

На правах рукописи



Зубкова Наталья Витальевна

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ НОВЫХ И РЕДКИХ
ЦИРКОНОСИЛИКАТОВ, СИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛОВ С
ИЗОЛИРОВАННЫМИ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИМИ И ТРЕУГОЛЬНЫМИ
ОКСОКОМПЛЕКСАМИ**

25.00.05 – минералогия, кристаллография

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Москва – 2012

Работа выполнена в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова на кафедре кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета

Научный консультант: академик, доктор геолого-минералогических наук,
профессор Пушаровский Дмитрий Юрьевич

Официальные оппоненты: Балицкий Владимир Сергеевич
доктор геолого-минералогических наук,
профессор, ИЭМ РАН, заведующий
лабораторией синтеза и
модифицирования минералов

Болотина Надежда Борисовна
доктор физико-математических наук,
ИК РАН, внс

Кривовичев Сергей Владимирович
доктор геолого-минералогических наук,
профессор, СПбГУ, Геологический
факультет, заведующий кафедрой
кристаллографии

Ведущая организация: Минералогический музей им. А.Е.Ферсмана РАН

Защита состоится « 14 » декабря 2012 года в 14 ³⁰ часов на заседании Диссертационного совета Д 501.002.06 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119234, Москва, Ленинские горы, МГУ, Геологический факультет, аудитория 415.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале Отдела диссертаций Фундаментальной библиотеки Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский проспект, д.27).

Автореферат разослан « ____ » _____ 2012 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор геолого-минералогических наук

Киселева И.А.



Актуальность темы.

Исследование кристаллических структур минералов является одной из важнейших задач современной минералогии и кристаллографии. Результаты этих работ расширяют представления о формах концентрации химических элементов в земных оболочках, о связи физических свойств и структурных особенностей, о кристаллохимических аспектах минералообразования и других актуальных проблемах структурной минералогии – науки, находящейся на стыке геологии, физики и химии. Кристаллохимия лежит в основе систематики минералов. Основным инструментом современной кристаллохимии является метод структурного анализа, возможности которого в последнее время значительно возросли за счет совершенствования техники рентгеновских экспериментов, применения синхротронного излучения, разработки новых методов расчетов и др. С этим тесно связано и открытие новых минералов. В природе установлено около 4700 минеральных видов, и это число продолжает увеличиваться. Кроме того, довольно большое количество минералов остается структурно не изученным из-за малых размеров или несовершенства кристаллов. Здесь в последние годы отмечен значительный прогресс благодаря применению новых методов структурного анализа.

Структурные исследования вносят значительный вклад в развитие наук о материалах, в фокусе которых сохраняется получение новых материалов с технологически важными свойствами. Многие из них являются аналогами природных соединений. Ярким примером такого рода минералов являются природные цеолитоподобные цирконосиликаты и структурно родственные им минералы с гетерополиэдрическими каркасами. Структурные особенности многих силикатов, арсенатов, сульфатов, карбонатов также позволяют рассматривать их в качестве потенциальных структурных матриц материалов с широким спектром технологически важных свойств: ионообменных, сорбционных, каталитических и др.

Цели и задачи работы.

Основная цель работы состояла в структурной характеристике и разработке сравнительной кристаллохимии большой группы новых и редких минералов. Для решения фундаментальной проблемы структурной минералогии, связанной с выявлением связей «состав-структура-свойства-генезис», решались следующие конкретные задачи:

а) получение новых структурных данных и сравнительный кристаллохимический и топологический анализ микропористых цирконосиликатов и родственных им минералов с различными типами гетерополиэдрических каркасов, а также их модифицированных в лабораторных условиях форм;

б) структурная характеристика и систематизация новых данных, включая сравнительный кристаллохимический и топологический анализ, для силикатов щелочных и щелочноземельных элементов;

в) выявление структурных особенностей для большой группы новых и редких минералов с изолированными оксокомплексами, относящихся к различным химическим классам (арсенаты, ванадаты, сульфаты, силикаты, карбонаты).

Фактический материал и методика исследований.

Исследовались образцы минералов из объектов различных генетических типов:

- 1) щелочные породы Карело-Кольского региона (Ловозеро; Хибины; Вуориярви), Сибири (Бурпала), Белоруссии (Диабазовое), Германии (Айфель), Италии (Пиан ди Челле), Монголии (Хан Богдо), Канады (Кипава; Сент-Илер);
- 2) гранитные пегматиты Кольского полуострова (Вороньи тундры);
- 3) метаморфические и метасоматические породы Северного Кавказа (Лакарги), Швеции (Лонгбан), Италии (Дора Маира), ЮАР (Курумман);
- 4) активные вулканические фумаролы Камчатки (Толбачик);
- 5) зона окисления сульфидных рудных месторождений и проявлений Урала (Березовское; Вишневые горы), Франции (Кап-Гарон), Греции (Лаврион), Невады (Уайт Кепс), Бразилии (Линопалис);
- 6) продукты земного изменения железного метеорита (Дронино).

Кроме того, изучались катион-замещенные формы природных цирконо- и титаносиликатов, полученные в ходе ионообменных экспериментов.

Структуры минералов изучались на монокристаллах (автодифрактометры Syntex P-1, Siemens P4, Nonius Kappa CCD, Bruker SMART CCD, Bruker AXS KAPPA APEX II, Ital Structures, XCalibur S CCD) и порошковых препаратах (по методу Ритвельда: дифрактометры АДП-2, STOE STADI P, STOE STADI MP). Для ряда образцов экспериментальные данные получены с использованием синхротронного излучения в центрах синхротронного излучения Дарсбери (Великобритания) и «Швейцарско-Норвежские линии» при Европейском источнике синхротронного излучения в Гренобле (Франция). Для расчетов использовались комплексы программ AREN, SHELX, JANA98, JANA2000, Wyriet 3.3.

Научная новизна.

Определены и детально охарактеризованы кристаллические структуры 43 минералов и 11 модифицированных в лабораторных условиях (с помощью катионного обмена) образцов минералов. Полученные структурные данные способствовали утверждению 21 нового минерального вида: тумчаита, чесноковита, егоровита, шлыковита, криптофиллита, фивегита, умбрианита, хиллесхаймита, аклимаита, лонгбансхюттанита, уайткепсита, бендадаита, цинколивенита, псевдолионсита, ярошевскита, тиллманнсита, крашенинниковита, кобяшевита, лекокита-(Y), подлесноита, нивеоланита. На природных образцах установлено 17 новых структурных типов. Среди них уникальные, не имеющие не только аналогов, но и близких «родственников» кристаллические структурные типы аклимаита, егоровита, зденекита, крашенинниковита, лонгбансхюттанита, нивеоланита, подлесноита, пуцаровскита, тиллманнсита, уайткепсита, ярошевскита, членов семейства маунтинита. Установлен принципиально новый тип сложных гетерополиэдрических кластеров (в структуре уайткепсита). Открыты тетраэдрические кластеры $(Ag_3Hg)^{3+}$ со связями «металл-металл» (в структуре тиллманнсита). Обнаружение цепочки с периодом в четыре Si-тетраэдра в структуре егоровита и изолированных Si-тетраэдров в чесноковите закрывает пробелы в «инвентаре» чисто щелочных силикатных

минералов: теперь они охватывают все главные топологические типы структур, известные у природных силикатов. Открыто и структурно охарактеризовано новое семейство слоистых силикатов: маунтинит, шлыковит и криптофиллит, являющихся представителями новых структурных типов. Показано структурное родство представителей этого семейства (в основе их структур лежат тетраэдрические слои ранее неизвестной топологии) с членами родезитовой меро-плезиотипной серии (со сдвоенными слоями шлыковитового типа). Впервые изучены кристаллохимические механизмы катионного обмена для гетерокаркасных силикатов групп илерита, катаплеита, эльпидита и зорита.

Выявлены новые структурные особенности многих минералов, их корреляции с физическими свойствами, впервые рассмотрены кристаллохимические аспекты кристаллогенезиса ряда силикатов и арсенатов, дано их объяснение.

Практическая значимость.

Расширены представления о кристаллохимии минералов, относящихся к классам силикатов, карбонатов, сульфатов и арсенатов. Показана связь физических свойств и условий кристаллизации изученных минералов с их структурными особенностями. Дополнена существующая минералогическая систематика. Проведено комплексное исследование строения, состава и физических свойств большой группы микропористых минералов с гетерополиэдрическими Zr,Si,O- и Ti,Si,O-каркасами и их модифицированных ионообменным путем форм – перспективных в технологическом отношении цеолитных материалов. Полученные структурные данные позволяют ожидать проявления цеолитных свойств и у ряда других минералов: у представителей семейства маунтинита и группы понтерблассита, у арсенатов группы лавенудлана, у нового карбоната нивеоланита. Сделанные в работе выводы и обобщения важны для дальнейшего развития минералогии и кристаллохимии. Полученные экспериментальные данные дополняют справочники и базы данных (в т.ч. крупнейшие международные базы данных ICSD и ICDD), могут быть использованы при диагностике минералов в практике геологических работ и уже используются в лекциях и практических занятиях по курсам «Рентгенография минералов» и «Рентгеноструктурный анализ», читаемых студентам геохимических специальностей на Геологическом факультете МГУ.

Защищаемые положения

- 1) Для содержащих Zr силикатов с существенно конденсированными Si₂O-мотивами характерны низкоплотные микропористые структуры, в большинстве случаев доминирование щелочей среди внекаркасных катионов и присутствие воды. Тип каркаса определяется содержанием Si в минералообразующей среде, т.е. кислотность среды определяет кристаллохимические характеристики цирконосиликатов, в отличие от других силикатов с MSiO-каркасами, для которых топологическая вариативность типов смешанных каркасов значительно шире за счет возможности конденсации не только Si-тетраэдров, но и M-полиэдров.
- 2) Для чисто щелочных силикатов характерно протонирование вершин Si-тетраэдров. Топология тетраэдрического Si₂O-мотива определяется соотношением (Na+K):Si в системе

(наряду с температурой и активностью H_2O). С уменьшением величины $(Na+K):Si$ растет степень конденсации $Si_i(O,OH)$ -мотива и снижается $тетр(OH):Si$ -отношение.

