

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

Посвящается памяти Н.В. Белова

СТРУКТУРНО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ШКОЛА Н.В. БЕЛОВА В МГУ: НОВЫЕ ДАННЫЕ О СИЛИКАТАХ В РАБОТАХ КАФЕДРЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ

© 2011 г. Д. Ю. Пушаровский, Н. В. Зубкова, И. В. Пеков

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: dmitp@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 31.01.2011 г.

Приведен анализ новых данных о тетраэдрических комплексах, открытых в последние годы в структурах природных силикатов на кафедре кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ. Рассмотрены некоторые новые минералы и структурные типы. Описаны возможные минеральные трансформации, происходящие в глубинах Земли.

ВВЕДЕНИЕ

Решающую роль в становлении российской школы рентгеноструктурного анализа сыграли успешные определения структур силикатов, выполненные под руководством Н.В. Белова. Эти работы ввиду сложности и разнообразия строения соединений данного класса — крупный вклад в развитие минералогии, материаловедения, неорганической химии и ряда смежных дисциплин.

Фундаментом для последующего исследования структур, несомненно, послужили выполненные Н.В. Беловым в 1937 г. переводы монографий В.Л. Брэгга “Структура силикатов”, Э. Шибольда с тем же названием и В. Тэйлора “Природа алюмосиликатных основных структур и их свойства”. Начиная с 1949 г., последовали публикации Н.В. Белова и его учеников, посвященные структурным определениям турмалина, миларита, лоренценита (рамзаита), ильваита, диоптаза и десятков других минералов, заложившие основы “второй главы” кристаллохимии силикатов, описывающей структуры, в которых полиэдры крупных катионов связаны с диортогруппами Si_2O_7 и более сложными (Si,O)-радикалами.

Если принять во внимание лишь состав (Si,O)-комплексов из тетраэдров и их наиболее важные геометрические особенности (например, период цепочек, число тетраэдров в кольцах, тип колец, образующих сетки и т.д.), то в настоящее время число различных кремнекислородных анионов приблизилось к 100. Более 10% этих поражающих воображение конфигураций (Si,O)-тетраэдров открыто в минералах и синтетических соединениях, исследованных сотрудниками кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологиче-

ского факультета МГУ (таблица). Анализ новых данных, дополняющих представления об этом, по образному выражению Н.В. Белова, инвентаре¹ тетраэдрических комплексов, открытых в последние годы на кафедре кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ, посвящена настоящая работа.

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ В ПРИРОДНЫХ СИЛИКАТАХ

Среди новых природных силикатов в первую очередь следует упомянуть открытый недавно водный силикат натрия чесноковит $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, установленный в гидротермалитах Ловозерского массива [13]. Структурно родственных чесноковиту минералов до настоящего времени неизвестно, однако существует его синтетический аналог [14, 15]. Структура чесноковита (рис. 1) образована изолированными тетраэдрическими анионами $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ (две вершины каждого Si-тетраэдра представлены атомами O, а еще две — OH-группами) и вытянутыми вдоль [100] цепочками из соединенных по ребрам комплексных катионов $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$. Чесноковит не только является первым природным ортосиликатом натрия, но и обладает уникальной для минералов особенностью — наличием сразу двух OH-групп в вершинах изолированного Si-тетраэдра. Появление аниона $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ вместо обычного $[\text{SiO}_4]^{4-}$

¹ Это емкое слово применительно к кремнекислородным фрагментам было впервые использовано Н.В. Беловым в названиях работы [1] и доклада на VI Международном конгрессе кристаллографов в Риме в 1963 г.

Различные конфигурации из (Si,O)-тетраэдров, открытые в минералах и синтетических соединениях, исследованных сотрудниками кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ

(Si,O)-комплекс	Форма тетраэдрического аниона	Минерал или соединение	Год публикации, ссылка
Si ₃ O ₁₀	Триортогруппа	Na ₄ Cd ₂ [Si ₃ O ₁₀]	1968, [2]
SiO ₃	1) 12-членные кольца 2) 18-членные кольца 3) “ветвистый” анион в виде 6-членного кольца с дополнительными диортогруппами	Траскит Мегациклит Тяньшанит	1976, [3] 1992, [4] 1977, [5]
Si ₃ O ₈	1) слои из 8-членных колец 2) слои из 6-, 8- и 12-членных колец	Na ₂ Zn[Si ₃ O ₈] K ₈ Yb ₃ [Si ₆ O ₁₆] ₂ (OH)	1974, [6] 1981, [7]
Si ₂ O ₅	1) ленты с периодом в 3 тетраэдра 2) слои из 4-, 5-, 6- и 8-членных колец 3) каркас из ксонотлитовых лент 4) каркас из спиральных цепочек с периодом в 4 тетраэдра	Эпидидимит NaNd[Si ₆ O ₁₃ (OH) ₂] · nH ₂ O K ₂ Ce[Si ₆ O ₁₅] Грумантит	1959, [8] 1977, [9] 1977, [10] 1989, [11]
Si ₃ O ₇	3-слойные пакеты	NaPr[Si ₆ O ₁₄]	1976, [12]

обусловлено необходимостью соблюдения баланса валентностей — общего и локального — при столь низкозарядной катионной части, представленной лишь двумя ионами Na⁺ на один Si-тетраэдр.

