si_4O_{14}]O_2(OH)_2$	20.23	<i>Pnmm</i>	[46]
Квадруфит	$Na_{13}Ca[(Ti, Na, Mg)_4][Ti_2O_2Si_4O_{14}]F_2O_2(PO_4)_4$	20.36	<i>P1</i>	[47]
Эриксонит	$Ba_2[Mn_4][Fe_2Si_4O_{14}]O_2(OH)_2$	20.42	<i>C2/m</i>	[48]
Цзиньшацзянит-II	$BaNa[Fe_4][Ti_2(O, F)Si_4O_{14}](O, F)_2(OH)_2$	20.70	<i>C2/m</i>	[49]
Сурхобит	$(Ca, Na, Ba, K)_2[(Mn, Fe^{2+}, Fe^{3+})_4][Ti_2OSi_4O_{14}]O_2(F, O, OH)_2$	20.79	<i>C2</i>	[50]
Перротит	$(Na, Ca)(Ba, K)[(Mn, Fe)_4][(Ti, Nb)_2OSi_4O_{14}]O_2(OH, F)_2$	20.84	<i>C2</i>	[51]
Цзиньшацзянит-I	$(Na, Ca)(Ba, K)[(Fe, Mn)_4][(Ti, Nb)_2OSi_4O_{14}]O_2(F, O)_2$	20.96	<i>P2/m</i>	[52]
Камараит	$(Ba, Na)_2[(Fe^{2+}, Mn)_4][Ti_2O_2Si_4O_{14}](OH, F)_{3,5}$	21.48	$\bar{C}1$	[53]
Делиндеит	$Ba_2[(Na, Ti, \square)_4][Ti_2(O, OH)_2Si_4O_{14}](O, OH)_2(H_2O, OH)_2$	21.51	<i>A2/m</i>	[54]
Нечелюстовит-II	$(Ba, Na)_2[(Na, Ti, Mn)_4][(Ti, Nb)_2(OH)_3Si_4O_{14}](OH, O, F)_2 \cdot 3H_2O$	24.01	<i>P2/m</i>	[55]
Быковаит-II	$BaNa[(Na, Ti)_4][(Ti, Nb)_2(OH, O)_3Si_4O_{14}](OH, F)_2 \cdot 3H_2O$	25.47	<i>Pm</i>	[56]
Джонесит	$\{(K, Na)[(Si, Al)_2(O, H_2O)_3]\}Ba_2[Ti_2Si_4O_{14}]O_2 \cdot n(H_2O)$	25.92	<i>P2_1/m</i>	[57]
Полифит	$Na_{14}(Ca, Mn, Mg)_5[(Ti, Mn, Mg)_4][Ti_2O_2Si_4O_{14}]F_6(PO_4)_6$	26.45	$\bar{P}1$	[58]
M55C	$Na_8[(Na, Ti)_4][Ti_2O_2Si_4O_{14}](O, F)_2(PO_4)_2$	28.1	<i>P112_1/m</i>	[55]
Шкатулкалит	$[(Na, Mn, Ca, \square)_4][(Nb, Ti)_2(H_2O)_2Si_4O_{14}](OH, H_2O, F)_2 \cdot 2(H_2O, \square)$	31.1	<i>P2/m</i>	[59]
M55A	$Ba(Na, \square)_5[(Na_3Ti)][(Ti, Nb)_2O_2Si_4O_{14}](F, OH, O)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	38.11	<i>P112_1/m</i>	[55]
Соболевит	$Na_{12}CaMg[(Ti, Na, Mg)_4][Ti_2O_2Si_4O_{14}]O_2F_2(PO_4)_4$	40.62	<i>P1</i>	[58, 60]
M55B	$[(Na, K, Ba)_4][(Ti, Nb)_2(H_2O, OH)_2Si_4O_{14}](F, H_2O, \square)_2$	43.01	<i>P112_1/m</i>	[55]
Борнеманит	$BaNa_3[(Na, Ti, Mn)_4][(Ti, Nb)_2O_2Si_4O_{14}](F, OH)_2(PO_4)_4$	47.95	<i>Ib</i>	[61]
Нечелюстовит-I	$(Ba, Na)_2[(Na, Ti, Mn)_4][(Ti, Nb)_2(OH)_3Si_4O_{14}](OH, O, F)_2 \cdot 3H_2O$	48.02	<i>A2/m</i>	[62]
Быковаит-I	$BaNa[(Na, Ti)_4][(Ti, Nb)_2(OH, O)_3Si_4O_{14}](OH, F)_2 \cdot 3H_2O$	50.94	<i>Im</i>	[55]

До последнего времени в гетерофиллосиликатах атомы Mg в *O*-слое отмечались лишь в виде небольшой примеси (в квадруптите, полифите, соболевите). Авторами изучен лилейит – новый представитель семейства с высоким содержанием Mg, который доминирует в одной из октаэдрических позиций *O*-слоя (настоящая работа). Второй его особенностью является доминирование F в одной из двух анионных позиций *O*-слоя. Высокомагнийный и высокофтористый минерал установлен в щелочных базальтах месторождения Лёлей (Айфель, Германия) с параметрами ячейки:  $a = 19.9049(3)$ ,  $b = 7.0976(1)$ ,  $c = 5.4051(1)$  Å,  $\beta = 96.349(1)^\circ$ , пр. гр.  $C2/m$ . В кристаллохимической формуле  $(\text{Ba}_{0.75}\text{K}_{0.15}\text{Sr}_{0.1})_2[\text{Na}(\text{Mg}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})(\text{Na}_{0.9}\text{Fe}_{0.5}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.2})][\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}]_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2\text{O}_2(\text{F}_{0.85}\text{O}_{0.15})_2$  состав *O*-слоя выделен квадратными скобками. В нем содержится наряду с крупными Na-октаэдрами мелкий октаэдр с доминированием Mg (рис. 4).

Для большинства минералов *O*-слой составлен из плотно прилегающих друг к другу реберно связанных октаэдров. Однако иногда октаэдры замещаются полиэдрами с меньшим или большим числом вершин, а заселенность позиций *O*-слоя может быть частичной и тогда он содержит вакансии. Это связано с тем, что процессы выщелачивания характерны для гетерофиллосиликатов, поскольку ионный обмен с циркулирующими растворами является стабилизирующим фактором на последней стадии их кристаллизации в ультращелочных массивах [64]. Выщелачивание особенно легко реализуется с участием катионов Na и межпакетного пространства, и *O*-слоя. Так, в структуре мурманита [25] позиции Na заполнены на 50% и реализуются статистически. Такое распределение Na объясняется тем, что при разрушении ломоносовита с превращением его в мурманит процессы выщелачивания затрагивают не только Na- и  $\text{PO}_4$ -позиции межпакетного пространства, но и *O*-слой, из которого частично выносятся Na, а брукитовые колонки из соединенных ребрами Ti-октаэдров сохраняются. При этом половина атомов Na смещается из центра октаэдров к одной из вершин и теряет связь с противоположными вершинами, отошедшими на расстояния 3.01 и 3.13 Å, а октаэдры редуцируются до пятивершинников.

В делиндеите [54] *O*-слой также содержит вакансии, которые образуются при выносе катионов Na, хотя слабосвязанные катионы межпакетного пространства остаются не затронутыми процессом выщелачивания. Особенностью структуры делиндеита является присутствие двух Na-позиций в *O*-слое. Одна из них вовлекает в свою координацию мостиковый Si–O–Si-атом, достраивая ее до 8-вершинника. Эта позиция является наиболее уязвимой для процессов выщелачивания.

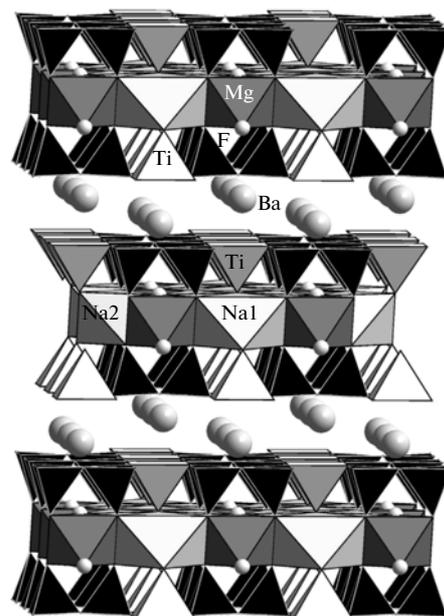


Рис. 4. Структура Mg-баритолампрофиллита в проекции на плоскость (001).

В недавно найденном в Бенитоитовой шахте (Калифорния) джонесите  $\text{Ba}_2(\text{K}, \text{Na})[\text{Ti}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{18}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_n$  [57] *O*-слой представлен 9- и 10-вершинниками Ba, которые соединяются друг с другом вершинами и ребрами. Во всех случаях крупных полиэдров (8-10-вершинники) *O*-слои перестают быть плотноупакованными и плоскими (“гладкими”).

### 3.1.2. Состав и строение *H*-сетки

В состав *H*-сеток наряду с атомами Si чаще всего входит Ti в октаэдрической координации. Атомы Ti в *H*-сетках частично замещаются на Nb в борнеманите, дзиньшацзяните, перротите, минерале M55, быковаите, нечелюстовите. Полное изоморфное замещение наблюдается в эпистолите и вуоннемите.

Вуоннемит – фосфатсодержащий гетерофиллосиликат мероплезиотипного ряда бафертисита [3], гетерополиэдрические слои которого характеризуются упорядочением Ti и Nb. Одновременное присутствие Ti и Nb в *H*-сетке минерала можно проследить на примере минерала шкатулкалита  $\text{Na}_{10}\text{MnTi}_3\text{Nb}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]_6(\text{OH})_2\text{F} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  [59], найденного в жиле Шкатулка в пегматитах горы Аллуайв Ловозерского щелочного массива (Кольский п-ов). Параметры моноклинной ячейки шкатулкалита:  $a = 5.468(9)$ ,  $b = 7.18(1)$ ,  $c = 31.1(1)$  Å,  $\beta = 94.0(2)^\circ$ ,  $V = 1218$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $P2_1/m$ . Структура шкатулкалита неизвестна, но можно предположить на основании величины *c*-параметра и значительного количества Nb, что минерал состоит

**Таблица 2.** Сравнительная характеристика Ва-содержащих членов семейства лампрофиллита: 1-шюллерит [24], 2-лилейит (настоящая работа), 3-Ва-лапрофиллит [43], 4-баритолапрофиллит [44], 5-К-баритолапрофиллит [45], 6-набалампрофиллит [41, 42]

Минерал	1	2	3	4	5	6
Состав между модулями	Ba <sub>1.0</sub> (Ba <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.3</sub> K <sub>0.1</sub> )	Ba <sub>1.5</sub> K <sub>0.3</sub> Sr <sub>0.2</sub>	Sr <sub>1.1</sub> Ba <sub>0.9</sub>	Ba <sub>1.05</sub> K <sub>0.53</sub> Ca <sub>0.25</sub> Sr <sub>0.11</sub> Na <sub>0.1</sub>	Ba <sub>1.0</sub> K <sub>1.0</sub>	Ba <sub>1.0</sub> (Na <sub>0.5</sub> Ba <sub>0.33</sub> K <sub>0.12</sub> Sr <sub>0.05</sub> )
<i>a</i> , Å	10.2178(1)	19.9049(3)	19.744(6)	19.96(7)	20.086(8)	19.741(5)
<i>b</i> , Å	7.0656(1)	7.0976(1)	7.099(3)	7.07(2)	7.099(3)	7.105(4)
<i>c</i> , Å	5.4027(1)	5.4051(1)	5.409(2)	5.43(1)	5.411(1)	5.408(2)
$\alpha$ , град	90.085(1)	90	90	90	90	90
$\beta$ , град	99.624(1)	96.349(1)	96.77(2)	96.5	96.65(3)	96.67(3)
$\gamma$ , град	99.816(1)	90	90	90	90	90
Пространственная группа	<i>P1</i>	<i>C2/m</i>	<i>C2/m</i>	<i>C2/m</i>	<i>C2/m</i>	<i>P2/m</i>

из блоков лампрофиллита ( $c = 19.8$  Å) и эпистолиита ( $c = 12.1$  Å). По составу шкатулкалит отличается от них более низким содержанием “цветных” катионов и кислорода.

Замещение Ti на Fe с доминированием последнего фиксировано только в трех минералах (эриксонит, ортоэриксонит и ферроэриксонит). Забегая вперед, можно отметить, что изоморфное замещение Ti на Zr и Ca реализуется в группе розенбушита (разд. 4).

*D*-катионы *H*-сетки изменяются не только по составу, но и по координации: они могут находиться в октаэдре (КЧ-6) либо в полуоктаэдре (КЧ-5). В очень редких случаях (минералы быковаит и нечелюстовит) реализуются оба варианта координации в одном модуле.

*H*-сетки с *D*-октаэдрами. Минералы группы бафертисита характеризуются присутствием в *H*-сетке октаэдров *D*-катионов. Для членов этой мероплезиотипной серии характерны двойникование, эпитаксические срастания и синтаксические сростки, образованию которых благоприятствуют близкие по размерам *НОН*-модули. По данным [28] наблюдаются срастания ломоносита с мурманитом, а также вуоннемиита с эпистолиитом и шкатулкалитом. Интересным примером синтаксических вростков в монокристалле может служить хейтманит.

Ba, Mn-титаносиликат группы бафертисита хейтманит установлен на голотипном материале из Замбии [65]. Авторами структурно изучен этот минерал на образце из месторождения Иньльчек (Средняя Азия) [27]. Рентгеноструктурное исследование образца осложнялось тем, что “монокристалл” хейтманита представляет собой синтаксический сросток двух фаз, и дифракционная картина является результатом наложения двух различных решеток с частично перекрывающимися рефлексами от разных компонент кристалла. Одна фаза отвечает хейтманиту и характеризу-

ется параметрами  $a = 5.361$ ,  $b = 6.906$ ,  $c = 12.556$  Å,  $\beta = 119.8^\circ$ , пр. гр. *P2<sub>1</sub>/m*. Параметры второй фазы (бафертисит):  $a = 10.723$ ,  $b = 13.812$ ,  $c = 12.563$  Å,  $\beta = 119.9^\circ$ , пр. гр. *Cm*. Обе фазы образуют решетки, у которых оси направлены под углом  $60^\circ$  друг к другу с “наведенным” параметром  $c = 32.783(7)$  Å и  $\beta = 94.65(1)^\circ$ .

*H*-сетки с *D*-пятивершинниками. Представительное семейство гетерофиллосиликатов включает в себя также группу лампрофиллита, в структуре которого анионная сетка состоит из Si-диортогрупп, объединенных Ti-полуоктаэдрами (*H*). Лампрофиллит, первоначально описанный как стронциевый минерал [66], характеризуется, как показали более поздние исследования [40], переменным содержанием крупных катионов Sr, Ba, K, Ca и Na, расположенных в межслоевом промежутке структуры.