- 3) Топология структур, система и относительная сила химических связей и вытекающие из этого свойства представителей меро-плезиотипной серии родезита позволяют относить эти соединения к силикатам с гетерополиэдрическими псевдокаркасами и цеолитными свойствами. Сильные цеолитные свойства ожидаются для структурно близких представителей группы гюнтерблассита с псевдокаркасом в качестве основной структурной единицы и членов семейства маунтинита – истинно слоистых силикатов.
- 4) Широкое разнообразие структурных типов соединений с изолированными оксокомплексами (арсенатов, сульфатов, ванадатов и др.) определяется гетерополиэдрическими комплексами, в которые вовлечены как островные тетраэдры, так и полиэдры M -катионов со сравнительно высокими силовыми характеристиками ($M = Cu, Zn, Fe, Al, Mn, Mg, Sb$), способные объединяться в сложные, по-разному конденсированные мотивы.

Апробация работы.

Материалы, изложенные в работе, были представлены на 19-й, 21-й, 22-й и 23-й Европейских кристаллографических конференциях (Нанси 2000, Дурбан 2003, Будапешт 2004, Левен 2006); Международной конференции «Current Status of Synchrotron Radiation in the World» (Москва 2000); 15-м Международном совещании по рентгенографии и кристаллохимии минералов (Санкт-Петербург 2003); 4-й, 5-й и 6-й Национальных конференциях по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ) / наноматериалов и наносистем (РСНЭ НАНО) (Москва 2003, 2005, 2007); 20-м Международном кристаллографическом конгрессе (Флоренция 2005); 10-й Европейской конференции по порошковой дифракции (EPDIC 10) (Женева 2006); 11-й Европейской конференции по химии твердого тела (ECSSC XI) (Кан 2007); 1-й и 2-й Международных конференциях «Minerals as Advanced Materials» (Апатиты 2007, Кировск 2010); 6-м Итальянском форуме по наукам о Земле (Римини 2007); 4-м и 6-м Международных симпозиумах «Минералогические музеи» (Санкт-Петербург 2002, 2008); 5-м и 6-м Международных совещаниях «Минеральное разнообразие - исследование и сохранение» (София 2009, 2011); 7-й Национальной конференции «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии». (РСНЭ – НБИК) (Москва 2009); 20-м Конгрессе Международной минералогической ассоциации (Будапешт 2010); 25-й и 27-й Международных конференциях «Геохимия магматических пород» (Санкт-Петербург 2008, Коктебель 2010) и Ломоносовских чтениях (Москва 2001, 2002).

Публикации.

По вопросам, обсуждаемым в диссертации, опубликовано 69 статей и тезисы 34 докладов.

Объем и структура работы.

Работа состоит из введения, трех глав и заключения. Общий объем работы составляет 307 страниц, в том числе 105 рисунков, 46 таблиц. Список литературы включает 489 наименований. 201 таблица вынесена в Приложение.

Благодарности.

Автор благодарна всем, кто оказывал помощь и поддержку при выполнении работы, и в первую очередь своему научному консультанту академику Д.Ю. Пущаровскому. Глубокую признательность автор выражает И.В. Пекову за постоянную помощь на всех этапах выполнения работы. Автор приносит искреннюю благодарность Ю.К. Кабалову, Н.В. Чуканову, А.В. Аракчеевой, Я.Е. Филинчуку, С.Дж. Титу, И.А. Брызгалову, В.О. Япаскурту, А.Г. Турчковой, Е.Р. Гобечия, С.С. Казанцеву, А.А. Григорьевой, Д.А. Ксенофонтову, А.В. Волошину, Х. Сарпу, М.Х. Рабаданову, М.Е. Зеленскому, а также всем сотрудникам кафедры кристаллографии и кристаллохимии, оказавшим содействие в выполнении исследований, и ее заведующему академику В.С. Урусову. Исследование ряда образцов выполнено в сотрудничестве с коллегами из университетов Турина (Дж. Феррарис), Пизы (С. Мерлино, М. Пазеро) и Вены (Э. Тиллманнс, Г. Гистер, У. Колич), которым автор выражает глубокую признательность.

Работа в разные годы поддерживалась грантами РФФИ №№ 97-05-64000-а, 00-05-65399-а, 99-05-39019-ГФЕН_а, 03-05-20011-БНТС_а, 03-05-64054-а, 06-05-64024-а, 06-05-90626-БНТС_а, 08-05-00077-а, 09-05-00143-а, 09-05-12001-офи_м, 11-05-00397-а, 11-05-00407-а, 11-05-12001-офи-м-2011, грантами поддержки ведущих научных школ №№ 00-15-96633, НШ-1642.2003.2, НШ-4964.2006.5, НШ-2192.2008.5, НШ-4034.2010.5 и грантами Президента РФ МК-1046.2004.5, МК-4479.2006.5, МК-836.2008.5, МК-320.2010.5.

Глава 1. Цирконосиликаты и родственные им минералы со смешанными каркасами

Приведены новые данные о структурах природных цирконо- и титаносиликатов и их цеолитных свойствах. Анализ кристаллических структур таких соединений (Воронков и др., 1975, 1978; Пятенко и др., 1976) способствовал развитию теории смешанных каркасов, образованных SiO_4 -тетраэдрами и MO_6 -октаэдрами ($M = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Nb}$ и др.). Эти соединения характеризуются технологически важными свойствами (ионный обмен, ионная проводимость, каталитическая активность). Конфигурация тетраэдрических SiO -комплексов в цирконосиликатах весьма разнообразна (Zubkova and Pushcharovskiy, 2008). Структуры изученных минералов и их катион-замещенных форм приведены в тексте и табл. 1 в порядке увеличения степени конденсированности кремнекислородных комплексов.

Таблица 1. Основные структурные характеристики исследованных цирконосиликатов и титаносиликатов.

Минерал	Формула	Симм. пр.гр.	Параметры ячейки			Z	R_{hkl} / число отражений / число уточняемых параметров
			a, Å b, Å c, Å	α , ° β , ° γ , °	V, Å ³		
Паракелдышит	$\text{Na}_{1.93}\text{ZrSi}_2\text{O}_{6.93}(\text{OH})_{0.07}$	трикл. <i>P</i> -1	6.617(2) 8.813(1) 5.426(1)	87.26(3) 85.68(3) 71.45(3)	299.03(11)	2	0.0153 / 2529 [$I > 2\sigma(I)$] / 119
Катаплеит	$(\text{Na}_{1.39}\text{Ca}_{0.26})_{1.65}\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	тригон. <i>P</i> 3с1	14.820(5) 20.074(5)		3818.2(19)	16	0.0335 / 2198 [$I > 2\sigma(I)$] / 430
Кальциевый катаплеит	$\text{CaZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ромб. <i>P</i> bnn	7.378(1) 12.779(1) 10.096(1)		951.89(18)	4	0.0528 / 2167 [$I > 3\sigma(I)$] / 91
К-замещенная форма катаплеита (90°C)	$(\text{K}_{0.49}\text{Ca}_{0.42}\text{Na}_{0.26})\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2[(\text{H}_2\text{O})_{0.80}(\text{H}_3\text{O})_{0.20}]$	гекс. <i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i> mc	7.344(4) 9.984(5)		466.3(4)	2	0.0608 / 220 [$I > 2\sigma(I)$] / 27
Илерит	$\text{Na}_{1.64}\text{H}_{0.36}\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	тригон. <i>R</i> 32	10.5530(5) 7.9541(4)		767.14(6)	3	0.0280 / 726 [$I > 2\sigma(I)$] / 41
Кальциоилерит	$(\text{Ca}, \text{Na})_{0.66}\text{ZrSi}_3\text{O}_9[\text{H}_3\text{O}, \text{H}_2\text{O}]_3$	тригон. <i>R</i> 32	10.498(2) 7.975(2)		761.1(2)	3	0.0367 / 409 [$I > 2\sigma(I)$] / 33
К-замещенная форма илерита (90°C)	$\text{K}_{0.51}\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3[(\text{H}_2\text{O})_{0.50}\text{K}_{0.27}(\text{H}_3\text{O})_{0.23}]$	тригон. <i>R</i> 32	10.678(4) 7.944(2)		784.4(5)	3	0.0665 / 195 [$I > 2\sigma(I)$] / 32
Rb-замещенная форма илерита (150°C)	$\text{Rb}_{1.80}\text{Na}_{0.20}\text{Zr}[\text{Si}_3\text{O}_9] \cdot 0.35\text{H}_2\text{O}$	тригон. <i>R</i> 3	10.477(1) 15.377(2)		1461.8(3)	6	0.0335 / 2771 [$I > 2\sigma(I)$] / 101
Ba-замещенная форма илерита (150°C)	$\text{Ba}_{0.96}\text{H}_{0.08}\text{Zr}[\text{Si}_3\text{O}_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	тригон. <i>R</i> 3	20.976(3) 7.857(2)		2993.9(10)	12	0.0496 / 4921 [$I > 2\sigma(I)$] / 215
Sr-замещенная форма илерита (150°C)	$\text{SrZr}[\text{Si}_3\text{O}_9] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	тригон. <i>R</i> 3	20.964(3) 7.836(2)		2982.5(10)	12	0.1023 / 3598 [$I > 2\sigma(I)$] / 186