Чесноковит является представителем специфического семейства минералов, содержащих в качестве видообразующих компонентов только Na, Si, O и H. До недавнего времени в это семейство входило шесть таких минералов: магадит NaSi₇O₁₃(OH)₃ · 4H₂O, кенияит Na₂Si₂₂O₄₁(OH)₈ · 6H₂O, макатит Na₂Si₄O₈(OH)₂ · 4H₂O, канемит NaHSi₂O₄(OH)₂ · 2H₂O, ревдит Na₁₆[Si₄O₆(OH)₅]₂[Si₈O₁₅(OH)₆](OH)₁₀ · 28H₂O и грумантит NaSi₂O₄(OH) · H₂O. В результате наших работ последних лет к ним добавился не только чесноковит Na₂[SiO₂(OH)₂] · 8H₂O, но и егоровит Na₄[Si₄O₈(OH)₄] · 7H₂O [16]. Этот минерал установлен в ультращелочном пегматите Палитра в том же Ловозерском массиве. Егоровит является представителем нового структурного типа; его кристаллическая структура (рис. 2) уникальна — этот минерал не имеет структурных аналогов среди природных и синтетических соединений [17]. Основным элементом его структуры являются зигзагообразные кремнекислородные цепочки [Si₄O₈(OH)₄]_∞ с периодом повторяемости в четыре тетраэдра, вытянутые вдоль оси *a* (рис. 2б). Топологически цепочка близка к пироксеновой, но характер разворота тетраэдров и расположения атомов водорода OH-групп приводит к увеличению периода повторяемости от двух тетраэдров у пироксенов до четырех у егоровита. Одна из двух свободных вершин каждого тетраэдра представлена OH-группой. Атомы Na располагаются в шестивершинниках двух типов: [NaO(OH)₂(H₂O)₃] и [NaO(OH)(H₂O)₄], сочлененных между собой по вершинам и ребрам с об-

разованием гофрированных слоев, параллельных плоскости *ab*. К каждому такому слою с двух сторон примыкают кремнекислородные цепочки, а между собой соседние Na—Si-слои соединяются системой водородных связей. Егоровит — единственный известный в настоящее время природ-

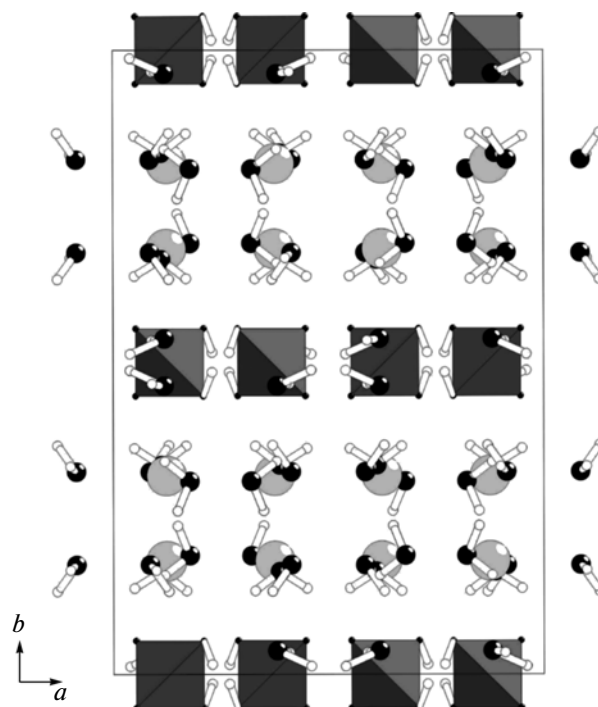


Рис. 1. Кристаллическая структура чесноковита: Si-тетраэдры — темно-серый цвет, светло-серые шарики — атомы Na, крупные черные шарики — атомы O в молекулах воды, мелкие черные шарики — атомы O в вершинах Si-тетраэдров, белые шарики — атомы H.

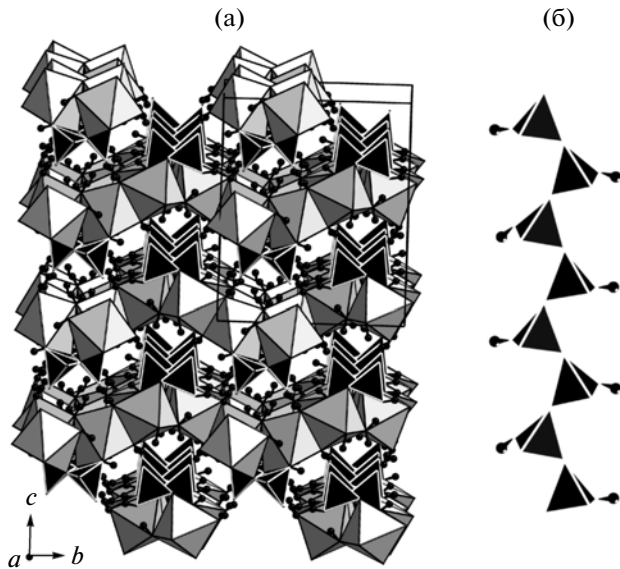


Рис. 2. Кристаллическая структура егоровита: полиэдры Na – серый цвет, Si-тетраэдры – черный, маленькие черные шарики – атомы H. Общий вид (а); цепочка из Si-тетраэдров (б).