Баритолапрофиллит, его Ba,Na-упорядоченный аналог набалампрофиллит [41, 42], а также новый высокомагнийевый минерал из Айфеля являются барий-доминантными минералами группы лампрофиллита (табл. 2).

Недавно нами изучен еще один высокобариевый минерал шюллерит [24]. Минерал и его название (*schüllerite*) утверждены Комиссией по новым минералам, номенклатуре (КНМН) и классификационной Международной минералогической ассоциацией (ММА) в августе 2010 г. Новый минерал из базальтов окрестностей посёлка Идерсдорф в вулканическом районе Айфель (Германия) характеризуется химическим составом Ba<sub>1.7</sub>Sr<sub>0.2</sub>K<sub>0.1</sub>Na<sub>1.1</sub>Mg<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.3</sub>Fe<sub>1.8</sub>Ti<sub>1.2</sub>Al<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.1</sub>Si<sub>4</sub>. Параметры триклинной ячейки  $a = 5.4027(1)$ ,  $b = 7.066(4)$ ,  $c = 10.2178(1)$  Å,  $\alpha = 99.816(1)^\circ$ ,  $\beta = 99.624(1)^\circ$ ,  $\gamma = 90.084(1)^\circ$ ; пр. гр. *P1*.

В позициях A1 и A2 11-вершинников межпакетного пространства размещены крупные катионы Ba, K, Sr, количество которых суммарно со-

ставляют два атома на ячейку. Распределение катионов в *M1*-, *M2*-позициях в центре компактных 5-вершинников отвечает доминирующему присутствию Ti. Кристаллохимическая формула ( $Z = 1$ ) шюллерита имеет вид  $(\text{Ba}_{1.7}\text{Sr}_{0.2}\text{K}_{0.1})[(\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.2}\text{Fe}_{0.1}^{3+})(\text{Ti}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Mg}_{0.2})]^{\text{V}}[\text{Na}(\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.4}\text{Na}_{0.1})(\text{Fe}_{0.55}^{3+}\text{Mg}_{0.45})(\text{Fe}_{0.6}^{2+}\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_{0.15}^{3+})]^{\text{VI}}[\text{Si}_2\text{O}_7]_2\text{O}_2(\text{O},\text{F})_2$ , где римскими цифрами обозначена координация атомов, а скобками выделены составы межпакетного пространства, 5-вершинников и октаэдрического (Na, Ca, Mn, Fe, Mg)-слоя.

Топологически структура шюллерита ближе всего к лампрофиллиту [40], баритолампрофиллиту [44] и набалампрофиллиту [41], но отличается от них химическим составом, симметрией, размерами ячейки и взаимным расположением *H*-сеток в *НОН*-слое, что приводит к различию их физических свойств.

*Гибридные H-сетки с D-октаэдрами и D-пятивершинниками.* В некоторых минералах возможно одновременное присутствие обоих типов координации *D*-катиона. В структурах с простым составом межмодульного пространства *c*-параметр может быть аппроксимирован формулой  $n \times 10 \text{ \AA}$ , где  $n$  – число *НОН*-модулей в структуре, а толщина самого модуля  $\sim 10 \text{ \AA}$ . Таким образом, по величине параметра *c* можно судить о количестве модулей в структуре. Так, в структурах быковаита и нечелюстовита при максимальных параметрах 51 и 48  $\text{ \AA}$  соответственно содержатся четыре *НОН*-модуля с *D*-полиэдрами двух типов: 6- и 5-вершинники упорядочены в пределах каждого модуля. Чередование таких модулей в сочетании с индивидуальным межслоевым составом и формирует структуры этих минералов, в частности нечелюстовита (рис. 5).

### 3.1.3. Взаимное положение *H*-сеток

*НОН*-модули варьируют не только по составу *D*-полиэдров, но и топологически, различаясь взаимным расположением *H*-сеток относительно *O*-слоя. Сдвиги слоев в пределах одного модуля друг относительно друга вызваны тем, что локальный баланс зарядов на атоме O, который находится на стыке четырех полиэдров (общая вершина трех октаэдров *O*-слоя и вершина Si-тетраэдра *H*-сетки), требует его связи с наименее низковалентными катионами [3]. В большинстве минералов (бафертисит, сурхобит, шюллерит и др.) *H*-сетки сдвинуты друг относительно друга вдоль [010], в то время как в других минералах (лампрофиллит, набалампрофиллит, баритолампрофиллит, вуоннемит, эпистолит, иннелит, сейдозерит, ортоэриксонит и делиндеит) они находятся точно друг против друга (рис. 6).

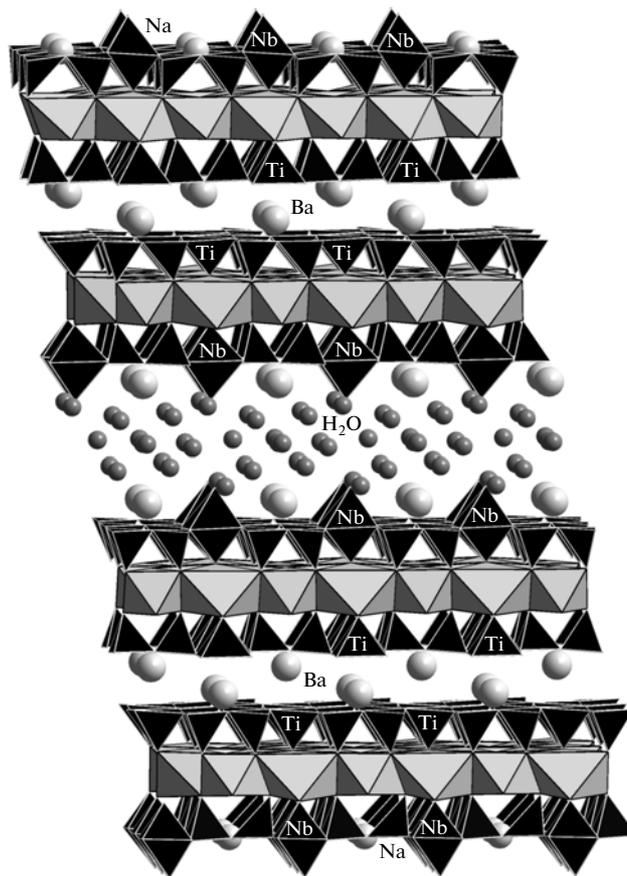


Рис. 5. Структура нечелюстовита.

Кроме того, соседние модули могут быть расположены друг относительно друга двойным образом. В тех случаях, когда *H*-сетки соседних модулей находятся друг против друга, создаются предпосылки для объединения через *D*-октаэдры с образованием псевдослоистых (гетерокаркасных) структур.

### 3.2. Состав и строение межмодульного пространства

Как правило, в гетерофиллосиликатах модули *НОН* объединяются в трехмерную постройку с помощью межмодульного состава, который может быть представлен как одиночными катионами, так и сложными комплексами: в ломоносовите, вуоннемите и борнеманите – группа  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , в иннелите  $\text{BaSO}_4$ , в квадруфите, полифите и соболевите – вырезки из структуры минерала накафита  $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{PO}_4]\text{F}$ . Состав межмодульного пространства нейтрализует отрицательный заряд *НОН*-модуля и определяет величину *c*-параметра ячейки, увеличивающегося от  $\sim 10$  (шюллерит) до  $\sim 51 \text{ \AA}$  (быковаит).

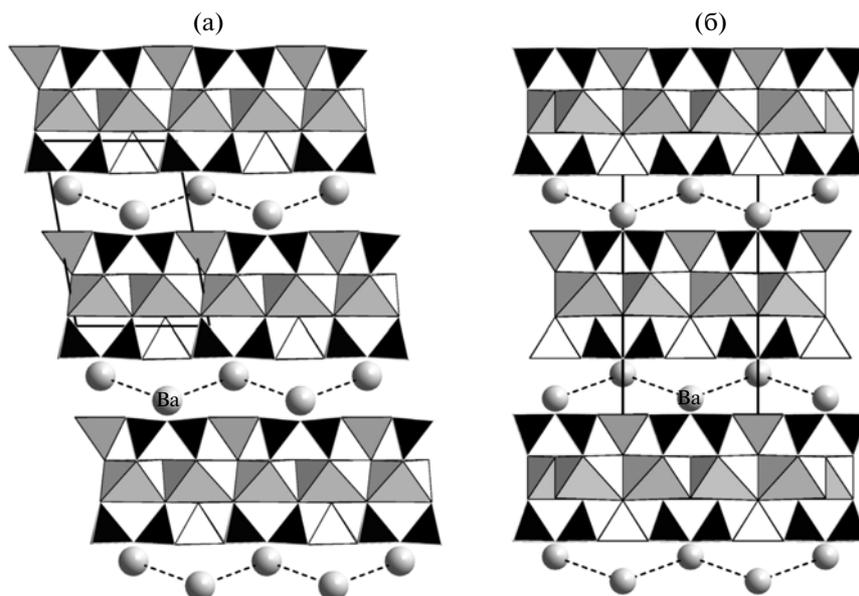


Рис. 6. Взаимное расположение  $H$ -сеток в структурах шюллерита (а) и баритолампрофиллита (б).

Состав междомольного пространства зависит от генезиса минерала, который для гетерофилло-силикатов различен. В большинстве случаев они относятся к первичным минералам и образуются при кристаллизации из минералообразующей среды, в то время как некоторые из них являются вторичными, образованными благодаря процессу твердофазной трансформации [55, 64, 67] при взаимодействии с водой (атмосферной или из циркулирующих растворов). Минералы при этом сохраняют модули  $HOH$ , а наиболее уязвимая часть структуры — междомольное пространство — претерпевает изменения, часто с уменьшением его размеров. Следствием выщелачивания может быть также уменьшение координационного числа  $D$ -катиона за счет выноса  $PO_4$ -групп и замены их на молекулы  $H_2O$  или за счет разделения  $D$ -октаэдров, которые в первичном минерале имели общую кислородную вершину. Среди природных соединений, кристаллизующихся из резко пере-сыщенных щелочными и летучими компонентами дериватов нефелин-сиенитовых магм, весьма своеобразную группу составляют гибридные минералы, структура которых образована переслаивающимися блоками существенно силикатного и солевого составов [55]. В этой связи интерес представляет структура первого карбонатсодержащего представителя данной группы.

Буссенит  $Na_2Ba_2Fe^{2+}TiSi_2O_7(CO_3)(OH)_3F$  обнаружен в Хибинском щелочном массиве (Кольский п-ов) в содалит-натролит-кальцитовом прожилке. Параметры триклинной ячейки:  $a = 5.399(3)$ ,  $b = 7.016(9)$ ,  $c = 16.254(14)$  Å,  $\alpha = 102.44(8)^\circ$ ,  $\beta = 93.18(6)^\circ$ ,  $\gamma = 90.10(7)^\circ$ , пр. гр.

$P\bar{1}$ . Внешне и под микроскопом буссенит напоминает высокobarиевый лампрофиллит  $Na(Sr,Ba)(Ti,Fe)Ti[Si_2O_7](O,OH)_2$  [43], от которого отличается рядом особенностей, в частности наличием в ИК-спектре полос поглощения 1410 и 1445  $cm^{-1}$ , обусловленных колебаниями карбонатных групп.

Кристаллохимическая формула буссенита [39]:  $\{Na_2(Ba_{2.54}Sr_{0.64}Ca_{0.42}K_{0.40})[CO_3]_2F_2\}\{(Na_{1.90}Fe_{1.35}Mn_{0.75})(Ti_{1.9}Nb_{0.1})[Si_2O_7]_2(OH)_6\}$ , где фигурными скобками выделены составы солевого и титаносиликатного блоков и видны различия в составе межпакетного слоя (первая фигурная скобка), специфическим компонентом которого в буссените является группа  $[CO_3]^{2-}$  — в отличие от сульфатных и фосфатных представителей семейства.

В качестве примеров замещения безводных титаносиликатов их гидратированными и выщелоченными аналогами чаще всего приводят следующие ряды: ломоносвит +  $H_2O =$  мурманит +  $Na_3PO_4$ ; вуоннемит +  $H_2O =$  эпистоцит +  $Na_3PO_4$  + шкатулкалит; а также борнеманит — быковаит или нечелюстовит. Примером минерала с незавершенным процессом гидратации может быть недавно описанный образец водородсодержащего вуоннемита  $H_xNa_{6.8}Ca_{0.1}Mn_{0.2}Nb_{1.6}Ti_{1.3}(Si_2O_7)_2(PO_4)_{1.8}O_yF \cdot nH_2O$  из ультраапаитового пегматита Шкатулка (Ловозерский щелочной массив, Кольский п-ов).

Вуоннемит впервые описан в Хибинских и Ловозерских щелочных массивах на Кольском п-ове как триклинный безводный (Nb,Ti)-силикат с идеализированной формулой  $Na_4TiNb_2(Si_2O_7)_2 \cdot 2Na_3(PO_4)$ , представитель группы ломоносвита

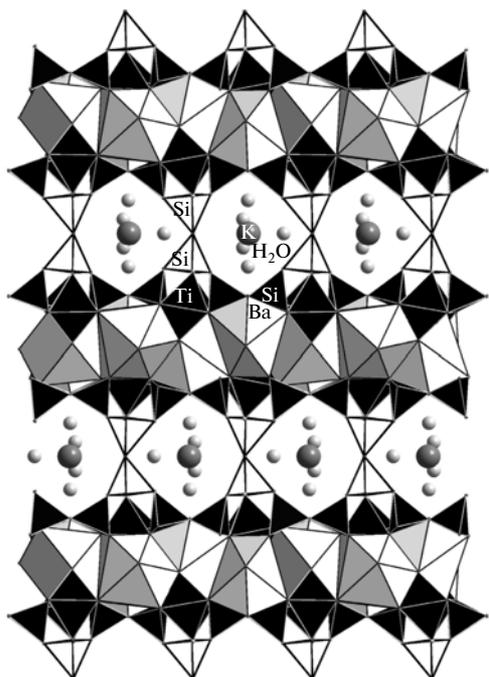


Рис. 7. Структура джонесита.

[68]. В [69, 70] была уточнена формула минерала с учетом вхождения в структуру атомов фтора:  $\text{Na}_{11}\text{Nb}_2\text{TiSi}_4\text{P}_2\text{O}_{23}\text{F}$ , а затем на образце из массива Илимаусак (Гренландия) [71] установлена возможность вхождения в минерал и фтора, и атомов кислорода. В [30] на двух образцах близкого состава из Илимаусака и Ловозера предложена идеализированная формула вуоннемита  $\text{Na}_{11}\text{Ti}^{4+}\text{Nb}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_3(\text{F},\text{OH})$  (пр. гр.  $P\bar{1}$ ), из которой видно, что функции Nb и Ti разделились: Nb целиком занимает позицию в *H*-слое, а Ti в *O*-слое.