Ca-замещенная форма илерита (150°C)	$\text{Ca}_{0.83}\text{H}_{0.34}\text{Zr}[\text{Si}_3\text{O}_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	тригон. <i>R3</i>	10.456(1) 7.995(2)		757.0(2)	3	0.0263 / 1477 [$I > 2\sigma(I)$] / 58
Pb-замещенная форма илерита (150°C)	$\text{Pb}_{0.82}\text{Na}_{0.18}\text{H}_{0.18}\text{Zr}[\text{Si}_3\text{O}_9] \cdot 2.85\text{H}_2\text{O}$	тригон. <i>R3</i>	10.477(1) 7.994(2)		755.2(2)	3	0.0221 / 1165 [$I > 2\sigma(I)$] / 63
Cs-замещенная форма илерита (150°C)	$\text{Na}_{1.14}\text{Cs}_{0.55}\text{H}_{0.31}\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 0.90\text{H}_2\text{O}$	тригон. <i>R32</i>	10.5472(4) 15.8797(7)		1529.84(11)	6	0.0423 / 1295 [$I > 2\sigma(I)$] / 93
Власовит	$\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$	мон. <i>C2/c</i>	11.063(8) 10.15(1) 8.60(1)	100.3(1)	950.10(3)	4	0.0531 / 1515 [$I > 2\sigma(I)$] / 131
Армстронгит	$\text{CaZr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	мон. <i>C2</i>	14.018(1) 14.133(1) 7.840(1)	109.40(1)	1465.0(2)	4	$R_p / R_{wp} / R_B / R_F$ 0.0214 / 0.0275 / 0.0295 / 0.0334
Тумчаит*	$\text{Na}_2(\text{Zr}, \text{Sn})\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	мон. <i>P2_1/c</i>	9.144(4) 8.818(3) 7.537(3)	113.22(3)	558.5(4)	2	0.0430 / 865 [$I > 2\sigma(I)$] / 104
K-замещенная форма зорита (23°C)	$\text{K}_{4.75}\text{Na}_{1.82}[\text{Ti}(\text{Ti}_{0.79}\text{Nb}_{0.20})_4\text{Si}_{12}\text{O}_{34}(\text{O}, \text{OH})_{5.2}] \cdot 10.62\text{H}_2\text{O}$	ромб. <i>Cmmm</i>	23.2620(15) 7.247(5) 6.966(5)		1174.3(12)	1	0.0481 / 516 [$I > 2\sigma(I)$] / 112
Cs-замещенная форма зорита (23°C)	$\text{Cs}_{4.34}\text{Na}_{1.90}[\text{Ti}(\text{Ti}_{0.80}\text{Nb}_{0.18})_4\text{Si}_{12}\text{O}_{34}(\text{O}, \text{OH})_5] \cdot 5.37\text{H}_2\text{O}$	ромб. <i>Cmmm</i>	23.189(5) 7.2489(14) 6.9376(14)		1166.2(4)	1	0.0285 / 621 [$I > 2\sigma(I)$] / 129
Pb-замещенная форма зорита (23°C)	$\text{Pb}_{3.95}(\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.05})[\text{Ti}(\text{Ti}_{0.80}\text{Nb}_{0.20})_4\text{Si}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})] \cdot 9.52\text{H}_2\text{O}$	ромб. <i>Cmmm</i>	23.22(1) 7.161(3) 6.980(3)		1160.6(9)	1	0.0530 / 680 [$I > 2\sigma(I)$] / 96
Белоруссит-(Ce)	$\text{NaMnBa}_2\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{26}(\text{F}, \text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	ромб. <i>Ama2</i>	22.301(4) 10.514(2) 9.669(2)		2267.1(8)	4	0.0326 / 4813 [$I > 2\sigma(I)$] / 213

Для катион-замещенных форм в первом столбце приведены температуры ионообменных экспериментов. * Новый минерал

К цирконосиликатам с **островными кремнекислородными комплексами - диортогруппами** $[Si_2O_7]$ – относятся паракелдышит, келдышит и хибинскит. Автором изучена структура **паракелдышита** (рис. 1) с г. Аллуайв (Ловозерский комплекс).

Подтверждена модель, предложенная в работе Воронкова и др. (1978), и определена формула этого минерала: $Na_{1.93}ZrSi_2O_{6.93}(OH)_{0.07}$. Основу структуры составляет гетерополиэдрический каркас из диортогрупп $[Si_2O_7]$, соединенных изолированными Zr-октаэдрами. Основные отличия изученной структуры от ранее известных связаны с расположением внекаркасных катионов в полостях каркаса: выявлено расщепление одной из позиций Na, вблизи которой локализованы дополнительные позиции Na(1') и Na(1'') (Zubkova et al., 2008).

Сравнительный кристаллохимический анализ циркониевых силикатов с диортогруппами $[Si_2O_7]$ показал, что для них структурно-топологический тип микропористых цирконосиликатов реализуется лишь при высоких температурах, очень больших концентрациях щелочей и дефиците кремнезема (Пеков и др., 2007).

Из цирконосиликатов, содержащих в гетерополиэдрическом каркасе более высококонденсированные островные кремнекислородные комплексы, а именно кольца $[Si_3O_9]$, изучены **катаплеит** из Хибинского массива, **кальциевый катаплеит** из Бурпалы и **К-замещенная форма катаплеита** (эксперименты при 90°C). Выявлены заметные различия между представителями структурного типа катаплеита.

В структуре изученного тригонального катаплеита (рис. 2а) зафиксировано удвоение всех параметров элементарной ячейки по сравнению с гексагональной модификацией, описанной Brunowsky (1936) ($a = 7.40$, $c = 10.05$ Å), связанное с сильным искажением каркаса (соседние полиэдры Zr, как и тетраэдрические кольца Si_3O_9 , развернуты друг относительно друга) и различным заполнением атомами Na и Ca шести кристаллографически неэквивалентных позиций. Главное отличие структур катаплеита и ромбического кальциевого катаплеита (рис. 2б) состоит в заселенности восьмивершинной катионной позиции - в кальциевом катаплеите катионы Ca распределяются по двум позициям с заселенностью 0.8 и 0.2 (Merlino et al., 2004). В К-замещенной форме катаплеита (рис. 2в) расположение внекаркасных компонентов (К, Ca, Na, статистически замещающих друг друга в одной позиции, и молекул воды) сходно с положением катионов и молекул H_2O у моноклинной модификации катаплеита (Илюшин и др. 1981), тригонального катаплеита, изученного нами, и ромбического кальциевого катаплеита. Повышение симметрии у К-замещенной формы катаплеита (Зубкова и др., 2007) по сравнению с исходным минералом может быть связано с вхождением крупного катиона К в пустоты каркаса.

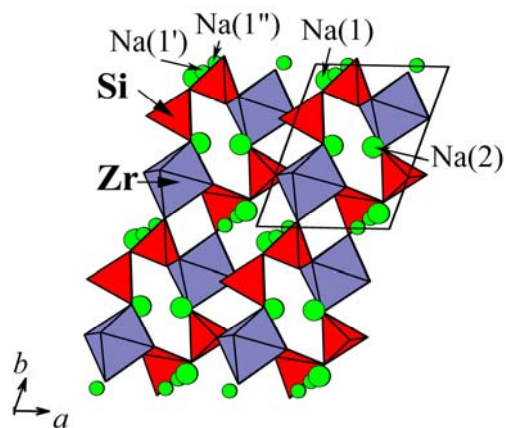


Рис. 1. Структура паракелдышита.

Аналогичная ситуация наблюдается и в случае триклинного паракелдышита и моноклинного хибинскита.

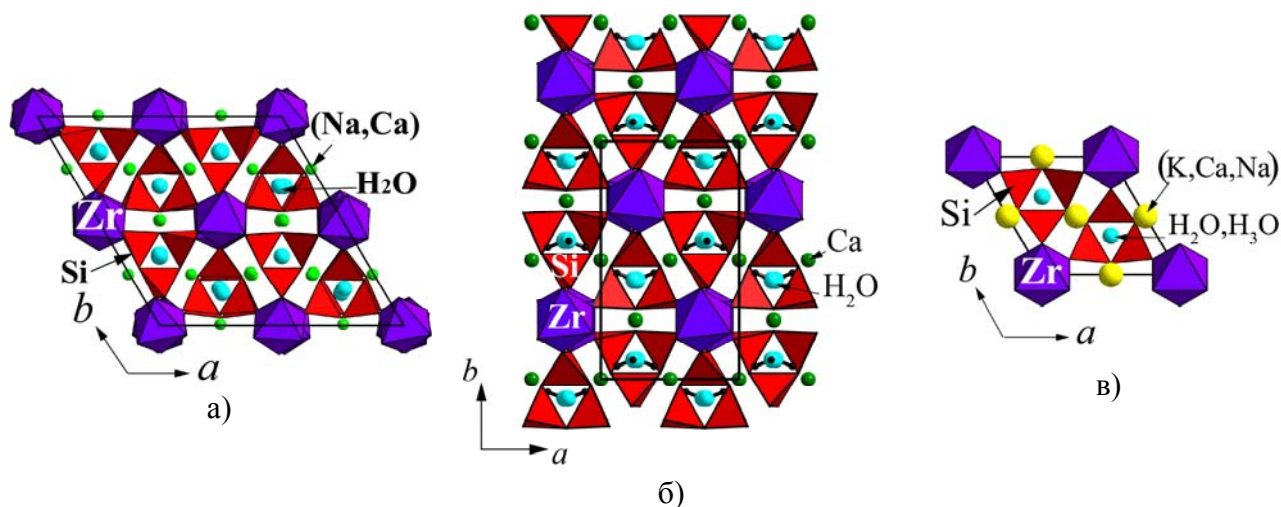


Рис. 2. Структуры катаплеита (а); кальциевого катаплеита (б); К-замещенной формы катаплеита (в).

Получены новые данные для **цирконосилкатов с одномерными бесконечными кремнекислородными комплексами (цепочки и ленты)** - илерита, кальциоилерита и ряда катион-замещенных форм илерита: **К-замещенной** (обмен при $t=90^{\circ}\text{C}$), **Rb-, Ca-, Sr-, Ba-, Pb-** и **Cs-замещенных форм** (150°C) и власовита.

Для илерита из Хибин (рис. 3а) (Григорьева и др., 2009) и катион-дефицитного кальциоилерита из Ловозера (рис. 3б) (Пущаровский и др., 2002), как и для К-замещенной формы илерита (рис. 3в) (Зубкова и др., 2007), характерен вдвое меньший параметр с элементарной ячейки по сравнению с ранее изученным илеритом из Ловозера, где удвоение объяснялось распределением внекаркасных компонентов (Илюшин и др. 1981), которые в нашем случае не нарушают периода. В структуре кальциоилерита при сохранении каркаса, присущего илериту (гетерополиэдрический каркас из ZrO₆-октаэдров и винтовых цепочек [Si₃O₉]), выявлено разупорядоченное распределение катионов Ca и Na в одной из катионных позиций, а вторая катионная позиция оказалась вакантной. Предложена общая схема изоморфизма, приводящая от илерита к катион-дефицитному кальциоилериту: $2\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.5\text{Ca}^{2+} + 1.5\text{□} + (\text{H}_3\text{O})^+$ и обоснован один из механизмов выноса Na из соединений такого типа - явления, широко развитого в природе.