ный чисто щелочной силикат с цепочечным кремнекислородным мотивом.

Еще один представитель семейства чисто щелочных силикатов – мегациклит был обнаружен на горе Расвумчорр в Хибинском щелочном массиве на Кольском п-ове [18]. В результате определения структуры для этого минерала предложена идеализированная формула $\text{Na}_8\text{KSi}_9\text{O}_{18}(\text{OH})_9 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ [4, 18]. Установлены еще два проявления мегациклита – в Хибинском и соседнем Ловозерском массивах. Для образца из Хибин локализованы позиции атомов водорода и получена структурная формула $\text{K}_2\text{Na}_{16}\text{Si}_{18}\text{O}_{34}(\text{OH})_{18}[\text{O}_{0.75}(\text{OH})_{0.25}]_2(\text{H}_2\text{O})_{36}[(\text{H}_2\text{O})_{0.75}(\text{OH})_{0.25}]_2$ [19], близкая к формуле, выведенной Н.А. Ямной с соавторами [4]. В структуре мегациклита присутствуют кремнекислородные кольца, состоящие из 18 тетраэдров и имеющие состав $[\text{Si}_{18}\text{O}_{34}(\text{OH})_{18}[\text{O}_{0.75}(\text{OH})_{0.25}]_2]^{17.5-}$. Полиэдры восьми кристаллографически неэквивалентных атомов Na и одного атома K в структуре мегациклита формируют своеобразный каркас (рис. 3). Содержащиеся в его структуре 18-членные эллиптические кольца с диаметром $\sim 19 \text{ \AA}$ по сей день остаются самыми крупными у кольцевых силикатов.

Завершая рассмотрение чисто щелочных природных силикатов отметим, что открытие чесноковита и егоровита закрыло пробелы в “инвентаре” их Si, O-комплексов. Теперь эти минералы при весьма небольшом видовом разнообразии и простом элементном составе охватывают все главные топологические типы структур, извест-

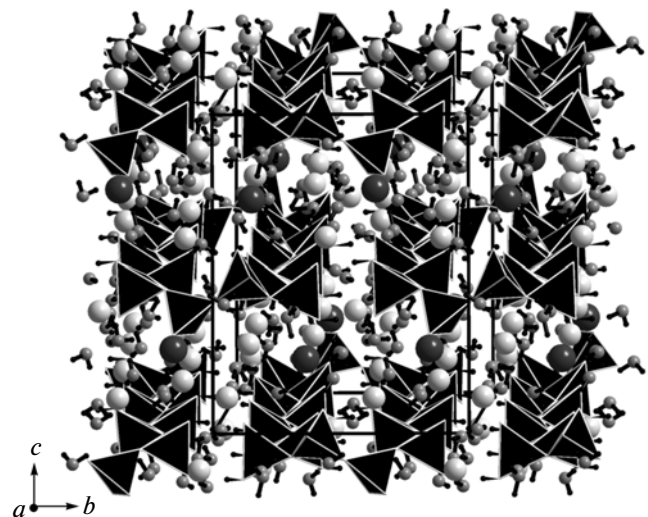


Рис. 3. Кристаллическая структура мегациклита: Si-тетраэдры – черный цвет, крупные темно-серые шарики – атомы K, крупные светло-серые – Na, маленькие черные – атомы водорода.

ные у природных силикатов: к каркасным относится грумантит [11], к слоистым – натросилит [20], силинаит [21], макатит [22] и канемит [23], к ленточным – ревдит [24], к кольцевым – мегациклит [4, 19], к цепочечным – егоровит [17], к островным – чесноковит [13].

В последнее время существенно увеличилось количество минеральных видов, содержащих новые типы кремнекислородных слоев. Рассматриваемые ниже минералы имеют, несмотря на различия в топологии тетраэдрических комплексов, много общих кристаллохимических черт.

Маунтинит – водный силикат Ca, Na и K – самый “старый” минерал из всех вошедших в этот раздел, впервые описан в 1957 г. [25] на музейном образце из Бултфонтейна, Кимберли (Ю. Африка) и назван в честь Е.Д. Маунтина, который ранее в этом образце открыл новый минерал родезит [26]. Позже маунтинит был найден в пегматитовой залежи Юбилейная на горе Карнасурт в Ловозерском массиве [27] и еще в нескольких местах. В первой работе, посвященной маунтиниту, высказано предположение, что этот минерал имеет общие черты с родезитом, которому тогда приписывалась формула $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_8\text{Si}_{16}\text{O}_{40} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ [25]. Структурное исследование родезита выявило, что в структуре этого минерала содержатся двойные слои $[\text{Si}_{16}\text{O}_{38}]$ [28, 29]. Таким образом, при отсутствии структурных данных маунтинит был предположительно отнесен к “группе дельхайелита”, в которую на тот момент входили алюмосиликаты дельхайелит и гидродельхайелит со вдвоенными слоями $[\text{Al}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{38}]$. Эти два минерала характеризуются общим с родезитом отношением $T:\text{O} =$