Образец, исследованный в [31], характеризуется параметрами триклинной ячейки:  $a = 5.4712(1)$ ,  $b = 7.1626(1)$ ,  $c = 14.3702(3)$  Å,  $\alpha = 92.623(2)^\circ$ ,  $\beta = 95.135(1)^\circ$ ,  $\gamma = 90.440(1)^\circ$ ; пр. гр.  $P1$ . Основные особенности состава и структуры образца, представленного для структурных исследований Н.В. Чукановым, отражены в его кристаллохимической формуле  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Na}_{3.7}][\text{Na}_{2.7}\text{Ti}_1\text{Mn}_{0.3}][(\text{Nb},\text{Ti})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2][\text{PO}_4]_2\text{H}_4^+\text{O}_3\text{F}$ , где квадратными скобками выделены межпакетные атомы Na и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , октаэдрический слой, сетка из (Nb,Ti)-октаэдров и Si-диортогрупп, а также  $\text{PO}_4$ -группы.

Чередующиеся тетраэдры  $\text{PO}_4$  и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , объединенные водородными связями, группируются вдоль оси *у* в “ленты”, которые участвуют в объединении пакетов в трехмерную постройку. В системе Н-связей кроме протонов, принадлежащих молекулам воды, участвуют и атомы водорода, не образующие ковалентных связей с

кислородными вершинами Р-тетраэдров. Укороченные расстояния между донором и акцептором (2.22–2.42 Å) свидетельствуют о наличии симметричных водородных связей.

Другой пример свидетельствует о необходимости последовательного использования концепции трехслойных блоков при описании структур.

Джонесит  $\text{Ba}_2(\text{K},\text{Na})[\text{Ti}_2(\text{Si}_5\text{Al})\text{O}_{18}(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_n]$  – редкий Ba,K-титаносиликат из бенитоитового рудника (Калифорния), недавно описан в [57] как пористый двухслойный силикат с 8-членными тетраэдрическими кольцами. В то же время авторы не обратили внимание на то, что в нем могут быть выделены *O*-слой, образуемый Ba-полиэдрами, *H*-сетки и межмодульный состав, в качестве которого можно по аналогии с накафитом в структурах полифита, соболевита и квадруфита рассматривать вырезку из кайнозита или иного подходящего минерала, содержащего четырехчленные кремнекислородные кольца (рис. 7).

#### 4. ПСЕВДОСЛОИСТЫЕ СТРУКТУРЫ С ОБЪЕДИНЕННЫМИ $[\text{H}_{\infty}\text{O}_{\infty}\text{H}_{\infty}]$ -МОДУЛЯМИ

Поскольку положение межмодульных катионов связано с мостиковыми атомами O из Si-диортогрупп, то и взаимное положение *НОН*-модулей может быть двояким: со сдвигом или зеркально отраженным. В последнем случае создаются предпосылки для объединения  $[\text{H}_{\infty}\text{O}_{\infty}\text{H}_{\infty}]$ -модулей.

Собственно гетерофиллосиликаты являются слоистыми и не относятся к мезопористым материалам, так как не содержат каналы и полости, а их межмодульное пространство простирается в двух направлениях и заполнено крупными катионами и молекулами воды. Если в гетерофиллосиликатах трехслойные пакеты соединяются через общие вершины *D*-октаэдров (или ребрами этих октаэдров), межпакетное пространство разбивается на каналы, а минералы становятся переходными между истинно слоистыми титаносиликатами и каркасными мезопористыми титаносиликатами. По данным [67] эти минералы образуются в ультращелочных породах на поздних стадиях их формирования и в процессе своего преобразования сохраняют общие модули со слоистыми титаносиликатами.

##### 4.1. Структуры с модулями $[\text{H}_{\infty}\text{O}_{\infty}\text{H}_{\infty}]$ , объединенными вершинами *D*-октаэдров

В минералах с изолированными пакетами атомы Ba, Sr и K неупорядоченно распределены в едином межпакетном пространстве. В группе цзиньшацзянита (перротите, сурхобите) октаэдры соединяются вершинами с образованием объединенных *НОН*-модулей в трехмерную постройку, в которой межмодульное пространство разде-

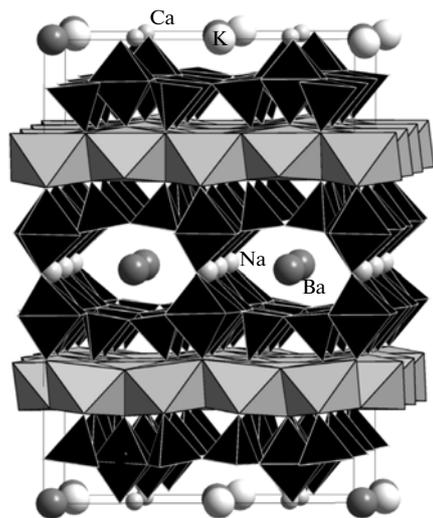


Рис. 8. Структура сурхобита.

лено на каналы небольшого поперечного сечения. Удвоение параметра  $c$  в минералах, принадлежащих структурному типу перротита, обусловлено взаимным сдвигом *HOH*-пакетов, в результате чего независимыми в структурном типе перротита становятся два трехслойных модуля, а не один, как в структуре бафертисита.

Основатель группы минерал цзиньшацзянит впервые описан на материале из Китая [72] как титаносиликат с упрощенной формулой  $\text{NaKCaBa}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_8\text{Ti}_4\text{Si}_8\text{O}_{32}(\text{O}, \text{F})_6$  ( $\text{Fe}^{2+} : \text{Mn} = 1.46$ ) и параметрами ячейки, найденными по порошковым данным:  $a = 10.732$ ,  $b = 13.847$ ,



Другая находка минерала в Швеции отвечает формуле  $\text{Ba}_2\text{Na}_2\text{Ti}_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_8(\text{Si}_2\text{O}_7)_4\text{O}_4(\text{OH}, \text{F})_6$  и ячейке с удвоенными параметрами:  $a = 10.678$ ,  $b = 13.786$ ,  $c = 20.700 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94.94^\circ$ , пр. гр.  $C2/m$  [49].

Интересна и поучительна 30-летняя история открытия минерала обсуждаемой группы – сурхобита, недавно описанная в [77]. Минерал сурхобит из долины Сурхоб (Дара-и Пиез, Таджикистан) был утвержден в 2002 г. (ИМА № 2002-037) как новый Ca-доминантный минерал перротит-дзиньшацзянитовой серии [74, 75]. Но через несколько лет минерал дискредитировали как недостаточно высококальциевый и, следовательно, аналогичный дзиньшацзяниту. Повторное изучение минерала показало, что в его составе содержится значительное количество  $\text{Fe}^{3+}$ , в результате чего Mn преобладает над  $\text{Fe}^{2+}$  в отличие от  $\text{Fe}^{2+}$ -доминантного дзиньшацзянита. С другой сторо-

$c = 20.817 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.3^\circ$ . Предположительно пр. гр.  $C2/m$ ,  $C2$  или  $Cm$ . Впоследствии были открыты и структурно изучены Mn-доминантные аналоги цзиньшацзянита – перротит  $\text{Na}_2\text{KBaMn}_8\text{Ti}_4\text{Si}_8\text{O}_{32}(\text{OH}, \text{F}, \text{O})_6$  [73, 51] и сурхобит  $\text{NaCaKBa}(\text{Mn}, \text{Fe})_8\text{Ti}_4\text{Si}_8\text{O}_{32}(\text{F}, \text{OH}, \text{O})_6$  [74, 75].

Китайский цзиньшацзянит структурно до сих пор не изучен, однако на основе химического состава, параметров ячейки, ИК-спектра и большинства физических свойств он с большой степенью вероятности относится к тому же структурному типу, что и перротит. Вторая находка цзиньшацзянита  $\text{BaKNaCaTi}_4\text{Fe}_6^{2+}\text{Mn}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_4\text{O}_2(\text{OH})_8\text{F}_2$  была сделана в нефелино-сиенитовом комплексе щелочного массива Норра Черр в Швеции [76]. Минерал характеризуется позднемагматическим происхождением. Он близок к китайскому образцу по рентгенограмме, физическим свойствам и химическому составу, но отличается более высоким содержанием железа. Параметры ячейки, найденные по монокристалльным измерениям, отвечают ячейке, в 4 раза меньшей по объему:  $a = 5.350(2)$ ,  $b = 6.909(6)$ ,  $c = 20.96(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.83(4)^\circ$ , пр. гр.  $P2/m$  [52].

В структуре шведского цзиньшацзянита имеются два типа взаимно перпендикулярных каналов. Атомы Ca преобладают в позиции одного узкого канала, а Na целиком занимает позицию в другом узком канале. Крупные атомы Ba заполняют один широкий канал с участием в подчиненном количестве K, а атомы K доминируют в другом с участием Ba. Кристаллохимическая формула исследованного минерала ( $Z = 1$ )

ны, сурхобит является Ca-доминантным минералом в отличие от перротита – другого марганцево-натриевого представителя группы. В результате сурхобит был реабилитирован КНМНК ММА как минерал индивидуального состава  $(\text{Ba}, \text{K})_2\text{CaNa}(\text{Mn}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_8\text{Ti}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_4\text{O}_4(\text{F}, \text{OH}, \text{O})_6$ , в котором крупные катионы упорядочены по позициям каналов [50] (рис. 8).

Структура камараита  $\text{Ba}_3\text{NaTi}_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_8(\text{Si}_2\text{O}_7)_4\text{O}_4(\text{OH}, \text{F})_7$  [53] из горного массива Акжайляу (Казахстан),  $a = 10.696$ ,  $b = 13.786$ ,  $c = 21.478 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 99.34^\circ$ ,  $\beta = 92.31^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , пр. гр.  $C\bar{1}$  аналогична структурам дзиньшацзянита [49], перротита и сурхобита с различием в составе каналов: в камараите все каналы заняты атомами Ba и только один – атомами Na.

Таблица 3. Группа розенбушита

Минерал	Кристаллохимическая формула	Пространственная группа	Литература
Гаинит	$\text{Ca}_2[(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ti})_4][\text{Ca}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}]\text{F}_4$	$P\bar{1}$	[79]
Гётценит	$\text{Ca}_2[(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Ti})_4][\text{Ca}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}]\text{F}_4$	$P\bar{1}$	[78]
Кохит	$\text{Ca}_2[(\text{Na}, \text{Ti}, \text{Ca})_4][(\text{Zr}, \text{Mn})_2\text{Si}_4\text{O}_{14}]\text{O}_2\text{F}_2$	$P\bar{1}$	[80]
Розенбушит	$\text{Ca}_2[(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Zr})_4][(\text{Zr}, \text{Ca})_2\text{Si}_4\text{O}_{14}]\text{O}_2\text{F}_2$	$P\bar{1}$	[78]
Сейдозерит	$\text{Na}_2[(\text{Na}, \text{Mn}, \text{Ti})_4][(\text{Zr}, \text{Ti})_2\text{Si}_4\text{O}_{14}]\text{O}_2\text{F}_2$	$P2/c$	[81]
Гренмарит	$\text{Na}_2[(\text{Na}, \text{Zr}, \text{Mn})_4][\text{Zr}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}]\text{O}_2\text{F}_2$	$P2/c$	[82]
Мозандрит	$(\text{Ca}, \text{REE})_2[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}, \text{Ca}, \text{Na})(\square, \text{Ca}, \text{REE})_2][(\text{Ca}, \text{REE})_2\text{Si}_4\text{O}_{14}](\text{O}, \text{F})_4$	$P2_1/c$	[83]
Ринкит	$(\text{Ca}, \text{REE})_2[(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ti}, \text{REE})_4][(\text{Ca}, \text{REE})_2\text{Si}_4\text{O}_{14}](\text{O}, \text{F})_4$	$P2_1$	[84]
Довыренит	$\text{Ca}_2[\text{Ca}(\square, \text{Ca})(\text{Ca}, \text{Zr})_2][\text{Ca}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}](\text{OH})_4$	$Pnmm$	[85]
Накарениобсит-(Ce)*	$\text{Na}_3\text{Ca}_3(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd})\text{Nb}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{OF}_3$	$P2_1/a$	[86]

\* Структурно не изучен; формула идеализированная.

#### 4.2. Структуры с модулями $[H_{\infty\infty}O_{\infty\infty}H_{\infty\infty}]$ , объединенными ребрами *D*-полиэдров

Группа розенбушита [78] (табл. 3) содержит 10 минералов, включая открытые в последнее десятилетие гренмарит [82], кохит [80] и довыренит из ксенолитов магмы Йоко-Довыренского массива (Сибирь) [85].

Все члены группы розенбушита описываются общей формулой  $(M1)_2(M2)_2(M3)_2(M4)(M5)(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{F}_2\text{X}_2$ , где  $M = \text{Na}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Y}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{REE}$ , триклиной и моноклинной симметрией, кроме ромбического довыренита с пр. гр.  $Pnmm$ , с параметрами ячейки  $a \sim 10, b \sim 5, c \sim 7 \text{ \AA}$ . Они имеют топологически одинаковую структуру (рис. 9), основанную на *НОН*-пакетах, которые объединяются друг с другом непосредственно через ребра *D*-полиэдров (чаще всего *Zr*-октаэдров), формируя каркасные структуры с редуцированным межслоевым промежутком, занятым либо атомами *Na*, либо *Ca*, иногда с участием *REE*-элементов.

Минералы группы характеризуются широким набором элементов и их изоморфизмом как в *O*-слое, так и *H*-сетке. Особенность структуры ринкита в том, что *Ti*-октаэдр входит только в *O*-слой, а в *H*-сетке *Si*-диортогруппы объединяются (*Ca*, *REE*)-семивершинниками.

Ввиду различий в размерах катионов их октаэдры деформируются, приспособиваясь друг к другу, а также к *Si*-диортогруппам. Особенно важным в этом отношении является замещение *Zr* на *Ca* в одной из позиций *H*-сетки. Упорядочение *Zr* и *Ca* в пределах одной *H*-сетки найдено в розенбушите (что приводит к удвоению периода *b*), а в позициях обеих *H*-сеток фиксировано в [82]. Это послужило основанием для выделения изоморфной серии, конечными членами которой являются гётценит (*Ca*-минерал) и обогащенный цирконием сейдозерит (*Zr*-минерал), а промежуточным

членом – розенбушит со средним количеством циркония. Другую серию образуют кохит (*Ti*-минерал) – розенбушит (*Zr*-минерал). В то же время установлено [78], что сейдозерит не образует твердых растворов с розенбушитом, как это считалось ранее. Члены группы с упорядоченным составом характеризуются параметрами  $a \sim 10, b \sim 11, c \sim 7 \text{ \AA}$  с удвоенным параметром *b* у розенбушита и кохита.