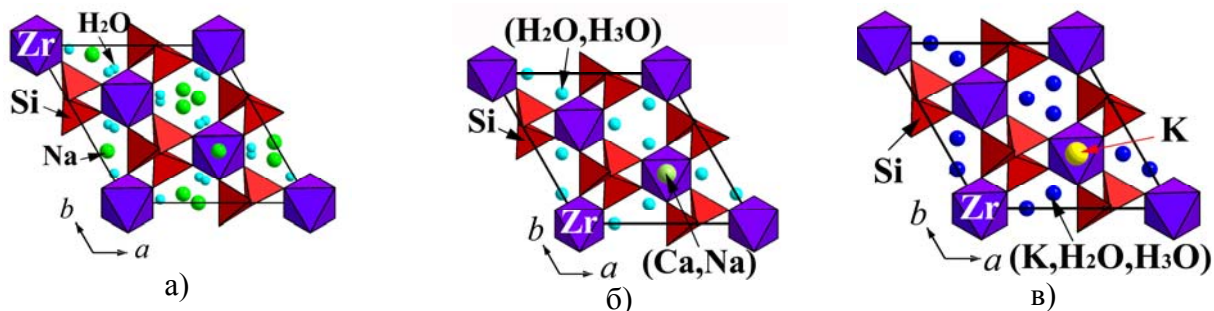


Рис. 3. Структуры илерита (а), кальциоилерита (б) и К-замещенной формы илерита (в).

В структуре К-замещенной формы илерита (90°C) К на ~50% заполняет позицию между октаэдрами ZrO_6 , а позиция, занятая в кальциоилерите катионами оксония и молекулами воды, здесь заселена катионами К, H_3O (предположительно) и молекулами воды, статистически замещающими друг друга, в соотношении ~ 1:1:2.

В кристаллических структурах всех катион-замещенных при 150°C форм илерита, сохраняется смешанный каркас исходного минерала (Zubkova et al., 2009). Различия в структурах этих соединений и других представителей группы илерита заключаются в: 1) количестве и положении внекаркасных катионов и молекул воды; 2) искажении конфигурации каркаса; 3) метриках элементарных ячеек и пространственной группе (табл. 1).

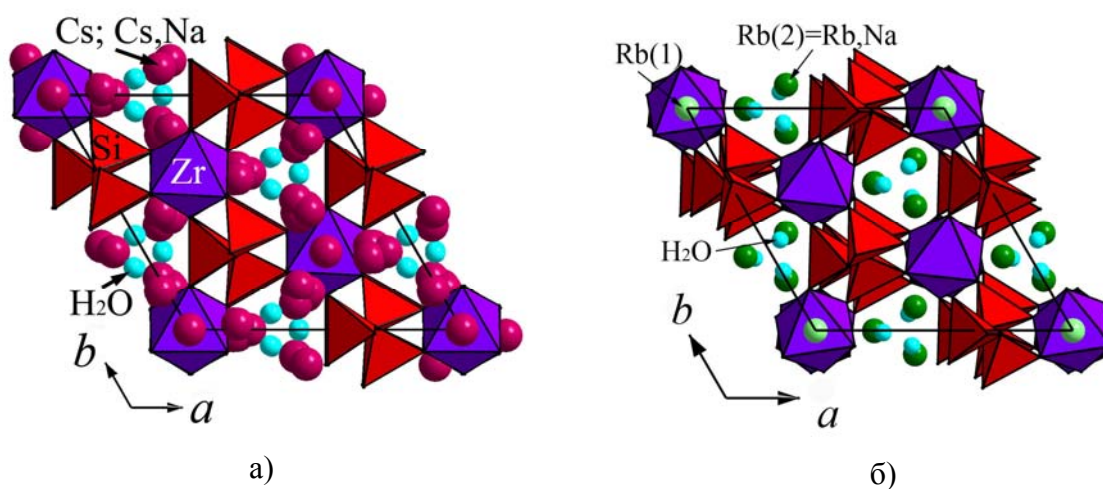


Рис. 4. Структуры Cs- (а) и Rb- (б) замещенных форм илерита.

В структуре Cs-замещенной формы илерита (рис. 4а) гетерополиэдрический каркас не искажен, а расположение катионов Cs и (Cs,Na) обуславливает удвоение периода с структуры. В случае Rb-замещенной формы (Рис. 4б) наблюдается сильное искажение каркаса – Zr-октаэдры развернуты друг относительно друга, а кремнекислородные цепочки сильно деформированы. Такая конфигурация цепочек обуславливает увеличение их периода с трех (характерно для илерита) до шести тетраэдров. Среди изученных катион-замещенных форм илерита (150°C), только у цезиевой и рубидиевой внекаркасные катионы располагаются не только между октаэдрами Zr, но и в каналах (подобное же зафиксировано и для К-замещенной формы ($t=150^\circ C$)) (Пеков и др., 2010)), для остальных же выявлено заполнение обменными катионами только позиций между Zr-октаэдрами.

Sr- и Ba-замещенные формы илерита (рис. 5а,б) характеризуются удвоенным параметром a тригональной ячейки, в то время как параметр c близок к c исходного илерита. Гетерополиэдрический каркас в обеих структурах характеризуется одинаковым типом искажения по сравнению с илеритом: ZrO_6 -октаэдры развернуты, а соседние кремнекислородные цепочки сдвинуты друг относительно друга.

Среди всех катион-замещенных при 150°C форм илерита Ca- и Pb-замещенные (рис. 6а,б) характеризуются самыми маленькими элементарными ячейками, сопоставимыми с ячейкой исходного илерита, катион-дефицитного кальциоилерита и К-замещенной при 90°C формы.

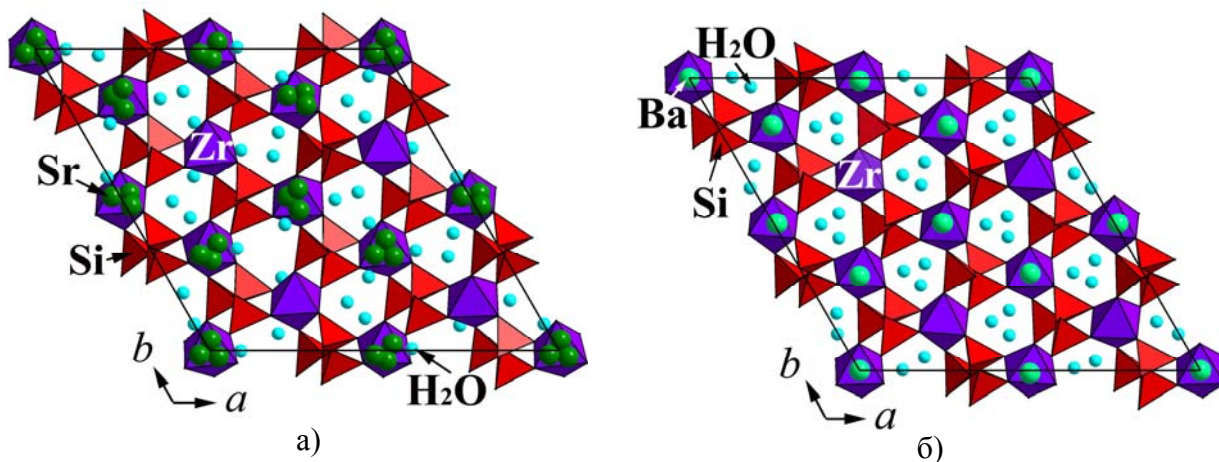


Рис. 5. Структуры Sr- (а) и Ba- (б) замещенных форм илерита.

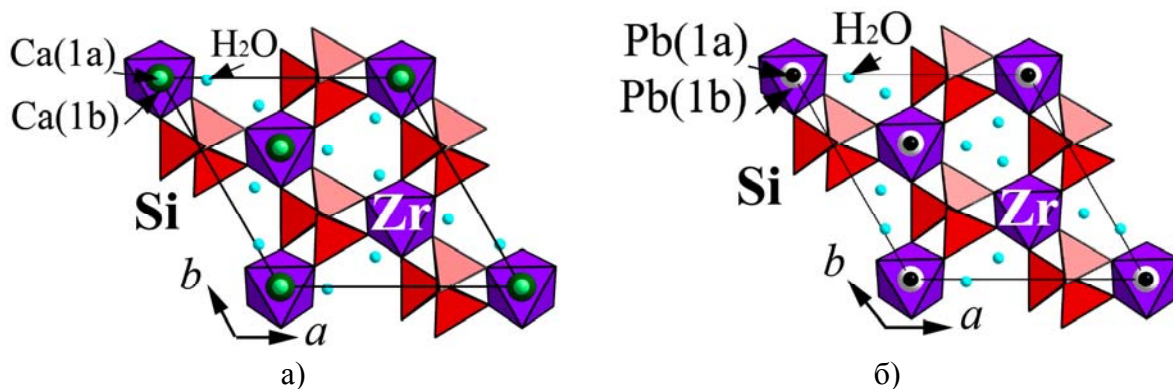


Рис. 6. Структуры Ca- (а) и Pb- (б) замещенных форм илерита.

Таким образом, показано, что смешанный Zr-Si-O каркас у минералов группы илерита при обменных реакциях сохраняется неизменным или подвергается слабой деформации. Его искажение может приводить к изменению метрики решетки и симметрии (пространственной группы) кристалла. Катионы различной валентности и размера входят при обмене во внекаркасные позиции двух типов. Число молекул воды может варьировать очень широко – от 3 до почти 0 на формулу, и при этом структура типа илерита сохраняется. Все эти характеристики сближают представителей группы илерита с "истинными" цеолитами.