$= 16:38$, где $T = \text{Si, Al}$. Недавно в эту же группу добавился новый представитель — фивегит $\text{K}_4\text{Ca}_2[\text{AlSi}_7\text{O}_{17}(\text{O}_{2-x}\text{OH}_x)][(\text{H}_2\text{O})_{2-x}\text{OH}_x]\text{Cl}$ ($x = 0-2$), открытый авторами в 2009 г. в Хибинском массиве [30]. Двойные слои родезитового типа имеют также безалюминиевые силикаты макдональдит, монтереджианит-(Y) и титаносиликат сейдидит-(Ce). Эти минералы и ряд синтетических силикатов с таким же тетраэдрическим мотивом образуют меро-плезиотипную серию родезита [31].

Кристаллическая структура маунтинита впервые была исследована в 2009 г. [32] на материале из пегматитовой залежи Юбилейная. Он оказался представителем нового структурного типа. В структуре маунтинита содержатся *TOT*-блоки, сформированные кремнекислородными слоями $\{\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{O,OH})_2\}$ (*T*-слои) и октаэдрическим компонентом (*O*), находящимся между двумя одинаковыми тетраэдрическими слоями *T*. *O*-фрагмент представлен зигзагообразными цепочками из соединенных по ребрам октаэдров $\text{CaO}_5(\text{H}_2\text{O})$. Катионы К располагаются в десятивершинниках и локализованы между цепочками из Ca-октаэдров, т.е. между двумя *T*-слоями одного блока. Межслоевое пространство между соседними *TOT*-блоками заполнено катионами Na и молекулами H_2O . Общий вид структуры маунтинита показан на рис. 4. В идеализированном виде формула маунтинита имеет вид $\text{KNa}_2\text{Ca}_2\text{Si}_8\text{O}_{19}(\text{OH}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *T*-слои в его структуре построены из четырех- и восьмичленных тетраэдрических колец. *T*-слой в маунтините можно сравнить с кремнекислородными слоями в структуре апофиллита $\text{KCa}_4(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{F,OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [33]. Помимо различной конфигурации колец кремнекислородных слоев маунтинит и апофиллит различаются ориентацией тетраэдров в слое. В структуре кавансита $\text{Ca}(\text{VO})(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [34] кремнекислородные слои схожи с апофиллитовыми, однако ориентация тетраэдров в четырехчленных кольцах отличается: пары тетраэдров в каждом четырехчленном кольце имеют противоположную ориентацию. Гофрированные кремнекислородные слои схожей конфигурации, также построенные из четырех- и восьмичленных колец тетраэдров, присутствуют в структурах эканита $\text{ThCa}_2(\text{Si}_8\text{O}_{20})$ [35], джиллеспита $\text{BaFe}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ [36], купрориваита $\text{CaCu}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ [37], эффенбергерита $\text{BaCu}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ [38] и весселсита $\text{SrCu}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ [39]. Полиморфизм подобных тетраэдрических кремнекислородных слоев подробно рассмотрен в [40].

Параллельно с исследованием структуры маунтинита изучались два новых минерала из Хибинского массива — водные калий-кальциевые слоистые силикаты, схожие между собой и с маунтинитом по набору химических компонентов и ряду структурных особенностей. Это шлыковит $\text{KCa}[\text{Si}_4\text{O}_9(\text{OH})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и криптофиллит

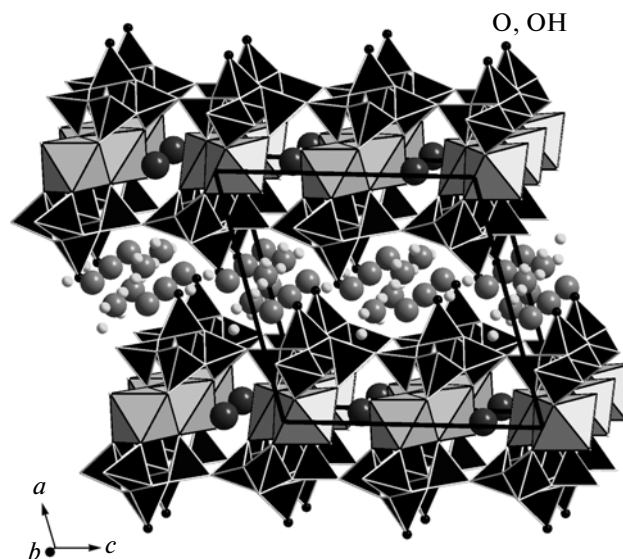


Рис. 4. Кристаллическая структура маунтинита: Si-тетраэдры — черный цвет, Ca-октаэдры — серый, атомы К — крупные темно-серые шарики, атомы Na — крупные светло-серые шарики, молекулы воды — мелкие светло-серые шарики.