Для минералов группы характерно присутствие наряду с октаэдрами 8-вершинников, что нарушает плоский характер как *O*-слоя, так и *H*-сетки. В ринките [84], гётцените [78] в *H*-сетке *Si*-диортогруппы объединяются (*Ca*, *REE*)-семивершинниками. Эти полиэдры из соседних модулей объединяются по ребрам в каркасную постройку.

Гетерополиэдрический *O*-слой характерен для минералов группы розенбушита. Так, в структуре джианнетита (=гаинита) [87] *O*-слой выполнен полиэдрами трех сортов – наиболее компактным

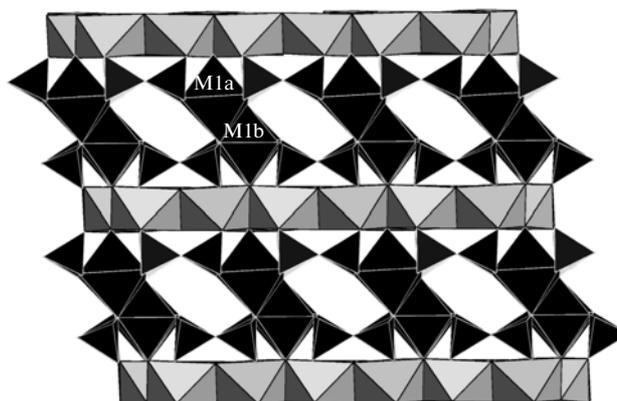


Рис. 9. Структура типа розенбушита.

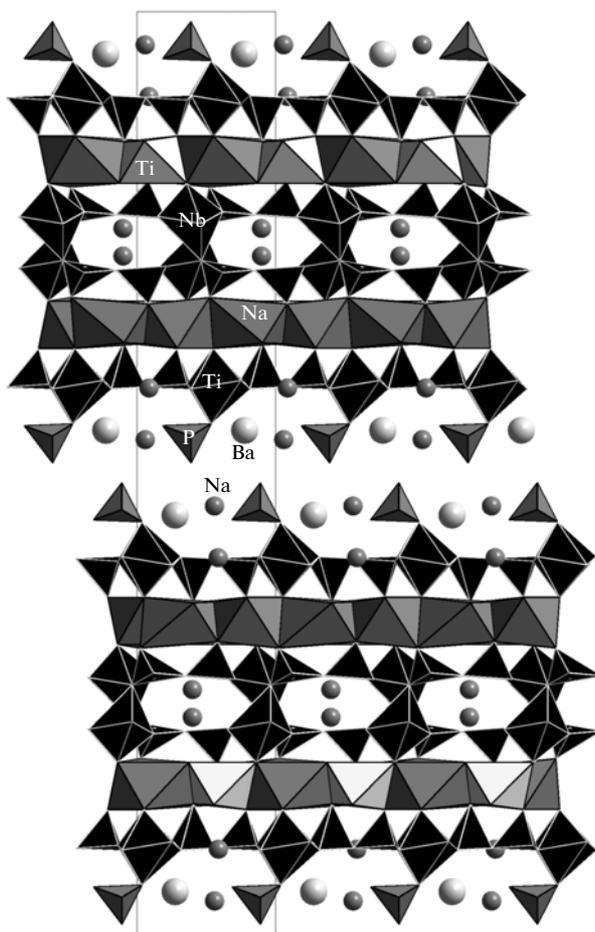


Рис. 10. Структура борнеманита.

Ti-октаэдром, более крупными Ca- и Na-октаэдрами и крупными 8-вершинниками Na.

Крайний случай демонстрирует мозандрит. В его структуре *O*-слой состоит из одиночных Ti-октаэдров, в то время как в остальных позициях распределены небольшие количества Ca и молекулы воды.

#### 4.3. Гибридные структуры с изолированными и объединенными $[H_{\infty}O_{\infty}H_{\infty}]$ -модулями

Как правило, в одной структуре имеется один тип модуля. Только в структурах борнеманита, быковаита и нечелюстовита (рис. 5) присутствуют модули двух типов. Борнеманит является единственным примером структуры с двумя модулями — изолированными и объединенными ребрами *D*-полиэдров (рис. 10). Это редкий щелочной титаносиликат из месторождения Юбилейная (г. Карнасурт, Ловозерский массив, Кольский п-ов). Структура может быть описана как состоящая из двух модулей — ломоносвитового (14.5 Å) и сейдозеритового (8.9 Å), чередующихся в направлении [001]. Согласно [61], борнеманит является первым примером сочетания двух различ-

ных структур — слоистых минералов бафертиситовой серии и каркасных сейдозеритовой группы — в одной структуре, что подчеркивает родственность этих серий. Присутствие однотипных *HOH*-слоев в борнеманите и ломоносвите объясняет наличие ориентированных сростков обоих минералов в природе.

#### 4.4. Гибридные структуры на основе модуля $[TH_{\infty}O_{\infty}TH_{\infty}]$

*HOH*- и *TOH*-модули, комбинируясь в разной пропорции, меняют соотношение Ti:Si (*D*:Si) от 0 (слюда) до 1/2 (гетерофиллосиликаты). Минералы группы астрофиллита, а также нафертисит и кариохроит представлены в табл. 4, где даются кристаллохимические формулы минералов, соответствующие составу модулей и межмодульного пространства.

Минералы группы астрофиллита — триклинные и моноклинные гетерофиллосиликаты с параметрами ячейки  $a \sim 5.4$ ,  $b \sim 11.9$ ,  $c \sim 11.7$  Å. Согласно [91], их состав описывается общей формулой  $A_2BC_7D_2T_8O_{26}(OH)_4X_{0-1}$ , где  $A = K, Rb, Cs, Na, H_3O, H_2O, \square$ ;  $B = Na, Ca$ ;  $C = Mn, Fe, Na, Mg, Zn$ ;  $D = Ti, Nb, Zr$ ;  $T = Si, Al$ ;  $X = F, OH, O, \square$ . Отношением Ti:Si = 1:4 они ближе по сравнению с нафертиситом и кариохроитом к гетерофиллосиликатам бафертиситовой серии. В их структурах *O*-слой заселяется октаэдрическими *C*-элементами, а межслоевые катионы представлены 11- и 13-координированными *A*-элементами и 10-координированными *B*-элементами. Модули  $(DT_4)O(DT_4)$  содержат *D*-катион, который может быть в двух координациях —  $DO_6$  и  $DO_5$ . В первом случае *HOH*-блоки соединяются друг с другом через общую *X*-вершину *D*-октаэдров (рис. 11), и структура становится псевдослоистой.

Особенностью наливкинита из месторождения Дара-и-Пиез (Северный Таджикистан) является присутствие в его составе большого количества Li. По данным [94] атомы Li расположены в межмодульном пространстве в *A*-позиции совместно с K и Cs.

Несмотря на то что данных по структуре еще одного представителя группы астрофиллита — тарбагатаита, недавно найденного на месторождении Верхнее Еспе (Казахстан), пока нет, можно предположить, что она также содержит модули с объединенными *D*-октаэдрами, но из-за отсутствия в составе F, их общей вершиной будет OH-группа.

Второй вариант координации *D*-катиона реализуется в магнезиоастрофиллите (рис. 12). Из-за присутствия в структуре магнезиоастрофиллита [92]  $TiO_5$ -полиэдров *HOH*-блоки изолированы, а структура аналогично лампрофиллиту имеет слоистый характер, близкий к слюдяному, и поэтому магнезиоастрофиллит является промежуточным

Таблица 4. Группа астрофиллита

Минерал	Кристаллохимическая формула	Пространственная группа	Литература
Ниобокуплетскит	$K_2Na[(Mn,Zn,Fe)_7]((Nb,Zr,Ti)_2(O,F)Si_8O_{24})O_2(OH)_4$	$P\bar{1}$	[88]
Куплетскит-1A	$K_2Na[(Mn,Fe^{2+})_7]((Ti,Nb)_2FSi_8O_{24})O_2(OH)_4$	$P\bar{1}$	[89]
Куплетскит- <i>Ma2b2c</i>	$K_2Na[(Mn,Fe^{2+})_7]((Ti,Nb)_2FSi_8O_{24})O_2(OH)_4$	$C2/c$	[89]
Куплетскит-(Cs)	$(Cs,K)_2Na[(Mn,Fe,Li)_7][Ti_2FSi_8O_{24}]O_2(OH)_4$	$P\bar{1}$	[90]
Астрофиллит	$K_2Na[(Fe^{2+},Mn)_7][Ti_2FSi_8O_{24}]O_2(OH)_4$	$P\bar{1}$	[91]
Магнезиоастрофиллит	$K_2Na[Na(Fe,Mn)_4Mg_2][Ti_2Si_8O_{24}]O_2(OH)_4$	$A2$	[92]
Ниобофиллит	$K_2Na[(Fe^{2+},Mn)_7]((Nb,Ti)_2(F,O)Si_8O_{24})O_2(OH)_4$	$P\bar{1}$	[90]
Циркофиллит	$K_2(Na,Ca)[(Mn,Fe^{2+})_7]((Zr,Nb)_2FSi_8O_{24})O_2(OH)_4$	?	[93]
Наливкинит	$Li_2Na[(Fe^{2+},Mn)_7][Ti_2FSi_8O_{24}]O_2(OH)_4$	$P\bar{1}$	[94]
Свейнбергит*	$Ca(Fe_6^{2+}Fe^{3+})Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_5(H_2O)_4$	$P\bar{1}$	[95]
Тарбагатаит*	$(K,\square)Ca(Fe^{2+},Mn)_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_5$	$P1$	[136]
Гидроастрофиллит*	$(H_3O,K)_2Ca[(Fe^{2+},Mn)_{5-6}][Ti_2FSi_8O_{24}]O_2(OH)_4$	?	[96]
Железодоминантный циркофиллит*	$K_2(Na,Ca)[(Fe^{2+},Mn)_7]((Zr,Nb)_2FSi_8O_{24})O_2(OH)_4$	?	[96]
Высокооловянный астрофиллит*	$K_2Na[(Fe^{2+},Fe^{3+},Mn)_7]((Ti,Sn,Nb)_2FSi_8O_{24})O_2(OH)_4$	$P\bar{1}$	[90]
Нафертисит	$Na_3[(Fe^{2+},Fe^{3+})_6][Ti_2Si_{12}O_{36}](OH)_4(OH) \cdot 2H_2O$	$A2/m$	[97]
Кариохроит	$(Na,Sr)_3(Fe^{3+},Mg)_{10}[Ti_2Si_{12}O_{37}](H_2O,O,OH)_{17}$	?	[98]

\* Не утвержден в качестве самостоятельного минерального вида или структурно не изучен.

членом полисоматической серии лампрофиллит – триоктаэдрическая слюда.

В группе астрофиллита можно ожидать структуры, аналогичные бафертиситу, т.е. содержащие  $DO_6$ -октаэдры, не объединенные вершинами. Хотя структура свейнбергита из пород комплекса Ларвик (Норвегия) [95] не известна, исходя из химической формулы, содержащей два дополнительных аниона, можно предположить, что в нем реализуется этот вариант при соответствующем взаимном сдвиге *H*-сеток модуля.

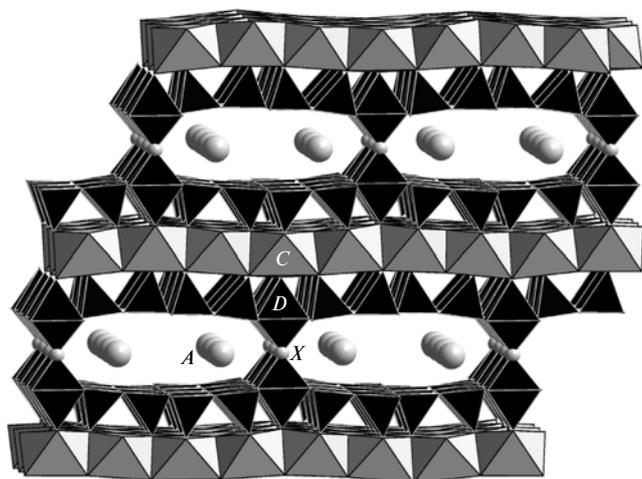


Рис. 11. Структурный тип астрофиллита с  $DO_6$ -октаэдрами.

Нафертисит  $(Na,K,\square)_4(Fe^{2+},Fe^{3+},\square)_{10}[Ti_2O_3Si_{12}O_{34}](O,OH)_6$  [97] из Хибинского массива (Кольский п-ов) – минерал с параметрами моноклинной ячейки  $a = 5.353$ ,  $b = 16.176$ ,  $c = 21.95$  Å,  $\beta = 94.6^\circ$ , пр. гр.  $A2/m$  и с отношением  $Ti:Si = 1:6$  – наиболее близок к слюдам. Кроме того, его модули  $(DT_6)O(DT_6)$  объединяются через вершины  $Ti$ -октаэдров в каркасную постройку с каналами, вытянутыми вдоль *b*-параметра и узкими вдоль *c* (рис. 13). Второй титаносиликат из Ловозерского массива (Кольский п-ов), описанный как новый минерал кариохроит [98], структурно не исследован, но на основе химического состава, парамет-

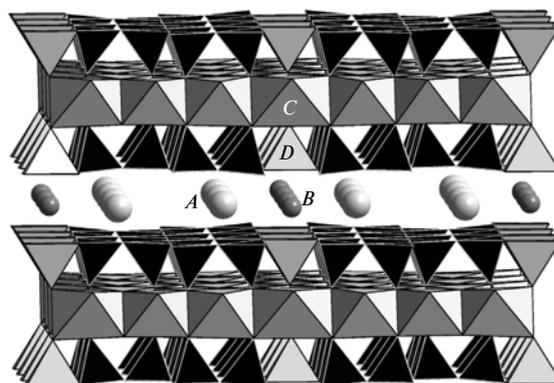


Рис. 12. Структура магнезиоастрофиллита с  $DO_5$ -полиэдрами.

ров ячейки и ИК-спектра отнесен к тому же структурному типу.

### 5. СТРУКТУРЫ С МОДУЛЯМИ $[T_{\infty}O_{\infty}T_{\infty}]$

В процессе изменения глинистых минералов их  $[T_{\infty}O_{\infty}T_{\infty}]$ -модули могут трансформироваться в ленточные  $[T_{\infty}O_{\infty}T_{\infty}]$ -модули с образованием каркасных структур. Такими модулями характеризуются минералы группы амфиболов и пироксенов.