Интересный и важный с методической точки зрения эффект радиационного повреждения кристалла в процессе рентгеновского эксперимента был изучен для цирконосиликата **власовита** (рис. 7) из Кипавы (Гобечия и др., 2003). В его гетерополиэдрическом каркасе выделяются ленты из четверных колец Si-тетраэдров, соединенные изолированными октаэдрами Zr. В изученном образце власовита отмечен

значительный дефицит Na - 1.72 атома на формулу вместо 2, что позволило предположить, что в процессе рентгеновского исследования минерал претерпевает некоторые изменения состава и структуры. Сильные различия в ИК-спектрах образца до и после рентгеновского облучения говорят о возникновении множественных дефектов в каркасе и о гидратации власовита. Зафиксированный эффект радиационного повреждения кристалла в процессе рентгеновского эксперимента может оказаться характерным и для других минералов, а его учет может позволить более корректно оценивать результаты структурных расшифровок многих малоустойчивых соединений, в частности, высокощелочных цеолитоподобных силикатов.

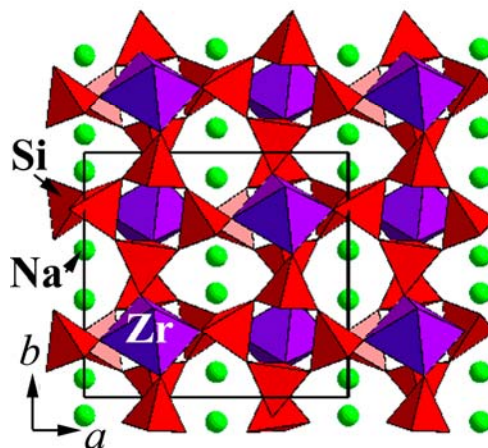


Рис. 7. Структура власовита.

Наиболее высококонденсированными кремнекислородными радикалами в структурах цирконосиликатов являются **двумерные бесконечные кремнекислородные комплексы (слои)**, сформированные тетраэдрическими кольцами различной конфигурации. Они присутствуют в структурах **армстронгита** и **тумчаита**.

Уточнение структуры армстронгита (рис. 8а) по порошковым данным с использованием метода Ритвельда для образца из Хан Богдо позволило достичь, после локализации дополнительных молекул воды в пустотах каркаса, соответствия между данными химического анализа и структурного исследования (Kabalov et al., 2000), в целом подтвердив модель этого минерала, предложенную ранее (Кашаев и Сапожников, 1978).

Проведен сравнительный анализ кремнекислородных слоев в структурах армстронгита, дэлиита $K_2Zr[Si_6O_{15}]$ (Fleet, 1965), синтетических $K_3\{Nd[Si_6O_{15}]\}$ (Пущаровский и др., 1977) и β - $K_3\{Nd[Si_6O_{15}]\}$ (Haile, Wuensch, 2000), $NaH_2\{Nd[Si_6O_{15}]\} \cdot nH_2O$ (Карпов и др., 1977) и сажинита $HNa_2Ce[Si_6O_{15}] \cdot nH_2O$ (Шумяцкая и др., 1980), которые могут быть описаны как чередующиеся группировки, образованные восьмерными кольцами и комбинациями из шестерных и четверных колец.

Для тумчаита из Вуориярви, изотипного с пенквилкситом-1М, обнаружено достаточно редко встречающееся замещение Zr на Sn в октаэдрических позициях. Силикатные слои $[Si_4O_{11}]$ в его структуре (рис. 8б) могут рассматриваться как результат соединения тетраэдрических спиральных цепочек, идущих вдоль $[010]$ с периодом в шесть тетраэдров (Subbotin et al., 2000). Между собой слои соединены изолированными октаэдрами.

Структурное родство между тумчаитом и пенквилкситом привлекает внимание из-за очень небольшого числа известных изоструктурных цирконо- и титаносиликатов (Пятенко и др., 1999), что связано с противоположностью тенденций при формировании химических связей: октаэдры Zr практически эквидистантны, тогда как связи в

Ti-октаэдрах в основном неравноценны. Примерами изоструктурных минералов, содержащих Zr и Ti, являются: бацирит $BaZrSi_3O_9$ - бенитоит $BaTiSi_3O_9$; дэлиит $K_2ZrSi_6O_{15}$ - даванит $K_2TiSi_6O_{15}$; эвдиалит $Na_4(Ca,Ce)_2(Fe,Mn,Y)ZrSi_8O_{22}(OH,Cl)_2$ - аллуайвит $Na_{19}(Ca,Mn)_6(Ti,Nb)_3(Si_3O_9)_2(Si_{10}O_{28})_2Cl \cdot 2H_2O$; циркофиллит $(K,Na,Ca)_3(Mn,Fe)_7(Zr,Nb)_2Si_8O_{27}(OH,F)_4$ - астрофиллит, $(K,Na)_3(Fe,Mn)_7Ti_2Si_8O_{24}(O,OH)_7$.

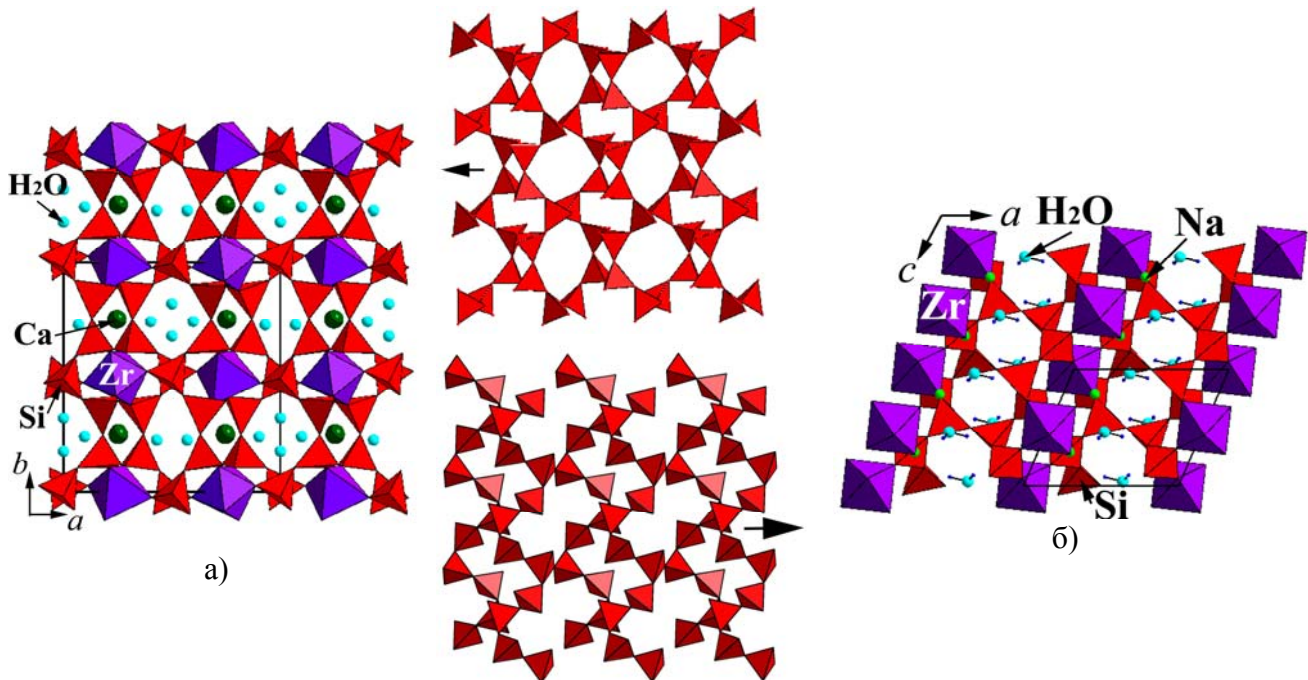
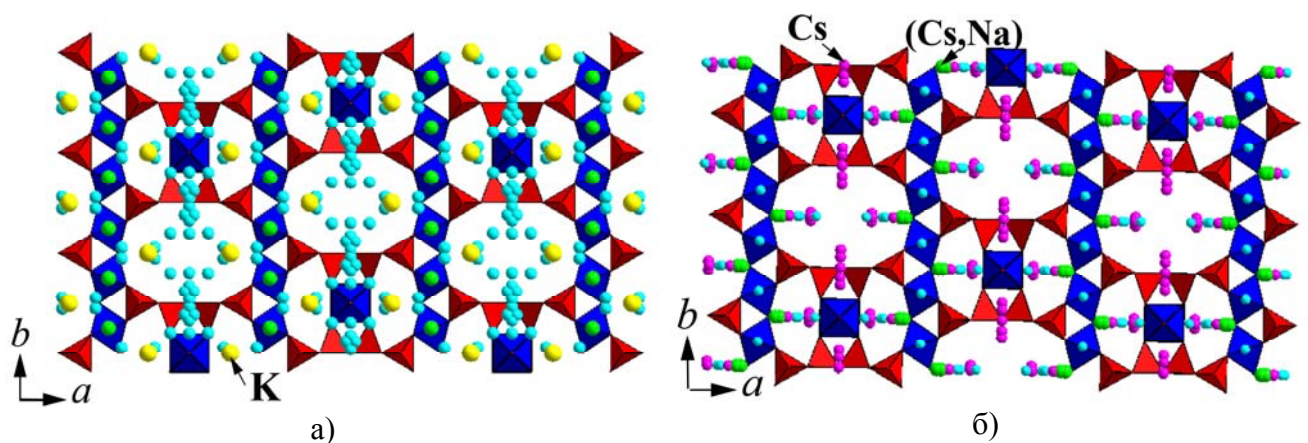
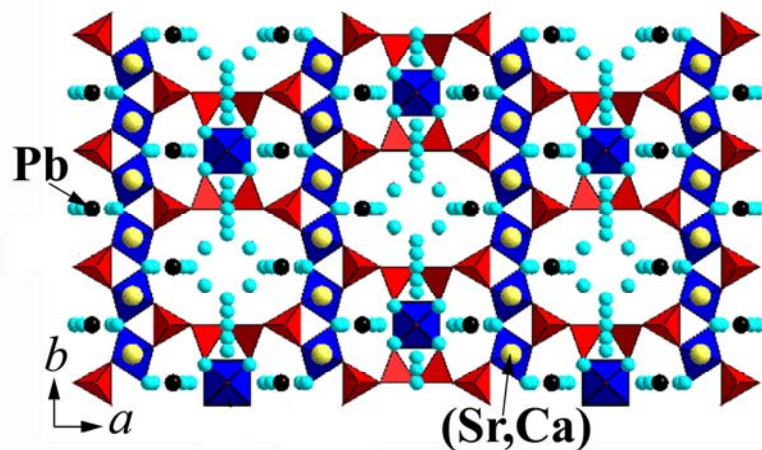


Рис. 8. Структуры армстронгита (а) и тумчаита (б) и слои Si-тетраэдров в них.