$\text{K}_2\text{Ca}[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [33]. Оба минерала являются представителями новых структурных типов (рис. 5) и не имеют структурных аналогов среди природных и синтетических соединений.

Основной структурной единицей в обоих минералах являются *TOT*-блоки, топологически схожие с блоками, найденными в структуре маунтинита [32], и образованные двумя одинаковыми тетраэдрическими кремнекислородными слоями (*T*) и октаэдрическим компонентом (*O*), представленным цепочками из реберносоединенных октаэдров Ca [42]. *T*-слои в структурах шлыковита и криптофиллита, как в маунтините, состоят из 4- и 8-членных колец кремнекислородных тетраэдров. В криптофиллите они имеют состав $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_\infty$, а в шлыковите — $[\text{Si}_4\text{O}_9(\text{OH})]_\infty$. В структуре маунтинита *T*-слои имеют состав $[\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{O,OH})_2]_\infty$. Сравнение тетраэдрических слоев в структурах шлыковита и криптофиллита показало, что они практически идентичны, однако имеют небольшое отличие от *T*-слоев в маунтините. В каждом 4-членном тетраэдрическом кольце во всех трех минералах один из тетраэдров направлен свободной вершиной в сторону, противоположную направлению остальных трех тетраэдров. В шлыковите и криптофиллите ориентация 4-членных колец одинакова в обоих направлениях, в то время как в маунтините эти кольца имеют одинаковую ориентацию тетраэдров в направлении оси *b* и противоположную в направлении оси *c*. Это различие в топологии *T*-слоев приводит к тому, что слои в шлыковите и криптофиллите значительно

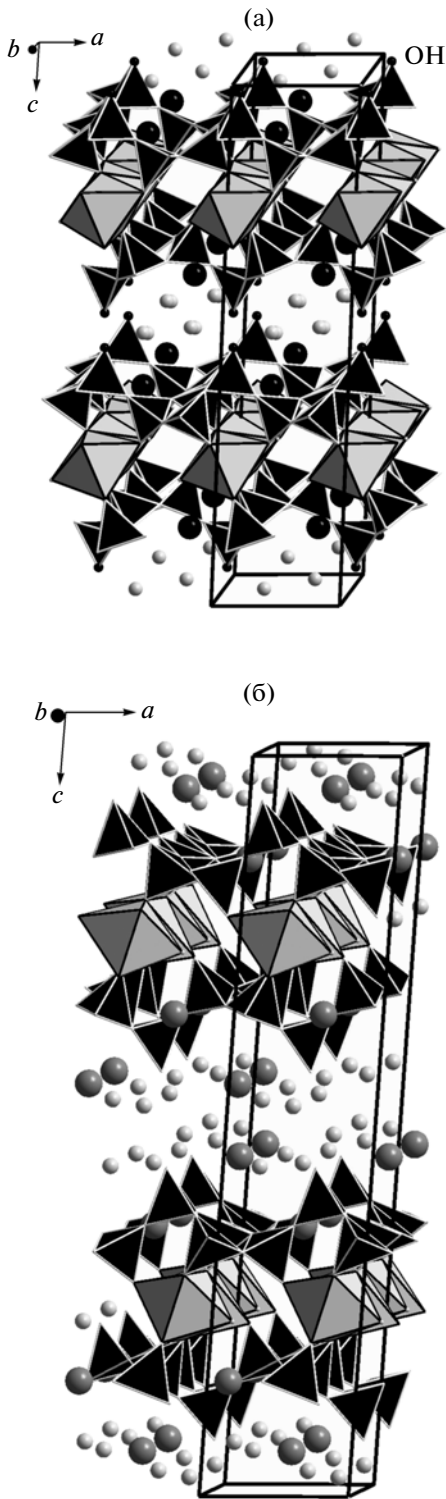


Рис. 5. Кристаллические структуры шлыковита (а) и криптофиллита (б): Si-тетраэдры – черный цвет, Са-октаэдры – серый, атомы К – крупные темно-серые шарики, молекулы воды – мелкие светло-серые шарики.

ближе, чем маунтинитовые, к тетраэдрическим слоям в структурах представителей родезитовой мероплезиотипной серии [31]. Последние, как уже отмечалось, имеют в качестве основного структурного элемента сдвоенные слои $\{T_{16}O_{38}\}$, сформированные парами одиночных тетраэдрических слоев, соединенных через общие вершины тетраэдров. Оказалось, что половинки этих слоев практически идентичны одиночным слоям, выявленным в шлыковите и криптофиллите. Внутри таких сдвоенных слоев наблюдаются цеолитные каналы, в которых в структурах дельхайелита [43, 44] и фивегита [30] локализованы самые крупные катионы и анионы: K^+ и Cl^- . Между тетраэдрическими пакетами располагаются цепочки из октаэдров Са (CaO_5F в дельхайелите и $CaO_4(O,OH)(H_2O,OH)$ в фивегите). У дельхайелита в межслоевом пространстве помимо цепочек из Са-октаэдров локализованы восьмивершинники NaO_6F_2 , в структуре фивегита эта позиция практически вакантна.