#### 5.1. Структурный тип амфиболов

Амфиболы – промежуточные между пироксенами и слюдами члены минерального мира. Их систематике посвящен обзор [99]. Амфиболы являются важными породообразующими минералами с общей структурной формулой  $A_{0-1}B_2[(M1M2)_2M3][(T1)_4(T2)_4O_{22}]X_2$ , где  $A = Na, K, Li, Ca$ ;  $B = Na, Ca, Mn$ ;  $M$  – октаэдрические катионы ( $Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn, Zn, Ti, Li$ );  $T$  – тетраэдрические катионы ( $Si, Al$ );  $X = OH, F, Cl, O$ . По распространенности в земной коре они уступают только полевым шпатам, кварцу и пироксенам. По составу амфиболы очень разнообразны и представлены значительным количеством минералов, образующих многокомпонентные твердые растворы. Среди них выделяются моноклинные и ромбические, симметрия моноклинных амфиболов описывается в рамках пр. гр.  $C2/m$ .

Структурный тип амфиболов характеризуется бесконечными вдоль кратчайшего периода  $\sim 5.3 \text{ \AA}$  амфиболовыми лентами из двух спаренных пироксеновых цепочек с результирующими шестичленными кольцами ( $Si, Al$ )-тетраэдров. Период  $\sim 9.9 \text{ \AA}$  отвечает расстоянию между трансляционно-идентичными лентами. Между двумя амфиболовыми лентами находятся стержни из реберно-связанных октаэдров, в которых чередуются сдвоенные и строенные октаэдры. Каждая пара октаэдров с двух сторон наращивается  $B$ -полиэдрами до четырех, форма которых может быть различной в зависимости от свойств заполняющих их катионов. Смешанные стержни из  $M$ -октаэдров и  $B$ -полиэдров вместе с двумя амфиболовыми лентами формируют трехслойные блоки. Через вершины амфиболовых лент блоки объединяются между собой в трехмерную постройку, в каналах которой располагаются  $A$ -катионы.

Амфиболы наряду с некоторыми другими минералами чувствительны к изменениям флюидного режима минералообразующей среды, который контролируется в первую очередь одновалентными анионами  $OH, F$  и  $Cl$  [100]. Для большинства амфиболов  $X$ -позиция в октаэдрических стержнях занята  $OH$ -группами. Нами ис-

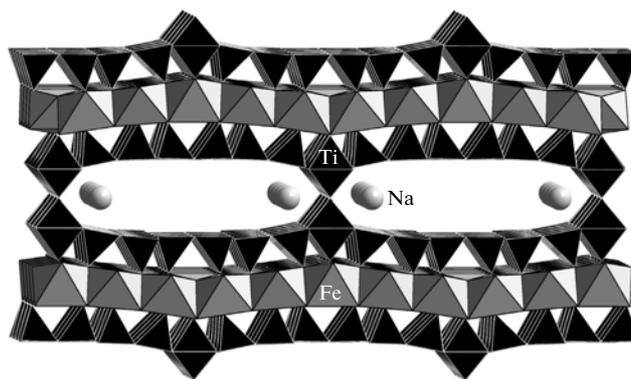
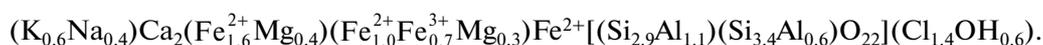


Рис. 13. Структура нафергисита.

следованы образцы, содержащие значительные количества анионов  $Cl$  и  $F$ .

$Cl, K$ -доминантный член серии гастингсита [101] с идеализированной формулой  $(K, Na)Ca_2(Fe^{2+}, Mg)_4Fe^{3+}[Si_6Al_2O_{22}](Cl, OH)_2$  является главным (>95% от объема) породообразующим компонентом амфиболового скарна, локализованного на контакте пластообразной магнетитовой залежи Северо-Восточного участка Дашкесанского месторождения. Открытый в 1936 г. Г.А. Крутовым и позже дискредитированный “дашкесанит” восстановлен КНМН ММА в статусе самостоятельного минерального вида по результатам повторного изучения [102] оригинального материала из  $Co-Fe$  месторождения Дашкесан на Малом Кавказе (Азербайджан) с присвоением ему нового названия хлоркалийгастингсит. Как и другие члены серии гастингсита, минерал моноклинный с параметрами элементарной ячейки:  $a = 9.964(8)$ ,  $b = 18.31(1)$ ,  $c = 5.351(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105.0(1)^\circ$ ,  $V = 943(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ , пр. гр.  $C2/m$ .

Единая позиция  $O(3)$ , занимаемая  $Cl$  и  $OH$ , с вхождением хлора расщепляется на две подпозиции, что в структуре хлоркалийгастингсита проявилось наиболее отчетливо: расстояние между  $O(3)$  и  $O(3')$  здесь составляет  $0.76 \text{ \AA}$ , что коррелирует с более высоким содержанием хлора ( $Cl_{1.4}$  на приведенную формулу) по сравнению с известными ранее. Присутствие существенных количеств крупного аниона сказывается на размерах катионных полиэдров и приводит к удлинению связей  $M(1)-O(3') = 2.485$  и  $M(3)-O(3') = 2.40 \text{ \AA}$ . Увеличенный по сравнению с гастингситом объем ячейки хлоркалийгастингсита позволяет также разместить большее количество атомов калия, статистически распределенных по всем пяти подпозициям, на которые распадается единая  $A$ -позиция одновалентных катионов. Кристаллохимическая формула хлоркалийгастингсита имеет вид



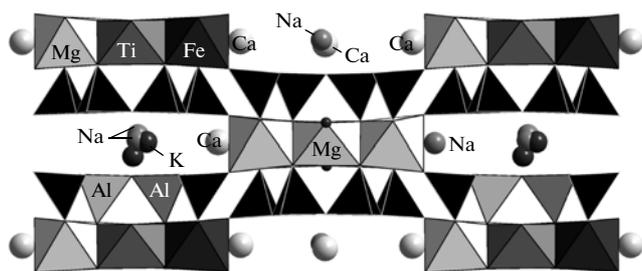


Рис. 14. Структура нового высококальциевого амфибола с высокой степенью катионного упорядочения в проекции на плоскость (100).

В другом высококальциевом минерале К,Ф-эдените [103, 104] установлено, что в *X*-позиции при достаточно высоком содержании F (2.5 атома на ячейку) содержатся также OH-группы. Таким образом, в соответствующей позиции присутствуют все три аниона (F, O, OH).

Недавно исследован [105] еще один представитель высококальциевых амфиболов  $(\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3})\text{Ca}_{2.0}(\text{Mg}_{3.4}\text{Fe}_{1.0}\text{Ti}_{0.6})(\text{Si}_{5.95}\text{Al}_{2.05}\text{O}_{22})\text{F}_{1.1}\text{O}_{0.9}$



где штрихами обозначены позиции, связанные псевдоцентрировкой грани *ab*.

В структуре данного минерала (рис. 14) присутствуют два топологически идентичных TOT-блока, характеризующихся различным распределением катионов по позициям октаэдрических стержней. Примыкающая к “первому” стержню B1-позиция заселяется атомами натрия, кальция и калия при доминировании натрия. Позиция B2 полностью заселена кальцием. Полиэдры B1' и B2', обрамляющие второй стержень, заселены только атомами кальция.

Основные особенности состава и структуры минерала отражены в его кристаллохимической формуле  $[(\text{Ca}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})]\{[\text{Ca}(\text{Na}_{0.6}\text{Ca}_{0.3}\text{K}_{0.1})][(\text{MgFe}_{0.4}^{2+}\text{Fe}_{0.4}^{3+}\text{Ti}_{0.2})\text{F}_2][\text{Si}_{6.05}\text{Al}_{1.95}\text{O}_{22}]\}\{[\text{Ca}_2][(\text{Mg}_{2.8}\text{TiFe}_{0.8}^{3+}\text{Fe}_{0.4}^{2+}(\text{O},\text{F})_2)[\text{Si}_{5.75}\text{Al}_{2.25}\text{O}_{22}]]\}$ , где квадратными скобками выделены составы крупнокатионных позиций в каналах, гетерополиэдрических стержней и амфиболовых лент, а фигурными указана их принадлежность к разным блокам.

## 5.2. Структурный тип пироксенов

Структуры типа пироксенов можно рассматривать как крайние члены в ряду семейств на основе трехслойных модулей.

Пироксены широко распространены в природе. Их общая формула может быть записана как  $M(2)M(1)[T_2O_6]$ , где *M*(1) – октаэдрические кати-

оны цепочки  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ; *T* –  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ; *M*(2) – семи- или восьмикоординированные катионы  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ , расположенные между цепочками. Минералы группы характеризуются моноклинной симметрией (клинопироксены) с пр. гр.  $C2/c$ ,  $P2_1/c$  и  $P2/n$  или ромбической симметрией (пр. гр.  $Pbca$  и  $Pbcn$ ) с параметрами ячейки:  $a \sim 9.7$ ,  $b \sim 9$ ,  $c \sim 5.2 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106^\circ$  и  $a \sim 18$ ,  $b \sim 9$ ,  $c \sim 5.2 \text{ \AA}$  соответственно. Номенклатуре минералов группы посвящен обзор [107], где пироксены разделяются по составу с учетом сложного изоморфизма во всех позициях структуры.

Аналогичные амфиболам по типу  $[T_\infty O_\infty T_\infty]$ -модуля пироксеновые минералы характеризуются минимальным количеством октаэдров в *O*-ленте ( $1 \times 1$ ) и тетраэдров в *T*-ленте, которая редуцируется до одинарной (пироксеновой) цепочки (рис. 16, 2в). Причем в каждой отдельной зигзагообразной цепочке все тетраэдры “смотрят” либо вверх, либо вниз; в соседних цепочках они “смотрят” в противоположные стороны. Две пироксеновые цепочки соединяются вершинами с октаэдрами *O*-цепочки, образуя трехрядные модули, тянущиеся вдоль кратчайшего направления  $\sim 5 \text{ \AA}$  и расположенные в шахматном порядке. Через концевые вершины Si-тетраэдров блоки соединяются друг с другом в каркас (рис. 15), в каналах которого располагаются главным образом Ca и Na.

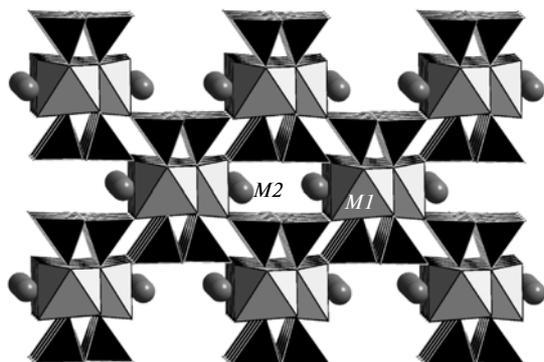


Рис. 15. Структура типа пироксена.

## 6. ПЕРЕХОДНЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ

Образование и преобразование слоистых силикатов в природе обычно происходит под влиянием изменения физико-химических параметров среды, что способствует формированию в верхних горизонтах земной коры генетически связанных рядов переходных форм слоистых и ленточных силикатов. Такие ряды используются литологами для получения структурной и генетической информации о минералообразующих процессах. Трансформационному преобразованию слоистых силикатов благоприятствуют особенности их кристаллического строения: различная природа химической связи в структуре, где прочными ионно-ковалентными связями объединяются Si—O тетраэдрические или (Si, Ti)—O смешанные слои с октаэдрическими слоями “цветных катионов” в трехслойные пакеты. Объединение пакетов в трехмерную постройку осуществляется более слабыми ионными, водородными или ван-дер-ваальсовыми связями.

### 6.1. Биопириболы

Примером классических переходных структурных типов являются цепочечно-ленточные

силикаты, занимающие промежуточное положение между пироксенами, амфиболами и слюдами.

Родственность слюд, амфиболов и пироксенов установлена в [108], где показано, что слюды (*M*) и пироксены (*P*) содержат одинаковые фрагменты из Si-тетраэдров и поэтому являются членами полисоматической серии  $M_mP_p$  с разным соотношением этих фрагментов. Члены серии называются пириболами (пироксен—амфибол) и биопириболами (биотит—пироксен—амфибол). По данным [3] идеальный состав и параметры ячейки членов серии являются линейной функцией отношения  $m/p$ . Биопириболы — редкие железомagneзиальные минералы, приуроченные к метаморфизованным ультраосновным породам и скарнам. Их изучение связано с трудностями из-за неустойчивости кристаллов и склонности к образованию вростков и взаимных прорастаний. Биопириболы, являясь продуктами полимеризации пироксеновых цепочек, содержат трехцепочечные и смешанноцепочечные фрагменты. Структурно изучены несколько минералов, в том числе три минерала из Честера (Вермонт): трехцепочечные джимтомпсонит, клинджимтомпсонит, а также содержащий поэтажно расположенные трехцепочечные и двухцепочечные фрагменты честерит [109]. Симметрия джимтомпсонита и клинджимтомпсонита ромбическая и моноклинная (пр. гр. *Pbca* и *C2/c* соответственно), параметры ячеек:  $a = 18.63$ ,  $b = 27.23$ ,  $c = 5.30$  Å;  $a = 9.87$ ,  $b = 27.24$ ,  $c = 5.32$  Å,  $\beta = 109.5^\circ$ . Их структуры состоят из модулей, основанных на *O*-лентах из реберно-связанных Mg-октаэдров шириной [4x4], наращенных с двух сторон Fe<sup>2+</sup>-восьмивершинниками, и *T*-тетраэдрами, образующими амфиболовую ленту, наращенную пироксеновой цепочкой до трехрядной.

Симметрия честерита ромбическая (пр. гр.  $A2_1ma$ ), параметры ячейки:  $a = 18.61$ ,  $b = 45.31$ ,  $c = 5.30$  Å. В отличие от предыдущих минералов структура честерита представлена двумя типами модулей (рис. 16). *O*-ленты обоих модулей состо-

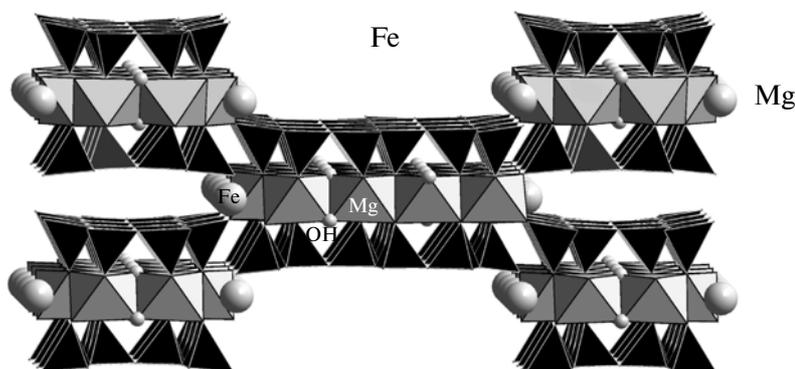


Рис. 16. Структура честерита.