Структуры **родственных цирконосиликатам микропористых минералов со смешанными каркасами** рассмотрены на примере катион-замещенных форм зорита $Na_6Ti(Ti,Nb)_4(Si_6O_{17})_2(O,OH)_5 \cdot nH_2O$ ($n \sim 11$), самого широкопористого природного титаносиликатного «цеолита», полученные в результате обменных экспериментов при комнатной температуре в 1M растворах KCl, CsCl и $Pb(NO_3)_2$ (рис. 9а,б,в) (Зубкова и др., 2005, 2006).





в)

Рис. 9. Фрагменты структур К- (а), Cs- (б) и Pb-замещенной (в) форм зорита. Si-тетраэдры красные, полиэдры – (Ti,Nb) и Ti - синие. Молекулы воды - голубые шарики. Na [(Cs,Na) для (б)] – зеленые, К – желтые, Cs – фиолетовые, Pb – черные, (Sr,Ca) в (в) – светло-желтые шарики.

Для этих соединений обнаружен ряд отличий от собственно зорита, заключающихся в расположении атомов гетерополиэдрического каркаса (сдвиг атома О, образующего пятую вершину в Ti-полуоктаэдре, в положение на плоскости (100); у Pb-замещенной формы атом Ti, расположенный в пятивершиннике, смещен в позицию $2b$, в отличие от его положения $4l$ в структурах исходного минерала и его К- и Cs-замещенных форм). Выявлены различия в поведении катионов К, Cs и Pb при ионном обмене, а также их различное распределение в пустотах гетерополиэдрического каркаса зорита: позиции катионов К и Pb соответствуют положению одного из атомов Na в структуре зорита, в то время как атомы Cs сильно разупорядочены и занимают 8 позиций. Это говорит о связи структурного разупорядочения с химической природой замещающих Na катионов.

Как микропористые соединения с гетерополиэдрическими каркасами рассмотрены представители группы джоакинита, для одного из которых – **белоруссита-(Ce)** (рис. 10а,б) из редкометального проявления Диабазовое – приведены структурные данные (Зубкова и др., 2004). В структуре белоруссита-(Ce) выделяются трехэтажные пакеты, с внешних сторон которых расположены типичные для Ti-силикатов изолированные четырехчленные кольца кремнекислородных тетраэдров Si_4O_{12} , а в среднем этаже – димеры Ti_2O_{10} , построенные из связанных по ребрам Ti-октаэдров. В этом «промежуточном» этаже локализованы катионы Ba, центрирующие одиннадцативершинники, Mn-пятивершинники, искаженные Na-октаэдры, REE-девятивершинники и молекулы воды расположены между пакетами. Проведен сравнительный кристаллохимический анализ белоруссита и химически и структурно близких ему минералов.

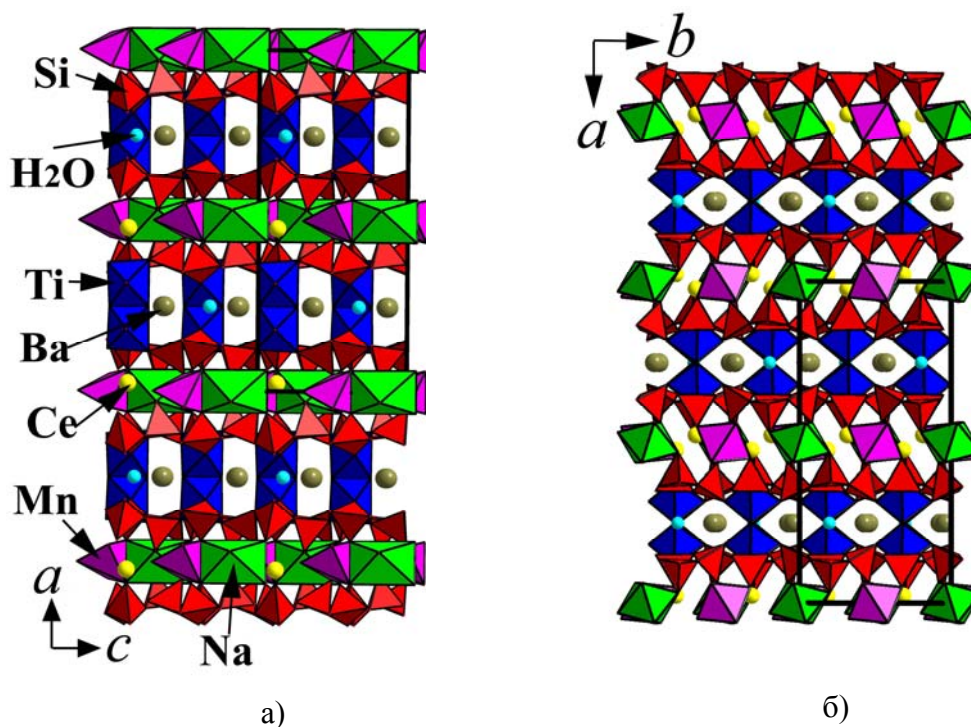


Рис. 10. Структура белоруссита-(Ce) в проекциях *ac* (а) и *ab* (б).

По катионному набору белоруссит-(Ce) близок к диверсилиту-(Ce) и илимауситу-(Ce) (Krivovichev et al., 2003; Ferraris et al., 2004), которые также образуются в дифференциатах щелочных пород. Можно говорить и о структурном подобии этих минералов. Белоруссит-(Ce) и всю группу джоакинита можно отнести к числу микропористых силикатов и ожидать проявления у них цеолитных свойств.

Глава 2. Силикаты щелочных и щелочноземельных элементов

Краткая характеристика представленных в этом разделе минералов дана в табл. 2.

Чисто щелочные силикаты представлены новыми минералами чесноковитом и егоровитом из Ловозерского комплекса.

Чесноковит имеет синтетический аналог $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Jamieson and Dent Glasser, 1966), что позволило изучить структуру нового минерала (рис. 11) с использованием порошковых данных (Zubkova et al., 2006, Пеков и др., 2007). Структура чесноковита образована изолированными тетраэдрическими анионами $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ и вытянутыми вдоль $[100]$ цепочками из соединенных по ребрам комплексных катионов $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$. Между собой кремнекислородные тетраэдры $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]$ объединяются Н-связями в псевдослои, как и цепочки Na-полиэдров. Таким образом, формируются псевдослои, перпендикулярные оси *b*, что придает всей структуре чесноковита слоистый характер и обуславливает совершенную спайность по (010).

Таблица 2. Основные структурные характеристики исследованных силикатов щелочных и щелочноземельных элементов.

Минерал	Формула	Симм. пр.гр.	Параметры ячейки			Z	R_{hkl} / число отражений / число уточняемых параметров
			a, Å b, Å c, Å	α , ° β , ° γ , °	V, Å ³		
Чесноковит*	Na ₂ [SiO ₂ (OH) ₂] \cdot 8H ₂ O	ромб. <i>lbca</i>	11.7119(6) 16.973(1) 11.5652(6)		2299.0(2)	8	$R_p / R_{wp} / R_B / R_F$ 0.0577 / 0.0777 / 0.0207 / 0.0174
Егоровит*,**	Na ₄ [Si ₄ O ₈ (OH) ₄] \cdot 7H ₂ O	мон. <i>P2₁/c</i>	9.8744(4) 12.3981(5) 14.8973(7)	104.675(5)	1764.29(13)	4	0.0745 / 1977 [$>2\sigma(I)$] / 315
Мегациклит	K ₂ Na ₁₆ Si ₁₈ O ₃₄ (OH) ₁₈ [O _{0.75} (OH) _{0.25}] ₂ (H ₂ O) ₃₆ [(H ₂ O) _{0.75} (OH) _{0.25}] ₂	мон. <i>P2₁/c</i>	24.8219(16) 11.9236(8) 14.8765(9)	94.486(5)	4389.5(5)	2	0.0339 / 8206 [$>2\sigma(I)$] / 761
Маунтинит**	KNa ₂ Ca ₂ Si ₈ O ₁₉ (OH) \cdot 6H ₂ O	мон. <i>P2₁/c</i>	13.704(2) 6.5760(10) 13.751(2)	105.752(10)	1192.7(3)	2	0.0639 / 1186 [$>3\sigma(I)$] / 196
Шлыковит*,**,***	KCaSi ₄ O ₉ (OH) \cdot 3H ₂ O	мон. <i>P2₁/c</i>	6.4897(4) 6.9969(5) 26.714(2)	94.597(8)	1209.12(15)	4	0.0960 / 1147 [$>2\sigma(I)$] / 174
Криптофиллит*,**,***	K ₂ CaSi ₄ O ₁₀ \cdot 5H ₂ O	мон. <i>P2₁/n</i>	6.4934(14) 6.9919(5) 32.087(3)	94.680(12)	1451.9(4)	4	0.0856 / 1667 [$>2\sigma(I)$] / 201
Дельхайелит	K ₄ Na ₂ Ca ₂ [AlSi ₇ O ₁₉]F ₂ Cl	ромб. <i>Pmmn</i>	24.579(3) 7.0575(7) 6.5811(7)		1141.6(2)	2	0.0452 / 4198 [$>2\sigma(I)$] / 118