Как и в структуре маунтинита, *O*-фрагмент *TOT*-блоков в шлыковите и криптофиллите построен из колонок Са-октаэдров $CaO_5(H_2O)$, соединенных через общие ребра. Основное отличие в строении этого фрагмента в маунтините, шлыковите и криптофиллите заключается в конфигурации колонок: в структуре маунтинита колонки схожи с фрагментом октаэдрического каркаса α - PbO_2 , т.е. они зигзагообразные, в то время как в шлыковите и криптофиллите эти колонки прямые. Близкая конфигурация *O*-фрагмента выявлена в структурах родезита и некоторых других представителей родезитовой мероплезиотипной серии [31]. Расположение катионов К внутри *TOT*-блоков в структурах маунтинита и шлыковита-криптофиллита различно: в маунтините К находится между колонками Са-октаэдров, а в структурах шлыковита и криптофиллита катионы К локализованы в пустотах кремнекислородных *T*-слоев. Содержимое межслоевого пространства (между соседними *TOT*-блоками) индивидуально для этих трех минералов: в шлыковите там локализованы только молекулы воды, в криптофиллите – катионы К и молекулы воды, в маунтините – катионы Na и молекулы воды. Несмотря на различные пространственные группы и параметры элементарных ячеек у маунтинита, шлыковита и криптофиллита, конфигурация *TOT*-блоков – основных структурных единиц – в этих трех минералах очень близка, а их структурное родство с другими слоистыми силикатами значительно более слабое. Маунтинит, шлыковит и криптофиллит объединены в семейство маунтинита [42].

КРЕМНЕКИСЛОРОДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В СИЛИКАТАХ МАНТИИ ЗЕМЛИ

В последние десятилетия одна из наиболее интригующих проблем геологии связана с изучением состава и строения глубинных земных оболочек. Новые данные убеждают, что мантийная минералогия совсем не так примитивна, как это допускалось еще два–три десятилетия назад. Как известно, в земной коре доминируют силикаты, на долю которых приходится ~95% объема континентальной коры. Силикаты земной коры составляют лишь 0.6 мас.% от их общего содержания в Земле. Таким образом, основная масса минералов этого класса сосредоточена в мантии. Однако структурно силикаты мантии существенно отличаются от силикатов земной коры, в первую очередь перестройкой Si-тетраэдров в Si-октаэдр. Например, более ста тетраэдрических комплексов в коровых силикатах сменяются не более чем 20 структурными типами этого класса минералов в мантии. Стишовит — модификация SiO_2 , в структуре которой впервые были установлены октаэдры SiO_6 , может рассматриваться как родоначальник этой новой главы кристаллохимии силикатов. Современные экспериментальные возможности позволяют моделировать изменения минералов, происходящие на глубинах, соответствующих границе мантия–ядро, и даже в самом ядре. Однако следует признать, что пока здесь больше вопросов, чем ответов. И тем не менее постепенно появляются новые данные, касающиеся этой исключительно загадочной области. Следует особо отметить вклад в расширение представлений о трансформациях минералов в глубинах земли выпускника кафедры — профессора А.Р. Оганова, отдельные результаты работ которого приведены ниже.

Граница ядро–мантия (слой D'') рассматривается как контрастное проявление вещественных различий в недрах Земли. Наиболее неожиданным недавним открытием, полученным путем квантово-механических расчетов и прямых экспериментов, является обоснование перехода перовскитовой фазы MgSiO_3 в структуру типа CaIrO_3 при давлениях 125–127 ГПа и температурах 2500–3000 К, соответствующих глубинам 2700–2740 км, т.е. верхней границе слоя D'' [45] (рис. 6). Эта фаза, часто называемая постперовскитовой, плотнее перовскита на 1.2%. При этом MgSiO_3 со структурным типом CaIrO_3 — основной минерал слоя D'' , охватывающего глубины 2700–2890 км. К этим же заключениям на основе проведенных экспериментов независимо и практически одновременно пришли авторы [46].

В [47] обосновано, что перовскитовая и постперовскитовая формы MgSiO_3 являются крайними членами политипной серии структур (рис. 7).

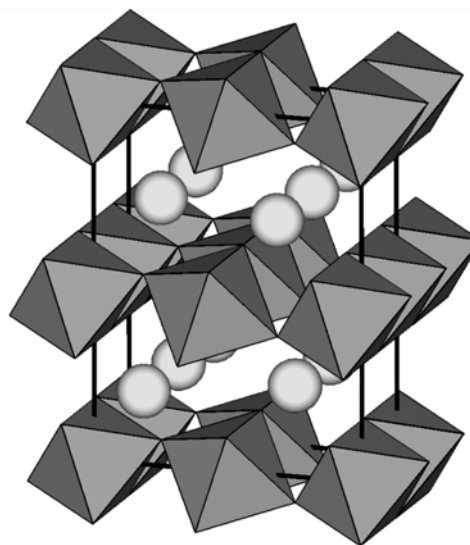


Рис. 6. Структура постперовскитовой модификации MgSiO_3 . Между слоями из Si-октаэдров расположены атомы Mg.