Таблица 5. Палысепиолы

Минерал	Кристаллохимическая формула	Тип <i>O</i> -ленты	Пространственная группа	Литература
Палыгорскит	$[(Mg,Al)_5][(Si,Al)_8O_{20}](OH)_2 \cdot 8H_2O$	$[2 \times 3]$	<i>C2/m</i>	[110]
Сепиолит	$[Mg_8][Si_{12}O_{30}](OH)_4 \cdot 12H_2O$	$[4 \times 4]$	<i>Pncn</i>	[111]
Феррисепиолит*	$[(Fe^{3+},Fe^{2+},Mg)_8][(Si,Fe^{3+})_{12}O_{30}](O,OH)_4 \cdot 12H_2O$	?	<i>Pncn</i>	[136]
Калиферсит	$(K,Na)_5[Fe_3^{3+}][Fe_6^{3+}][Si_{20}O_{50}](OH)_6 \cdot 12H_2O$	$[1 \times 2] + [3 \times 3]$	$P\bar{1}$	[112]
Раит	$Na[Mn_3^{2+}Na_2][Si_8O_{20}](OH)_4 \cdot 10H_2O$	$[2 \times 3]$	<i>C2/m</i>	[113]
Туперссуатсиаит*	$NaFe^{3+}[Si_8O_{20}](OH)_2 \cdot 2H_2O$	?	<i>C2/m</i>	[114]
Мн-туперссуатсиаит	$[Na_2(Mn,Fe)_2(Fe,Mn)][Si_8O_{20}](OH)_2 \cdot 6H_2O$	$[2 \times 3]$	<i>C2/m</i>	[115]
Са-туперссуатсиаит	$Na[Ca(Fe^{2+},Al,Mn)_3][Fe_2^{2+}][Si_8O_{19}(OH)(OH)_7 \cdot 5H_2O$	$[2 \times 2] + [4 \times 4]$	$P\bar{1}$	[116]
Плюмбофиллит	$[Pb_2][Si_4O_{10}] \cdot H_2O$	$[2 \times 2]$	<i>Pbcn</i>	[117]
Йофортъерит*	$Mn_5Si_8O_{20}(OH)_2 \cdot 8-9H_2O$	?	?	[118]
Лохлинит*	$Na_2Mg_3Si_6O_{16} \cdot 8H_2O$	?	?	[119]
Фалкондоит*	$(Ni,Mg)_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$	?	?	[120]

\* Структура не изучена, формула идеализированная.

яты из Mg-октаэдров, но характеризуются разной шириной —  $[4 \times 4]$  и  $[2 \times 3]$ . Соответственно Si-лента первого модуля является широкой лентой из трех пироксеновых цепочек (рис. 2б + 2в), в то время как во втором модуле она составлена из двух пироксеновых цепочек и является амфиболовой Si-лентой (рис. 2б).

### 6.2. Переходные структуры на основе модуля $[T_{\infty}O_{\infty}T_{\infty}]$ . Палысепиолы

Минералы с таким типом модуля относятся к группам сепиолита, палыгорскита и ряда других, объединенных Феррарисом [3] в полисоматическое семейство “палысепиолов” (табл. 5). Палыгорскит и сепиолит — широко распространенные глинистые минералы, характерные для осадочных пород как древних, так и современных. Их структуры являются промежуточными между слоистыми и ленточными, в которых комбинируются слоистый (*T*)- и ленточный (*O*)-фрагменты.

Слоистый фрагмент представлен гофрированными сетками  $[Si_2O_3]$  с шестичленными кремнекислородными кольцами, содержащими тетраэдры двух ориентаций. Шестичленные кольца объединяются в амфиболовые ленты, которые в свою очередь состоят из пироксеновых цепочек, а смена ориентации тетраэдров происходит одновременно во всех тетраэдрах, принадлежащих данной пироксеновой цепочке. Сетки в структурах палыгорскита [110] и сепиолита [111] характеризуются соотношением числа противоположно ориентированных цепочек, равным 2:2 и 3:3 соответственно.

*O*-фрагмент образован лентами из реберно связанных октаэдров, которые могут быть заселены атомами Mg, Fe, Mn. Преобладание Mg характерно для палыгорскита, сепиолита и лохлинита [119], железо доминирует в туперссуатсиаите [114], калиферсите [112] и феррисепиолите [136], марганец — в йофортъерите [118], раите [113] и Mn-содержащем туперссуатсиаите [115], свинец — в плюмбофиллите [117]. *O*-ленты различаются не только составом катионов, но и количеством октаэдров, а следовательно, шириной и формой (рис. 1), с чем связано и соотношение числа противоположно ориентированных тетраэдрических цепочек в сетках. *O*-ленты и примыкающие к ним Si-ленты образуют блоки, расположенные в шахматном порядке. Широкие каналы между блоками заполнены атомами калия, натрия и молекулами воды (туперссуатсиаит, лохлинит, калиферсит, раит) либо только молекулами воды (палыгорскит, сепиолит, йофортъерит, фалкондоит [120]).

На монокристалльном образце, предоставленном для структурных исследований Н.В. Чукановым, был исследован родственный туперссуатсиаиту натрий-кальциевый минерал из поздней ассоциации, сформировавшейся в полости эффузивной породы (фонолита), вскрытой карьером Арис (Виндхук, Намибия). Он характеризуется триклинной (псевдомоноклинной) ячейкой:  $a = 5.253(1)$ ,  $b = 17.901(1)$ ,  $c = 13.727(1)$  Å,  $\alpha = 90.02(1)^\circ$ ,  $\beta = 97.28(1)^\circ$ ,  $\gamma = 89.95(1)^\circ$ , пр. гр.  $P\bar{1}$  [116], связанной с ячейкой Mn-туперссуатсиаита матрицей перехода  $[00-1/010/101]$ . Трудность изучения структуры данного минерала, как и других представителей группы палыгорскита, обусловлена неоднородностью и недостаточно высо-

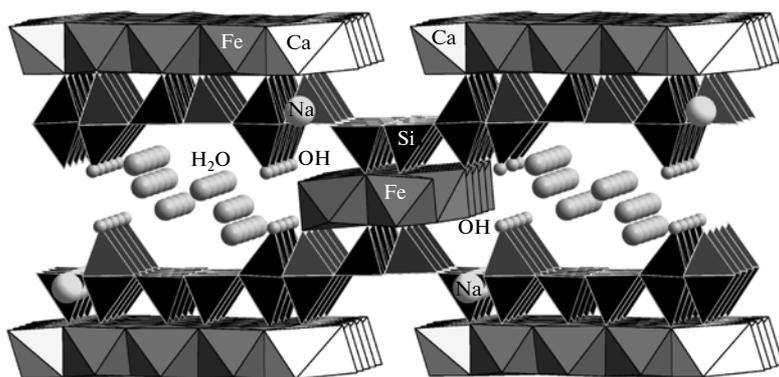


Рис. 17. Структура нового аналога Ca-туперссуатсиита в проекции на плоскость (100).

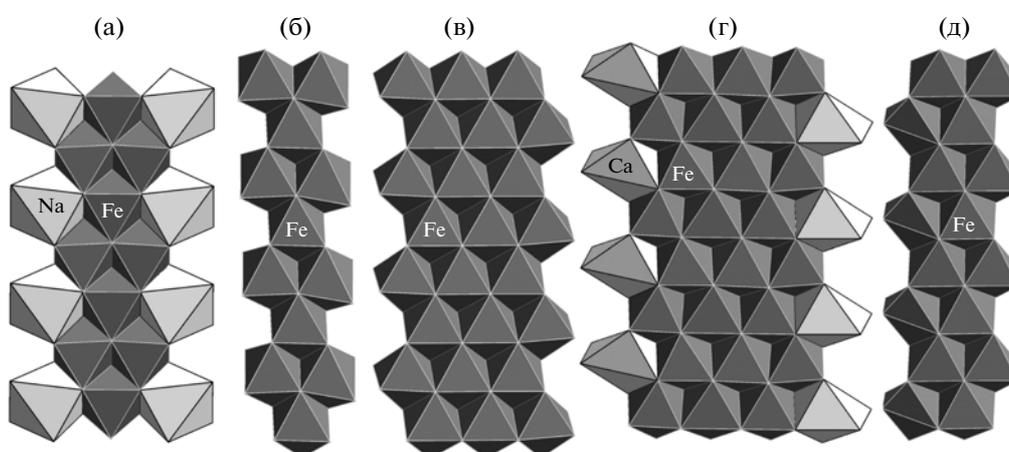
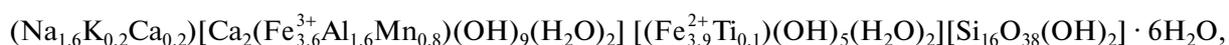


Рис. 18. Октаэдрические ленты в минералах группы палыгоскилов: Mn- туперссуатсиите (а), калиферсите (б, в) и Ca-туперссуатсиите (г, д).

кой трехмерной упорядоченностью. Основные особенности состава и структуры изученного ми-

нерала отражены в его кристаллохимической формуле ( $Z = 1$ ):



где квадратными скобками выделены составы двух октаэдрических лент и сетки из Si-тетраэдров. OH-группы и молекулы воды установлены расчетом локального баланса валентностей.

В структуре данного минерала (рис. 17) тетраэдрическая кремнекислородная сетка сочетает в себе особенности сеток как палыгорскита, так и сепиолита. Найдено расщепление позиций двух атомов кремния, в результате чего формируются два статистически реализующихся варианта сетки с тетраэдрами, вершины которых «смотрят» в противоположные стороны. Одна сетка содержит фрагменты, состоящие из трех цепочек с одинаковой ориентацией тетраэдров (как в сепиолите) и одной с противоположной. Во второй сетке чередуются две цепочки с одной ориентацией с та-

ким же числом цепочек противоположной ориентации (как в палыгорските), которое нарушается лишь одиночными тетраэдрами. Тетраэдрические сетки в изученном минерале с учетом ориентации тетраэдров отличаются также от сеток в калиферсите [112] и Mn-туперссуатсиите [115]. Наиболее сложный случай наблюдается в интерсилите [121], в структуре которого кремнекислородная сетка содержит лишь фрагменты цепочек, а наряду с 6-членными присутствуют 5- и 8-членные кольца со смешанной ориентацией тетраэдров и потому он не включен в табл. 5.

Октаэдрические ленты в минералах группы (рис. 18) различаются как составом, так и шириной. В палыгорските они состоят из Mg-октаэдров, которые чередуются в соотношении 2:3.

Из железосодержащих представителей группы изученный минерал ближе всего к двум — туперсуатсиаиту и калиферситу. Структура туперсуатсиаита неизвестна, но по аналогии с высокомарганцевым туперсуатсиаитом можно предположить, что реберносвязанные Fe-октаэды образуют ленту, в которой чередуется один октаэдр с двумя. В высокомарганцевом туперсуатсиаите ленты образуют соответственно Mn, Fe-октаэды, а по краям ленты обрамлены Na-октаэдрами (рис. 18а), что делает их более широкими ( $2 \times 3$ ).

В калиферсите присутствуют два типа лент: в узкой чередуются два октаэдра с одним (рис. 18б), а широкая состоит из трех октаэдров (рис. 18в). Отличительной чертой изученного минерала является наличие двух типов октаэдрических лент, что формально связывает его с триклинным (пр. гр.  $P\bar{1}$ ) калиферситом. Одна лента широкая, сформированная при участии трех октаэдров Fe1, Fe2 и Fe3, идентична широкой ленте калиферсита ( $3 \times 3$ ). Однако в изученном минерале ленты по краям (поочередно с каждой стороны) наращиваются октаэдрами кальция до размеров ( $4 \times 4$ ) (рис. 18г). Вторая лента — узкая ( $2 \times 2$ ), в ней чередуются пары Fe-октаэдров (рис. 18д). Она встречена впервые и отличается от узкой ленты калиферсита, в которой чередуются один октаэдр с двумя ( $1 \times 2$ ), как в туперсуатсиаите, но без обрамления Na-октаэдрами.

В независимой части структуры изученного минерала присутствуют три свободные молекулы воды, которые заполняют каналы между октаэдрическими лентами, в то время как атомы Na располагаются в шестичленных кольцах  $T$ -сетки.

По аналогии с известными представителями группы палыгорскита идеализированная формула изученного минерала может быть записана в виде ( $Z = 2$ ):  $\text{NaCa}(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Mn})_5[\text{Si}_8\text{O}_{19}(\text{OH})](\text{OH})_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Таким образом, несмотря на близость элементарной ячейки этого соединения к таковому у туперсуатсиаита и калиферсита и аналогии с их структурными фрагментами, новый представитель отличается от этих минералов, как и других минералов группы палыгорскита, по составу, симметрии и строению. Это касается преобладания кальция над натрием в одной из структурных позиций и понижения симметрии до триклинной, обусловленного высокой упорядоченностью структуры с формированием двух типов лент из октаэдров железа, одна из которых встречена впервые.

### 6.3. Переходные структуры на основе модуля $[T_\infty O_\infty T_\infty]$

Структуру ершовита [122] можно рассматривать как переходную от слоистых минералов

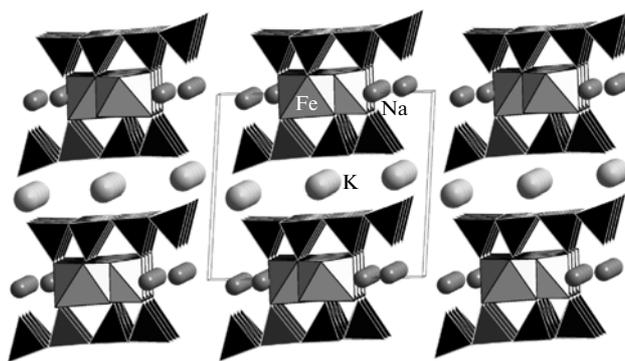


Рис. 19. Структура ершовита.

(слюды) к каркасным (амфиболы). Как и в амфиболе, основной структуры ершовита (рис. 19) служат трехслойные блоки линейной конфигурации. Установленный в ультраагпаитовых пегматитах Хибинского щелочного массива (Кольский п-ов) ершовит [123] характеризуется триклинной ячейкой  $a = 10.244(2)$ ,  $b = 11.924(3)$ ,  $c = 5.276(3)$  Å,  $\alpha = 103.491(2)^\circ$ ,  $\beta = 96.960(3)^\circ$ ,  $\gamma = 91.945(3)^\circ$ ,  $V = 620.8$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $P\bar{1}$ , в которой два параметра ( $a$  и  $c$ ) соответствуют амфиболам. В структуре ершовита вдоль кратчайшего периода  $c$  тянутся Si-ленты амфиболового типа, определяющие величину короткого параметра  $c = 5.28$  Å, в то время как период  $a = 10.24$  Å отвечает расстоянию между трансляционно идентичными Si-лентами. Кристаллохимическая формула ершовита  $\text{Na}_4\text{K}_3(\text{H}_2\text{O})_4[\text{M}_2(\text{OH})_2][\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2]$ , где  $M = \text{Fe}^{2+}$ , Mn, Ti, Mg. Однако из пяти позиций “цветных”  $M$ -катионов в данной структуре сохраняются лишь две, и многорядная лента редуцируется в одинарную  $M$ -цепочку, а в остальных октаэдрических позициях располагаются атомы Na, которые наращивают  $M$ -цепочки с обеих сторон с образованием  $O$ -слоя. Основные отличия от амфиболов в упаковке трехслойных модулей вдоль оси  $b$ : в амфиболах они располагаются в шахматном порядке, удваивая период  $b$ , а в ершовите — послойно, параллельно друг другу. Благодаря такому способу укладки структуру ершовита можно сравнить со слюдой, в которой октаэдрический слой состоит из  $M$ - и Na-октаэдров, а водородные связи между тетраэдрическими лентами заменяют отсутствующие Si-тетраэдры. Как и в слюдах, связь между модулями осуществляется K-полиэдрами.