Фивегит*	$K_4Ca_2[AlSi_7O_{17}(O_{2-x}OH_x)]$ $[(H_2O)_{2-x}OH_x]Cl$ ($x = 0-2$)	ромб. <i>Pn2₁m</i>	24.335(2) 7.0375(5) 6.5400(6)		1120.02(17)	2	0.0585 / 3003 [$>2\sigma(I)$] / 187
Умбрианит*, **	$K_{13.8}(Na_{0.75}Ca_{0.25})_4Ca_4[Al_4(Si_{0.5}Al_{0.5})_2(Si_{0.55}Al_{0.30}Fe^{3+}_{0.15})_4Si_{16}O_{58}]F_4Cl_4$	ромб. <i>Pmmn</i>	7.0618(5) 38.420(2) 6.5734(4)		1783.46(19)	1	0.0941 / 1372 [$>2\sigma(I)$] / 168
Хиллесхаймит*, **	$(K,Ca,Ba,\square)_2(Mg,Fe,Ca,\square)_2[(Si,Al)_{13}O_{23}(OH)_6](OH) \cdot 8H_2O$	ромб. <i>Pmmn</i>	6.979(11) 37.1815(18) 6.5296(15)		1694(3)	2	0.1706 / 1856 [$>2\sigma(I)$] / 154 структурная модель
Акклимаит*, **	$Ca_4[Si_2O_5(OH)_2](OH)_4 \cdot 5H_2O$	мон. <i>C2/m</i>	16.907(5) 3.6528(8) 13.068(4)	117.25(4)	717.5(4)	2	0.1100 / 1196 [$>2\sigma(I)$] / 83

* новый минерал;

** новый структурный тип;

*** экспериментальные данные получены с использованием синхротронного излучения.

Чесноковит не только является первым природным ортосиликатом Na, но и обладает уникальной для минералов особенностью – нахождением сразу двух OH-групп в вершинах изолированного Si-тетраэдра. Очевидно, что появление аниона $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ вместо обычного $[\text{SiO}_4]^{4-}$ обусловлено необходимостью соблюдения баланса валентностей, общего и локального, при катионной части, представленной лишь двумя ионами Na^+ на один Si-тетраэдр.

Существенный вклад в расширение разнообразия Si,O-мотивов чисто щелочных силикатов внесен открытием и структурным исследованием **егоровита** (рис. 12а), который оказался представителем нового структурного

типа и единственным известным в настоящее время природным чисто щелочным силикатом с цепочечным кремнекислородным мотивом - зигзагообразными цепочками $[\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4]_\infty$, вытянутыми вдоль оси *a* (Зубкова и др., 2009), с периодом повторяемости в четыре тетраэдра. Шестивершинники Na двух типов $[\text{NaO}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ и $[\text{NaO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]$ сочленены между собой по вершинам и ребрам с образованием гофрированных слоев, параллельных плоскости *ab* (рис. 12б), в которых можно выделить трех-, четырех-, пяти- и восьмичленные кольца. К каждому такому слою с двух сторон примыкают кремнекислородные цепочки, а между собой соседние Na-Si-слои соединяются системой водородных связей.

Подавляющее большинство структурно изученных водных чисто щелочных силикатов (кроме силинаита $\text{NaLi}[\text{Si}_2\text{O}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) имеет характерную кристаллохимическую особенность – нахождение в одной из «висячих» вершин каждого кремнекислородного тетраэдра (а у чесноковита – в двух) OH вместо O (Пеков и др., 2008). Это очень редко встречается в структурах других природных силикатов. Таким способом эти минералы «стремятся» к выполнению Второго правила Полинга, снимая локальный избыток отрицательного заряда на немостиковых вершинах Si-тетраэдров, возникающий вследствие того, что они содержат только одновалентные катионы Na и K.

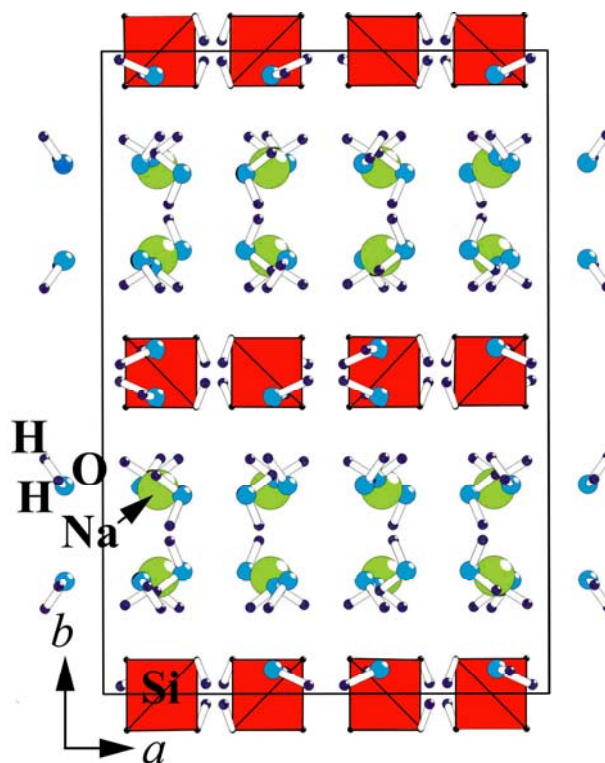


Рис. 11. Структура чесноковита.

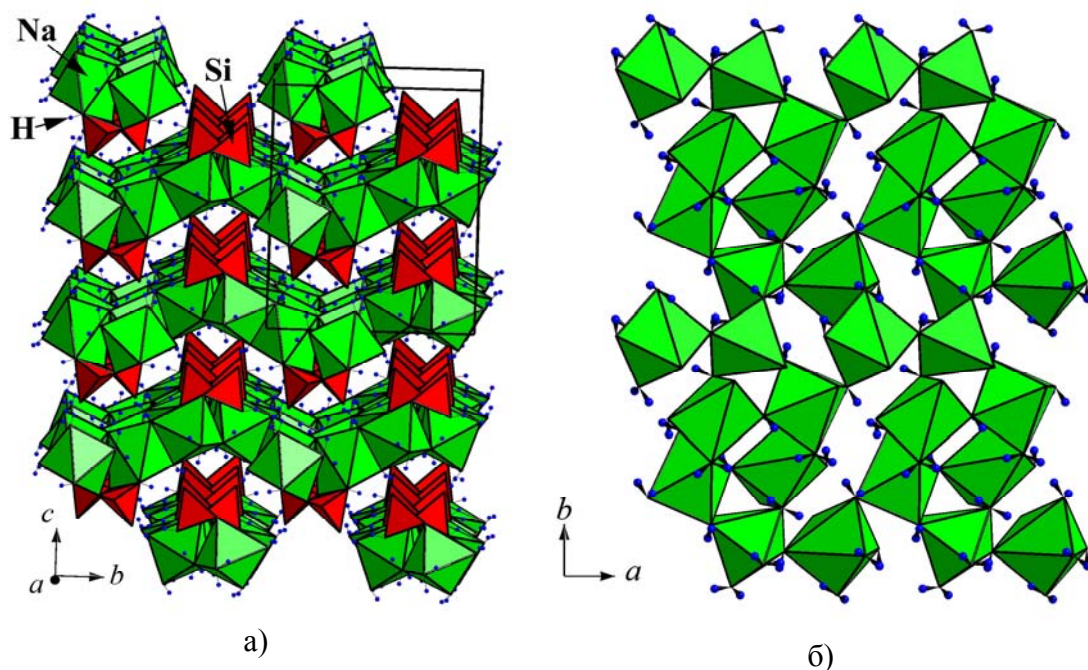


Рис. 12. Структура егоровита (а) и слои из полиэдров Na в ней (б).

Водный силикат Na и K **мегациклит** из Хибинского массива относится к числу редчайших минералов. Основные отличия полученных результатов от данных первой структурной расшифровки мегациклита (Ямнова и др., 1992), связаны с положением некоторых атомов водорода и характеристикой системы водородных связей. В структуре мегациклита (рис. 13) содержатся 18-членные эллиптические кольца Si-тетраэдров с диаметром ~19 Å, которые с момента открытия этого минерала по-прежнему остаются самыми крупными у кольцевых силикатов. Полиэдры Na и K образуют каркас, в нашей интерпретации структуры состоящий из шести- и пятивершинников Na и семивершинников, центрированных K (Зубкова и др., 2007).

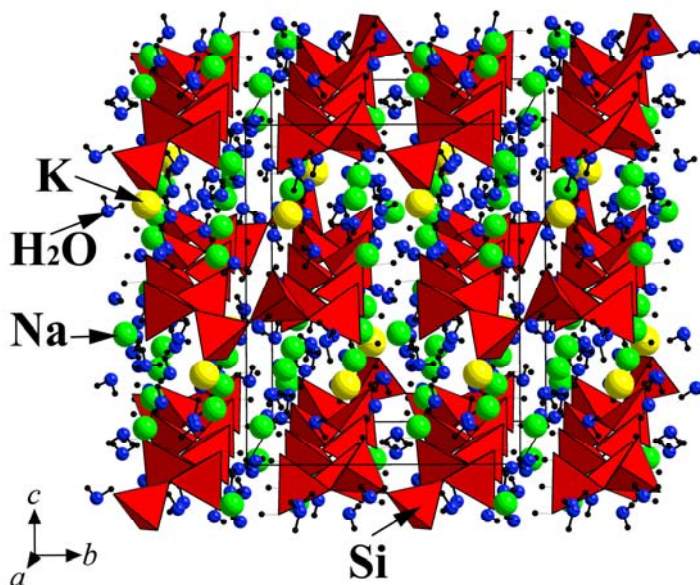


Рис. 13. Структура мегациклита.

Открытие чесноковита и егоровита закрыло пробел в «инвентаре» Si₃O-мотивов чисто щелочных силикатных минералов (рис. 14): теперь они, при небольшом видовом разнообразии и простом составе, охватывают все главные топологические типы структур, известные у природных силикатов.