Промежуточные структуры этой серии метастабильны при $T = 0$ К, но поскольку их энтальпии лишь ненамного выше, чем у “перовскита” и “постперовскита”, они могут быть стабилизированы примесями и температурными эффектами. Это вполне позволяет допустить их присутствие в нижней мантии и слое D'' в качестве второстепенных минералов. Более того, такие промежуточные структуры соответствуют нарушениям атомной упаковки в основных мотивах “перовскита” и “постперовскита” и, согласно [47], возникают при их пластических деформациях. Эти данные в сочетании с предсказанными упругими константами “постперовскита” позволили интерпретировать наблюдаемый необычный характер и резко выраженную анизотропию слоя D'' .

В работе сделан акцент лишь на некоторые результаты, полученные при изучении силикатов и связанные с открытием новых структурных типов, выявление их места в кристаллохимической классификации этого класса минералов, установление факторов, определяющих закономерности их строения и формирования, а также предсказание минералогически вероятных фаз при давлениях и температурах, соответствующих глубинным геосферам. С подобными работами связано исследование такой актуальной и сложной проблемы, как конституция силикатов и их структурный типоморфизм. Можно надеяться, что продолжение этих работ в сочетании с петрологическими и геохимическими результатами приведет в конечном итоге к ее фундаментальному решению.