Ершовит — гидротермальный минерал, кристаллизующийся на заключительных стадиях формирования из остаточных силикатно-солевых жидкостей при изоморфном замещении  $M$ -катионов на атомы Na и дефиците кремния, что отразилось и на физических свойствах минерала. В частности, ершовит отличается от амфибола бо-

Таблица 6. Группа вёлерита

Минерал	Кристаллохимическая формула	Пространственная группа	Литература
Багдадит	$\text{Ca}_2(\text{Zr}, \text{Ti})[\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti})][\text{CaSi}_4\text{O}_{14}]\text{O}_4$	$P2_1/a$	[125]
Бурпалит	$\text{Na}_2\text{Ca}[\text{Na}_2\text{CaZr}][\text{ZrSi}_4\text{O}_{14}]\text{F}_4$	$P2_1/a$	[126]
Куспидин	$\text{Ca}_3[\text{Ca}_4][\text{CaSi}_4\text{O}_{14}](\text{F}, \text{OH})_4$	$P2_1/a$	[127]
Янхаугит	$\text{Mn}_3\text{Na}_2\text{Ca}[\text{Mn}_2\text{NaTi}]_2[\text{TiSi}_4\text{O}_{14}]_2(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_8$	$P2_1/n$	[128]
Ловенит	$\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Na}_2\text{FeZr}][\text{ZrSi}_4\text{O}_{14}](\text{O}, \text{OH}, \text{F})_4$	$P2_1/a$	[129]
Ниокалит	$\text{Ca}_5\text{Nb}[\text{Ca}_7\text{Nb}][\text{CaSi}_4\text{O}_{14}]_2(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_8$	$Pa$	[130]
Нормандит	$\text{NaMnCa}[\text{CaNaMnTi}][\text{TiSi}_4\text{O}_{14}]\text{F}_2\text{O}_2$	$P2_1/a$	[131]
Вёлерит	$\text{Na}_2\text{CaNb}[\text{Ca}_4\text{Na}_2\text{ZrNb}]\{\text{Ca}_2[\text{ZrSi}_4\text{O}_{14}][\text{CaSi}_4\text{O}_{14}]\}(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_8$	$P2_1$	[132]
Гиортдалит-II	$\text{CaNa}[\text{Ca}_3\text{Y}]\{\text{Ca}[\text{ZrSi}_4\text{O}_{14}]\}(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_4\text{Ca}_2[\text{Ca}_2\text{ZrNa}]\{\text{Ca}[\text{YSi}_4\text{O}_{14}]\}(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_4$	$P\bar{1}$	[133]
Марианоит	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Nb}, \text{Zr})[\text{Ca}_4\text{Na}_2(\text{Nb}, \text{Zr})]\{\text{Ca}_2[(\text{Nb}, \text{Zr})\text{Si}_4\text{O}_{14}][\text{CaSi}_4\text{O}_{14}]\}(\text{O}, \text{F})_8$	$P2_1$	[134]

лее низкая твердость, способность разлагаться кислотами при комнатной температуре, а также наличие совершенной спайности по плоскостям (100) и (010), пересекающимся под углом около  $90^\circ$ , тогда как плоскости спайности в амфиболах отвечают призме (110) и пересекаются под углом около  $120^\circ$ .

Параершовит, описанный в [124], является полным структурным аналогом ершовита с заменой  $\text{Fe}^{2+}$  на  $\text{Fe}^{3+}$ .

#### 6.4. Переходные структуры на основе модуля $[H_\infty O_\infty H_\infty]$

Группа моноклинных минералов вёлерита-ловенита, включающая куспидин, представлена в табл. 6, где приведены их кристаллохимические формулы, в которых квадратными скобками выделены составы *O*- и *H*-лент.

Минералы группы – титановые, циркониевые и кальциевые силикаты с общей формулой  $M_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_X$ , где *M* – разновалентные катионы преимущественно октаэдрической координации (иногда в 7- и 8- вершинниках): Ti, Zr, Nb, Na, Ca, Mg, Mn, Fe, Y, REE; *X* – O, OH, F.

“Головному” кальциевому силикату куспидину Н.В. Белов уделял особое внимание как “цементному” минералу. Естественно, что основой архитектурной конструкции куспидина он считал колонки из связанных ребрами Са-октаэдров, и традиционно структура куспидина описывается по Н.В. Белову [1] как состоящая из тиллеитовых лент Са-октаэдров, между которыми располагаются на разных уровнях группы  $\text{Si}_2\text{O}_7$  (рис. 20а).

Усматривая химическую и структурную преемственность с гетерофиллосиликатами, предложим альтернативное описание куспидина и других минералов этой группы с выделением блоков на основе модуля  $[H_\infty O_\infty H_\infty]$  (рис. 20б). Роль крем-

некислородной амфиболовой ленты здесь играет “поперечная” вырезка из титаносиликатной сетки, параллельная диортогруппам (рис. 2е). Четырехрядная *O*-лента также является “поперечной” вырезкой из *O*-слоя (рис. 1в). При этом сохраняются два параметра ячейки, соответствующие  $5(\times 2)$  и  $7 \text{ \AA}$ . Различия представителей группы заключаются главным образом в заполнении позиций *O*-ленты либо целиком Са (куспидин), либо катионами Na, Zr, Ca, Nb. Блоки располагаются в шахматном порядке и объединяются друг с другом вдоль оси *z* через вершины Si-тетраэдров и *D*-октаэдров, а вдоль оси *x* через вершины Si-тетраэдров и *M*-октаэдров *O*-лент с образованием каркаса, в каналах которого располагаются атомы Na, Ca, Zr. Результирующая каркасная структура отличается максимальной плотностью упаковки структурных блоков с узкими каналами между ними.

Особенностью структуры некоторых минералов группы является распределение высокозарядных катионов по позициям *O*-ленты при их замещении менее высокозарядными катионами в *H*-ленте. Такая же инверсия наблюдается и в заполнении каналов каркаса. Другая особенность структуры в том, что октаэдры высокозарядных катионов Zr (или Nb) объединяются ребрами. Это необычное явление нарушает четвертое правило Полинга и наблюдается также в некоторых структурах группы сейдозерита-розенбушита. Как отмечено в [125], особенностью минералов группы куспидина является превышение допустимых валентных усилий на мостиковом кислороде диортогрупп из-за малой величины угла Si–O–Si, изменяющегося в пределах  $148.4^\circ$ – $161.1^\circ$  (только в гиортдалите-II этот угол достигает  $176.7^\circ$ ).

Представление о структуре минералов семейства куспидина как состоящей из трехслойных блоков объясняет сохранение двух параметров

ячейки кратными  $\sim 5$  и  $\sim 7$  Å. Кроме того, подобная интерпретация структуры позволяет объяснить тот факт, что эти минералы являются концентраторами F (даже в случае среды, слабонасыщенной фтором): в *O*-ленте свободная *X*-вершина, которая не связана ни с Si-тетраэдрами, ни с *D*-октаэдрами *H*-ленты, может заселяться не только O и OH, но при соответствующем составе октаэдров и атомами F. Так, в куспидине  $\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{F},\text{OH})_2$  сердцевинной блоков служит четырехрядная лента из октаэдров Ca. Блоки объединяются в каркасную постройку через свободные вершины Si-тетраэдров диортогрупп с Ca-октаэдрами *O*- и *H*-ленты. В каналах располагаются атомы Ca в октаэдрической координации, а также F, занимающий свободные вершины Ca-октаэдров *O*-ленты (рис. 19б). Другой пример высокофтористого минерала представлен бурпалинтом  $\text{Na}_2\text{CaZr}(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{F}_2$  из Бурпалинского щелочного массива (Северное Забайкалье, Россия) [126]. Сердцевинной блоков служит четырехрядная лента из октаэдров Na, Zr, Ca. *O*-ленту образуют два ряда Na-октаэдров, которые по сторонам наращиваются Zr- и Ca-октаэдрами. В каналах каркаса располагаются атомы Na, а также F, который принадлежит вершинам Zr-октаэдров *O*-ленты.

Исключением может служить багдадит  $\text{Ca}_3(\text{Zr},\text{Ti})(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}_2$  — очень редкий кальциевый силикат из вулкана Фука (префектура Окаяма, Япония) [125] с параметрами ячейки  $a = 10.432$ ,  $b = 10.163$ ,  $c = 7.356$  Å,  $\beta = 90.96^\circ$ , в составе которого отсутствуют F и OH-группы. В то время как куспидин в отсутствие F не кристаллизуется, багдадит формируется в обедненных фтором парагенезисах. Особенностью его структуры является присутствие Zr-октаэдров в *O*-ленте, где они, соединяясь по ребрам, образуют пары, чередующиеся с парами Ca-восьмивершинников. В каналах структуры располагаются пары Zr- и Ca-катионов, общей вершиной которых является атом кислорода.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор охватывает большое число минералов с родственными структурами, в основе которых лежат трехслойные модули разной протяженности от бесконечных двумерных с максимальным количеством структурных единиц до бесконечных одномерных с минимальным количеством этих единиц. Рассмотрены также семейства с гибридными радикалами, сочетающими двумерные фрагменты с одномерными. Кристаллохимическое многообразие широко распространенных минералов этих семейств, начиная от слюд и титаносиликатных слюд и кончая пироксенами, обусловлено вариациями химического состава радикалов, их геометрических характеристик, а

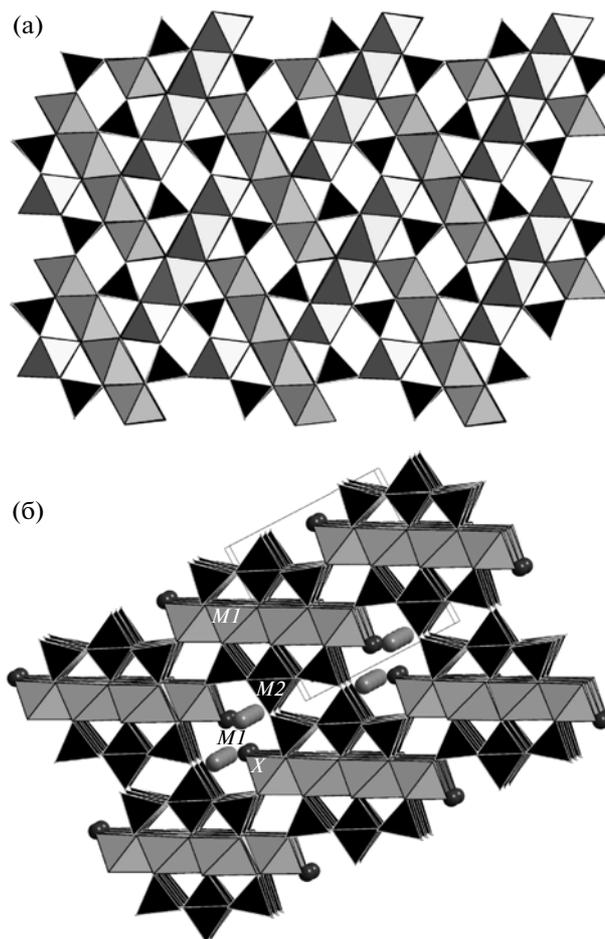


Рис. 20. Структура куспидина по Белову [1] (а) и на основе трехслойных модулей (б).

также топологии и симметрии их расположения в структуре. Разнообразие структурных построек охватывает, за исключением островных, весь диапазон от слоистых (и псевдослоистых) до цепочечных и каркасных.

В обзоре не рассматриваются минералы семейства маунтинита, в структуре которых авторы [135] также выделяют “*TOT*-блоки”, образованные двумя тетраэдрическими кремнекислородными слоями (*T*) и октаэдрическим компонентом (*O*) из цепочек реберно связанных Ca-октаэдров. Тетраэдрические слои в этих “блоках” сильно гофрированы и состоят из 4- и 8-членных колец в отличие от плоских слюдяных с 6-членными кольцами и к рассмотренным семействам не принадлежат.

Модулярный подход к минералам представленных в обзоре семейств позволяет не только описывать структурно родственные минералы этих семейств, но также способствует моделированию структур, открывая пути для синтеза слои-

стых и псевдослоистых микропористых соединений с заданными свойствами.

Авторы выражают благодарность Н.В. Чуканову за участие в обсуждении результатов и полезные замечания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-05-00092а) и проекта ведущей научной школы (грант НШ-3848.2010.5).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов Н.В. // Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
2. Ferraris G. // EMU Notes in mineralogy. 1997. V. 1. P. 275.
3. Ferraris G., Gula A. // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Micro- and Mesoporous Mineral Phases. 2005. V. 57 P. 69.
4. Ferraris G. // Z. Kristallogr. 2008. B. 223. S. 76.
5. Минералы. Справочник. М.: Наука, 1992. Т. IV. Вып. 1. 598 с.
6. Минералы. Справочник. М.: Наука, 1992. Т. IV. Вып. 2. 661 с.
7. Ferraris G., Ivaldi G. // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2002. V. 46. № 1. P. 117.
8. Rieder M., Cavazzini G., D'yakonov Yu. S. et al. // Can. Mineral. 1998. V. 36. P. 905.
9. Nickel H.N., Grice J.D. // Can. Mineral. 1998. V. 36. P. 913.
10. Евсюнин В.Г., Кашаев А.А., Расцветова Р.К. // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 4. С. 628.
11. Brigatti M.F., Galli E., Poppi L. // Am. Mineral. 1991. V. 76. P. 1174.
12. Brigatti M.F., Poppi L. // Eur. J. Mineral. 1993. V. 5. P. 856.
13. Scordari F., Ventruti G., Sabato A. et al. // Eur. J. Mineral. 2006. V. 18. P. 379.
14. Cruciani G., Zanazzi P.F. // Am. Mineral. 1994. V. 79. P. 289.
15. Greenwood J.C. // Mineral. Mag. 1998. V. 62. P. 687.
16. Kogarko L.N., Uvarova Y.A., Sokolova E. et al. // Can. Mineral. 2005. V. 43. P. 1501.
17. Чуканов Н.В., Розенберг К.А., Расцветова Р.К., Мёккель Ш. // Новые данные о минералах. Вып. 43. М.: ООО "Альгум". 2009. С. 72.
18. Чуканов Н.В., Муханова А.А., Расцветова Р.К. и др. // Зап. Рос. Минерал. о-ва. 2010. Ч. 139. Вып. 3. С. 31.
19. Mitchell R.H., Burns P.C. // Can. Mineral. 2001. V. 31. P. 769.
20. Merlino S. // Mineral. Mag. 1988. V. 52. P. 247.
21. Lachowski E.E., Murray L.W., Taylor H.F.W. // Mineral. Mag. 1979. V. 43. P. 333.
22. Merlino S. // Mineral. Mag. 1988. V. 52. P. 377.
23. Кудряшова В.И. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 171. № 5. С. 1167.
24. Расцветова Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В. // Докл. РАН. 2011. Т. 437. № 4. С. 499.
25. Расцветова Р.К., Андрианов В.И. // Кристаллография. 1986. Т. 31. Вып. 1. С. 82.
26. Гуань-Я-Сянь, Симонов В.И., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 149. № 6. С. 1416.
27. Расцветова Р.К., Тамазян Р.А., Соколова Е.В., Белаковский Д.И. // Кристаллография. 1991. Т. 36. Вып. 2. С. 354.
28. Nemeth P., Ferraris G., Radnoczi G., Ageeva O.A. // Can. Mineral. 2005. V. 43. P. 973.
29. Расцветова Р.К., Аксенов С.М., Верин И.А., Лыкова И.С. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 3. С. 468.
30. Ercit T.S., Cooper M.A., Hawthorne F.C. // Can. Mineral. 1998. V. 36. P. 1311.
31. Расцветова Р.К., Сирота М.И., Белов Н.В. // Кристаллография. 1975. Т. 20. Вып. 2. С. 259.
32. Расцветова Р.К. // Кристаллография. 1986. Т. 31. Вып. 6. С. 1070.
33. Расцветова Р.К. // Зап. Всесоюз. Минерал. о-ва. 1988. Т. 117. № 6. С. 696.
34. Расцветова Р.К. // Кристаллография. 1989. Т. 34. Вып. 4. С. 880.
35. McDonald A.M., Grice J.D., Chao G.Y. // Can. Mineral. 2000. V. 38. P. 649.
36. Чернов А.Н., Илюхин В.В., Максимов Б.А., Белов Н.В. // Кристаллография. 1971. Т. 16. Вып. 1. С. 87.
37. Пеков И.В., Чуканов Н.В., Куликова И.М., Белаковский Д.Л. // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2006. Т. 135. С. 52.
38. Расцветова Р.К. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 197. № 1. С. 81.
39. Жу Х., Расцветова Р.К., Хомяков А.П. и др. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 1. С. 50.
40. Расцветова Р.К., Соколова Е.В., Гусев А.И. // Минерал. журн. 1990. Т. 12. № 5. С. 25.
41. Расцветова Р.К., Чуканов Н.В. // Докл. РАН. 1999. Т. 368. № 4. С. 492.
42. Чуканов Н.В., Моисеев М.М., Пеков И.В. и др. // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2004. № 1. С. 59.
43. Расцветова Р.К., Дорфман М.Д. // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 6. С. 1026.
44. Peng Z.Z., Zhang J., Shu J. // Kexue Tongbao. 1984. V. 29. P. 237.
45. Расцветова Р.К., Евсюнин В.Г., Конев А.А. // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 3. С. 517.
46. Matsubara S. // Mineral. J. 1980. V. 10. P. 107.
47. Sokolova E., Hawthorne F.C. // Can. Mineral. 2001. V. 39. P. 1275.
48. Moore P.B. // Lithos. 1971. V. 4. P. 137.
49. Sokolova E., Camara F., Hawthorn F.C., Abdu Y. // Eur. J. Mineral. 2009. V. 21. P. 871.
50. Rastsvetaeva R.K., Eskova E.M., Dusmatov V.D. et al. // Eur. J. Mineral. 2008. V. 20. P. 289.
51. Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Пеков И.В. // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 3. С. 439.
52. Расцветова Р.К., Чуканов Н.В., Розенберг К.А. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4. С. 596.

53. *Camara F., Sokolova E., Nieto F.* // Mineral. Mag. 2009. V. 73. P. 855.
54. *Ferraris G., Ivaldi G., Puscharovsky D. Yu. et al.* // Can. Mineral. 2001. V. 39. P. 1307.
55. *Хомяков А.П.* // Минералогия ультраапатитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 200с.
56. *Nemeth P., Ferraris G., Dodony I. et al.* // Acta Cryst. A. 2004. V. 60. P. 196.
57. *Krivovichev S.V., Armbruster T.* // Am. Mineral. 2004. V. 89. P. 314.
58. *Соколова Е.В., Егоров-Тисменко Ю.К., Хомяков А.П.* // Минерал. журн. 1987. Т. 9. С. 28.
59. *Меньшиков Ю.П., Хомяков А.П., Полежаева Л.И., Расцветаева Р.К.* // Зап. Всерос. минерал. о-ва. 1996. Ч. 125. № 1. С. 120.
60. *Соколова Е.В., Егоров-Тисменко Ю.К., Хомяков А.П.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 5. С. 1112.
61. *Ferraris G., Belluso E., Gula A. et al.* // Can. Mineral. 2001. V. 39. P. 1665.
62. *Camara F., Sokolova E.* // Mineral. Mag. 2009. V. 73. P. 753.
63. *Соколова Е.В., Егоров-Тисменко Ю.К., Паутов Л.А., Белаковский Д.И.* // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1989. Т. 118. № 4. С. 81.
64. *Chukanov N.V., Pekov I.V.* // Rev. Mineral. Geochem. 2005. V. 57. P. 105.
65. *Vrana S., Rieder M., Gunter M.* // Eur. J. Mineral. 1992. V. 4. P. 35.
66. *Peng Tze-chung, Chang Chien-hung* // Sci. Sinica. 1965. V. 14. № 12. P. 1827.
67. *Pekov I.V., Chukanov N.V.* // Rev. Mineral. Geochem. 2005. V. 57. P. 145.
68. *Буссен И.В., Денисов А.П., Забавникова Н.И. и др.* // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1973. Ч. 102. № 4. С. 423.
69. *Хомяков А.П.* // Конституция и свойства минералов. Киев: Наук. думка, 1976. Вып. 10. С. 96.
70. *Дроздов Ю.Н., Баталиева Н.Г., Воронков А.А., Кузьмин Э.А.* // Докл. АН СССР. 1974. Т. 216. № 1. С. 78.
71. *Ronsbo J.G., Leonardsen E.S., Petersen O.V., Johnsen O.* // Neues Jahrb. Mineral. 1983. P. 451.
72. *Hong W., Fu P.* // Geochemistry (China). 1982. V. 1. P. 458.
73. *Chao G. Y.* // Can. Mineral. 1991. V. 29. P. 235.
74. *Еськова Е.М., Дусматов В.Д., Расцветаева Р.К. и др.* // Зап. Всерос. минерал. о-ва. 2003. № 2. С. 60.
75. *Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Верин И.А.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 3. С. 428.
76. *Holtstam D.* // GFF. 1998. V. 120. № 4. P. 373.
77. *Расцветаева Р.К.* // Природа. 2007. № 9. С. 41.
78. *Christiansen C.C., Johnsen O., Makovicky E.* // Can. Mineral. 2003. V. 41. P. 1203.
79. *Atencio D., Coutinho J.M.V., Ulbrich M.N.C. et al.* // Can. Mineral. 1999. V. 37. № 1. P. 91.
80. *Christiansen C.C., Gault R.A., Grice J.D., Johnsen O.* // Eur. J. Mineral. 2003. V. 15. P. 551.
81. *Симонов В.И., Белов Н.В.* // Кристаллография. 1959. Т. 4. Вып. 2. С. 163.
82. *Belezza M., Franzini M., Larsen A.O. et al.* // Eur. J. Mineral. 2004. V. 16. P. 971.
83. *Bellezza M., Merlino S., Perchiazzi N.* // Can. Mineral. 2009. V. 47. P. 897.
84. *Расцветаева Р.К., Боруцкий Б.Е., Шлюкова З.В.* // Кристаллография. 1991. Т. 36. Вып. 3. С. 632.
85. *Kadiyski M., Armbruster T., Galuskin E.V. et al.* // Am. Mineral. 2008. V. 93. P. 456.
86. *Petersen O.V., Ronsbo J.G., Leonardsen E.S.* // Neues Jahrb. Mineral. 1989. V. 2. P. 84.
87. *Расцветаева Р.К., Пуцаровский Д.Ю., Аттенцио Д.* // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 4. С. 626.
88. *Piilonen P.C., Lalonde A.E., McDonald A.M., Gault R.A.* // Can. Mineral. 2000. V. 38. P. 627.
89. *Piilonen P.C., McDonald A.M., Lalonde A.E.* // Eur. J. Mineral. 2001. V. 13. P. 973.
90. *Camara F., Sokolova E., Abdu Y., Hawthorne F.C.* // Can. Mineral. 2010. V. 48. P. 1.
91. *Piilonen P.C., McDonald A.M., Lalonde A.E.* // Can. Mineral. 2003. V. 41. P. 27.
92. *Shi N., Ma Z., Li G. et al.* // Acta Cryst. B. 1998. V. 54. P. 109.
93. *Капустин Ю.Л.* // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1972. Т. 101. С. 459.
94. *Uvarova Y.A., Sokolova E., Hawthorne F.C. et al.* // Can. Mineral. 2008. V. 46. P. 651.
95. *Williams P.A., Hatert F., Pasero M., Mills S.J.* // Mineral. Mag. 2010. V. 74. P. 899.
96. *Piilonen P.C., Lalonde A.E., McDonald A.M.* // Can. Mineral. 2003. V. 41. P. 1.
97. *Ferraris G., Ivaldi G., Khomyakov A.P. et al.* // Eur. J. Mineral. 1996. V. 8. P. 241.
98. *Kartashov P.M., Ferraris G., Soboleva D.V., Chukanov N.V.* // Can. Mineral. 2006. V. 44. P. 1331.
99. *Hawthorne F.C., Oberti R.* // Can. Mineral. 2006. V. 44. P. 1.
100. *Белов Н.В.* // Докл. АН СССР. 1950. Т. 71. С. 61.
101. *Расцветаева Р.К., Пуцаровский Д.Ю., Виноградова Р.А., Пеков И.В.* // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 1. С. 65.
102. *Пеков И.В., Чуканов Н.В., Нефедова М.Е. и др.* // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2005. Т. 134. № 6. С. 31.
103. *Расцветаева Р.К., Пуцаровский Д.Ю., Боруцкий Б.Е.* // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 1. С. 33.
104. *Пуцаровский Д.Ю., Расцветаева Р.К., Боруцкий Б.Е.* // Минерал. журн. 1995. Т. 17. № 1. С. 48.
105. *Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M.* // Abstr. XVII Jnt. Conf. "Crystal Chemistry, X-ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals". Saint-Petersburg, Russia. 2011. June 20–24. P. 58.
106. *Hawthorne F.C., Grundy H.D.* // Mineral. Mag. 1973. V. 39. P. 390.
107. *Morimoto N., Fabries J., Ferguson A.K. et al.* // Am. Mineral. 1988. V. 73. P. 1123.
108. *Thompson J.B.* // Am. Mineral. 1978. V. 63. P. 239.
109. *Veblen D.R., Burnham Ch.W.* // Am. Mineral. 1978. V. 63. P. 1053.

110. *Artioli G., Galli E.* // Mater. Sci. Forum. 1994. V. 166. P. 647.
111. *Brauner K., Preisinger A.* // Tscherm. Mineral. Petrogr. Mitt. 1956. V. 6. P. 120.
112. *Ferraris G., Khomyakov A.P., Belluso E., Soboleva S.V.* // Eur. J. Mineral. 1998. V. 10. P. 865.
113. *Пушаровский Д.Ю., Пеков И.В., Плас Дж.Дж. и др.* // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 4. С. 612.
114. *Karup-Möller S., Peterson O.V.* // Neues Jahrb. Mineral. 1984. V. 11. P. 501.
115. *Camara F., Garvie L.A.J., Devouard B. et al.* // Am. Mineral. 2002. V. 87. P. 1458.
116. *Расцветева Р.К., Аксенов С.М., Верин И.А.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 4. С. 657.
117. *Kampf A.R., Rossman G.R., Housley R.M.* // Am. Mineral. 2009. V. 94. P. 1198.
118. *Perrault G., Harvey Y., Pertsowsky R.* // Can. Mineral. 1975. V. 13. P. 68.
119. *Biedl A., Preisinger A.* // Fortschr. Mineral. 1962. V. 40. P. 50.
120. *Springer G.* // Can. Mineral. 1976. V. 14. P. 407.
121. *Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Хомяков А.П.* // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 2. С. 257.
122. *Расцветева Р.К., Рехлова О.Ю., Хомяков А.П.* // Кристаллография. 1991. Т. 36. № 4. С. 892.
123. *Хомяков А.П., Меньшиков Ю.П., Расцветева Р.К., Нечелостов Г.Н.* // Зап. Всерос. минерал. о-ва. 1993. № 1. С. 116.
124. *Khomyakov A.P., Camara F., Sokolova E. et al.* // Can. Mineral. 2010. V. 48. P. 279.
125. *Biagoni Cr., Bonaccorso E., Perchiazzi N., Merlino S.* // Period. Mineral. 2010. V. 79. № 3. P. 1.
126. *Merlino S., Perchiazzi N., Khomyakhov A.P. et al.* // Eur. J. Mineral. 1990. V. 2. P. 177.
127. *Piotrowski A., Kahlenber V., Fisher R.X.* // Am. Mineral. 2000. V. 85. P. 1534.
128. *Annehed H., Faelth L., Raade G.* // Neues Jahrb. Mineral. 1985. S. 7.
129. *Mellini M.* // Tscherm. Min. Petrogr. Mitt. 1981. V. 28. P. 99.
130. *Mellini M.* // Tscherm. Min. Petrogr. Mitt. 1982. V. 30. P. 249.
131. *Perchiazzi N., McDonald A.M., Gault R.A. et al.* // Can. Mineral. 2000. V. 38. P. 641.
132. *Mellini M., Merlino S.* // Tscherm. Min. Petrogr. Mitt. 1979. V. 26. P. 109.
133. *Merlino S., Perchiazzi N.* // Mineral. Petrol. 1987. V. 37. P. 25.
134. *Chakhtouradian A.R., Mitchell R.H., Burns P.C.* // Can. Mineral. 2008. V. 46. P. 1023.
135. *Zubkova N.V., Pekov I.V., Pushcharovsky D.Yu., Chukanov N.V.* // Z. Kristallogr. 2009. Bd. 224. S. 389.
136. *Williams P.A., Hatert F., Pasero M., Mills S.J.* // Mineral. Mag. 2010. V. 75. P. 27.