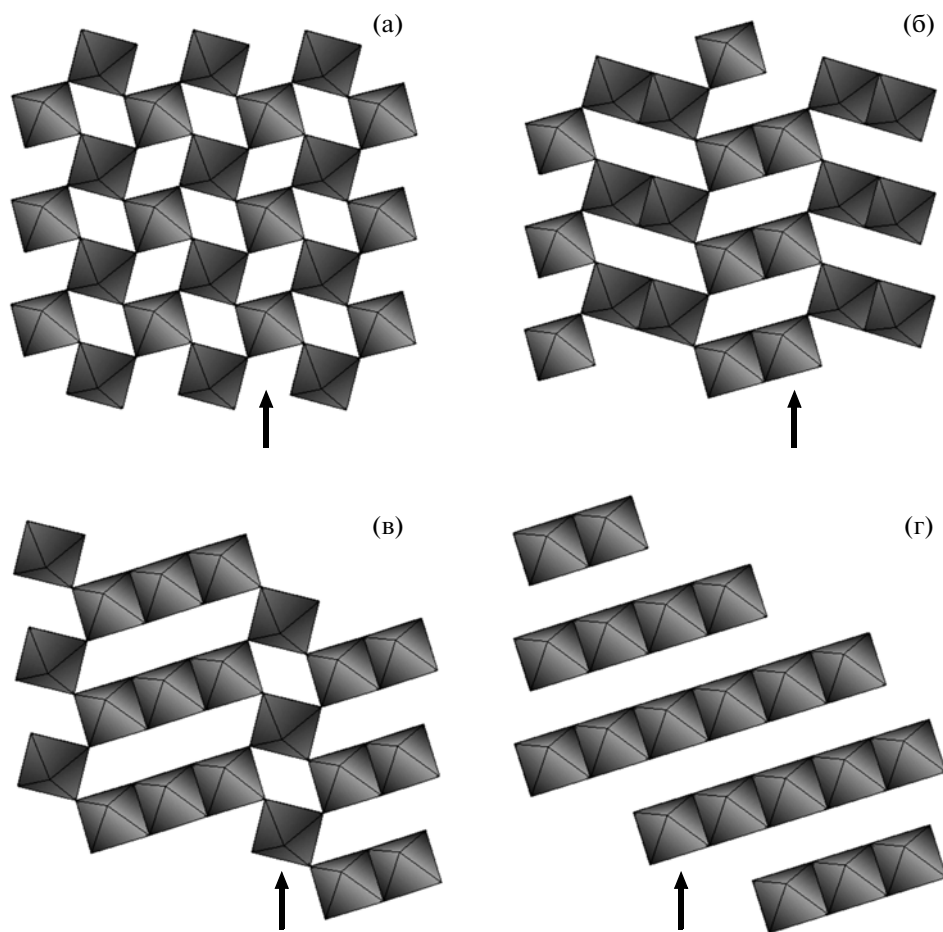


Рис. 7. Политипы MgSiO_3 : а – перовскит, б, в – новые структурные типы, построенные из октаэдрических модулей 2×2 и 3×1 соответственно; г – “постперовскит”. Выделены только октаэдрические мотивы и не показаны атомы Mg. Стрелки указывают вероятные сдвиги при пластических деформациях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-05-00143-а), а также грантов Президента РФ МК-320.2010.5, НШ-4034.2010.5, НШ-3848.2010.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов Н.В. // Минерал. Сб. Львов. геол. о-ва. 1962. № 16. С. 14.
2. Симонов М.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 179. С. 1329.
3. Малиновский Ю.А., Победимская Е.А., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. С. 1104.
4. Ямнова Н.А., Расцветаева Р.К., Пуцаровский Д.Ю. и др. // Кристаллография. 1992. Т. 37. С. 334.
5. Малиновский Ю.А., Победимская Е.А., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. С. 863.
6. Плахов Г.Ф., Симонов М.А., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 215. С. 1109.
7. Пуцаровский Д.Ю., Даго А.М., Победимская Е.А., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. С. 1111.
8. Победимская Е.А., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 129. С. 900.
9. Карпов О.Г., Пуцаровский Д.Ю., Победимская Е.А. и др. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. С. 593.
10. Карпов О.Г., Победимская Е.А., Белов Н.В. // Кристаллография. 1977. Т. 22. С. 382.
11. Ямнова Н.А., Пуцаровский Д.Ю., Андрианов В.И. и др. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. С. 868.
12. Карпов О.Г., Пуцаровский Д.Ю., Победимская Е.А., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. С. 88.
13. Пеков И.В., Чуканов Н.В., Задов А.Е. и др. // Зап. Рос. минерал о-ва. 2007. Т. 136. С. 25.
14. Jamieson P.V., Dent Glasser L.S. // Acta Cryst. 1966. V. 20. P. 688.
15. Schmid R.L., Felsche J., McIntyre G.J. // Acta Cryst. С. 1984. V. 40. P. 733.
16. Пеков И.В., Зубкова Н.В., Чуканов Н.В. и др. // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2009. Т. 138. С. 82.
17. Зубкова Н.В., Пеков И.В., Пуцаровский Д.Ю., Казанцев С.С. // Докл. РАН. 2009. Т. 426. № 6. С. 797.

18. Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Ямнова Н.А., Пушчаровский Д.Ю. // Зап. Всерос. минерал. о-ва. 1993. Вып. 1. С. 125.
19. Зубкова Н.В., Пеков И.В., Чуканов Н.В. и др. // Новые данные о минералах. 2007. Вып. 42. С. 81.
20. Pant A.K. // Acta Cryst. B. 1968. V. 24. P. 1077.
21. Grice J.D. // Can. Mineral. 1991. V. 29. P. 363.
22. Annehed H., Faeth L., Lincoln F.J. // Z. Kristallogr. 1982. B. 159. S. 203.
23. Garvie L.A.J., Devouard B., Groy T.L. et al. // Am. Mineral. 1999. V. 84. P. 1170.
24. Расцветаева Р.К., Михеева М.Г., Ямнова Н.А. и др. // Кристаллография. 1992. Т. 37. С. 1177.
25. Gard J.A., Taylor H.F.W., Chalmers R.A. // Mineral. Mag. 1957. V. 31. P. 611.
26. Mountain E.D. // Mineral. Mag. 1957. V. 31. P. 607.
27. Буссен И.В., Латышева Л.Г., Меньшиков Ю.П. и др. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. С. 674.
28. Hesse K.-F. // Z. Kristallogr. 1979. B. 149. S. 155.
29. Hesse K.-F., Liebau F., Merlino S. // Z. Kristallogr. 1992. B. 199. S. 25.
30. Пеков И.В., Зубкова Н.В., Чуканов Н.В. и др. // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2010. Т. 4. С. 47.
31. Cadoni M., Ferraris G. // Eur. J. Mineral. 2009. V. 21. P. 485.
32. Zubkova N.V., Pekov I.V., Pushcharovsky D.Yu., Chukanov N.V. // Z. Kristallogr. 2009. B. 224. S. 389.
33. Taylor W.H., Naray-Szabo S. // Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie. 1931. B. 77. S. 146.
34. Evans H.T. // Am. Mineral. 1973. V. 58. P. 412.
35. Szymanski J.T., Owens D.R., Roberts A.C. et al. // Can. Mineral. 1982. V. 20. P. 65.
36. Pabst A. // Am. Mineral. 1943. V. 28. P. 372.
37. Pabst A. // Acta Cryst. 1959. V. 12. P. 733.
38. Giester G., Rieck B. // Mineral. Mag. 1994. V. 58. P. 663.
39. Chakoumakos B.C., Fernandez-Baca J.A., Boatner L.A. // J. Solid State Chem. 1993. V. 103. P. 105.
40. Пушчаровский Д.Ю. Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра, 1986. 160 с.
41. Пеков И.В., Зубкова Н.В., Филинчук Я.Е. и др. // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2010. Т. 139. С. 37.
42. Zubkova N.V., Filinchuk Ya.E., Pekov I.V. et al. // Eur. J. Mineral. 2010. V. 22. P. 547.
43. Cannillo E., Rossi G., Ungaretti L. // Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol. 1969. V. 26. P. 63.
44. Пеков И.В., Зубкова Н.В., Чуканов Н.В. и др. // Докл. РАН. 2009. Т. 428. С. 519.
45. Oganov A.R., Ono S. // Nature. 2004. V. 430. P. 445.
46. Murakami M., Hirose K., Kawamura K. et al. // Science. 2004. V. 304. № 5672. P. 855.
47. Oganov A.R., Martoák R., Laio A. et al. // Nature. 2005. V. 438. P. 1142.