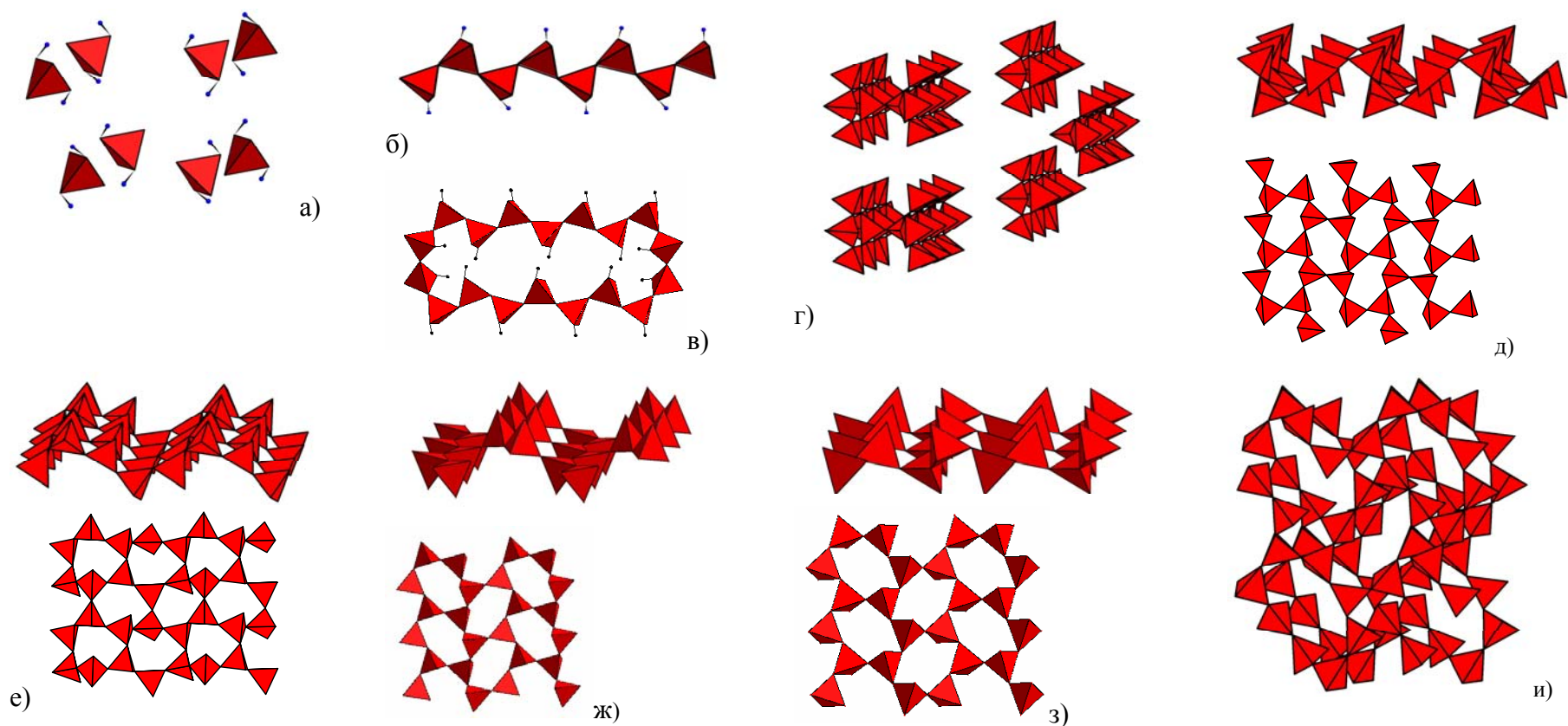


Рис. 14. Кремнекислородные мотивы в структурах чисто щелочных силикатов: (а) чесноковита (изолированные тетраэдры $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]$), (б) егоровита (одинарные цепочки $[\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4]$), (в) мегациклита (изолированные кольца $[\text{Si}_{18}\text{O}_{34}(\text{OH})_{18}[\text{O},(\text{OH})]_2]$), (г) ревдита (два типа лент: $[\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_5]$ и $[\text{Si}_8\text{O}_{15}(\text{OH})_6]$ [по данным Расцветаевой и др., 1992]), (д) канемита (гофрированные слои $[\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_2]$ [по данным Garvie et al., 1999]), (е) макатита (волнистые слои $[\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_2]$ [по данным Annehed et al., 1982]), (ж) силинаита (слои $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ [по данным Grice, 1991]), (з) натросилита (волнистые слои $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ [по данным Pant, 1968]), (и) грумантиита (разорванный каркас $[\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})]$ [по данным Ямновой и др., 1989]). На рисунке не показан мотив в структуре магадиита - слои из трубчатых лент $[\text{Si}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_3]$ (модель). Для кенияита и эртисиита структура не известна.

Все рассматриваемые **силикаты щелочных и щелочноземельных элементов** минералы относятся к слоистым силикатам или алюмосиликатам, и, при существенных структурных различиях, имеют общие черты в строении кремнекислородного слоя. Кроме того, эти соединения имеют близкий элементный состав - помимо Si(Al), главными крупными катионами в них выступают К и Са, а в маунтините и дельхайелите к ним добавляется Na.

Впервые изучена структура **маунтинита** (на образце из Ловозерского массива) (Zubkova et al., 2009) – представителя нового структурного типа и родоначальника нового семейства минералов, в которое вошли и два открытых нами в Хибинском массиве минеральных вида – **шлыковит** и **криптофиллит**, также являющиеся представителями новых структурных типов (Zubkova et al., 2010). Основной структурной единицей у всех трех минералов являются *TOT*-блоки, построенные двумя одинаковыми тетраэдрическими слоями (*T*), состоящими из 4- и 8-членных колец [в маунтините *T*-слои имеют состав $[\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{O},\text{OH})_2]^\infty$, в криптофиллите - $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^\infty$, в шлыковите - $[\text{Si}_4\text{O}_9(\text{OH})]^\infty$], и октаэдрической компонентой (*O*), представленной цепочками из реберно-соединенных октаэдров Са (рис. 15а,б,в).

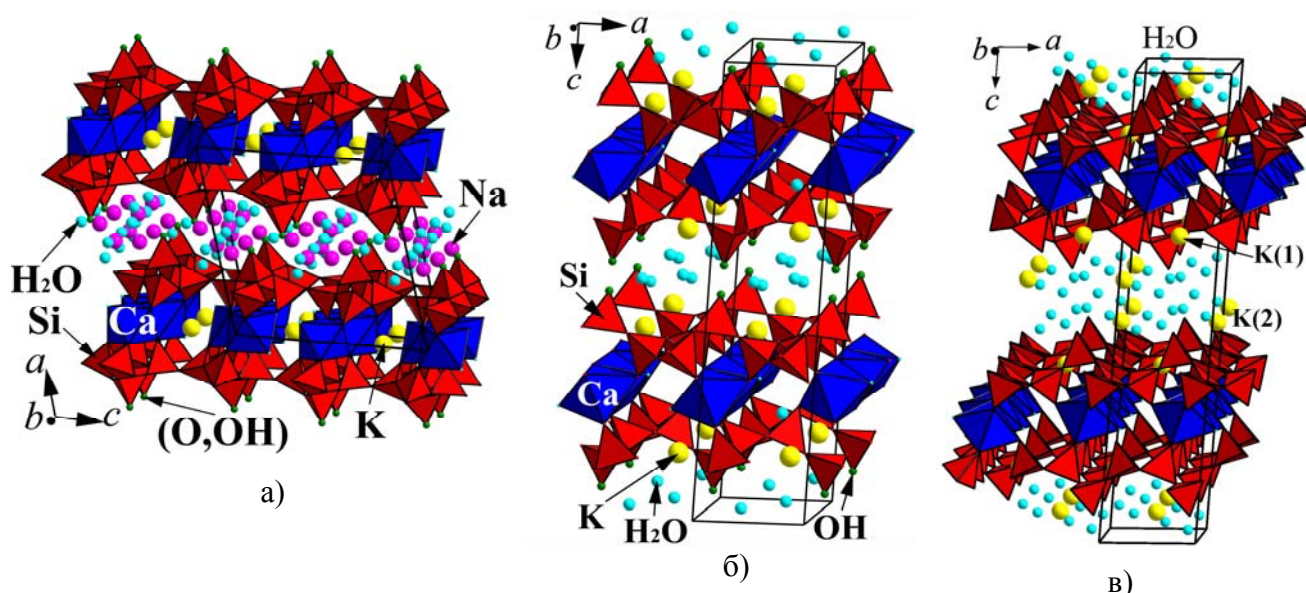


Рис. 15. Структуры маунтинита (а), шлыковита (б) и криптофиллита (в).

Отличия в структурах трех минералов заключаются как в конфигурации цепочек из Са-октаэдров в *O*-фрагменте, так и в расположения катионов К внутри *TOT*-блоков (в маунтините катионы К располагаются между колонками Са-октаэдров, т.е. между двумя *T*-слоями, формирующими блок, а в структурах шлыковита и криптофиллита они локализованы в пустотах кремнекислородных *T*-слоев) (рис. 16а,б), и в наполнении межслоевого пространства (в шлыковите там находятся только молекулы воды, в криптофиллите – К⁺ и H₂O, в маунтините – Na⁺ и H₂O). *T*-слои в маунтините имеют небольшое отличие, связанное с ориентацией висячих вершин тетраэдров в соседних 4-членных кольцах, от *T*-слоев в шлыковите и криптофиллите (рис. 17а,б).

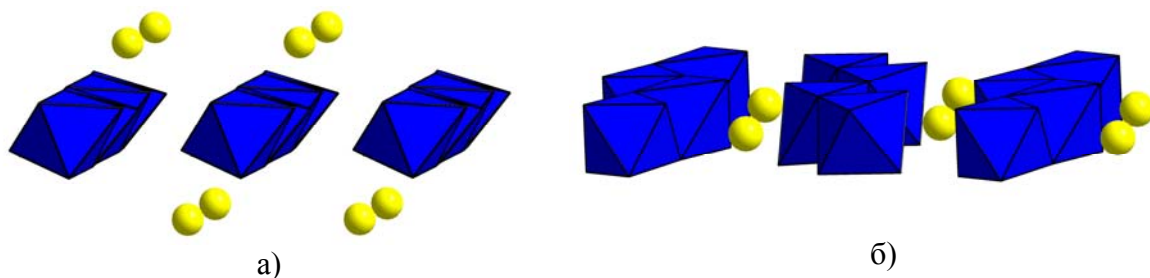


Рис. 16. Колонки из Ca-октаэдров и положение катионов K в шлыквите (а) и маунтините (б).

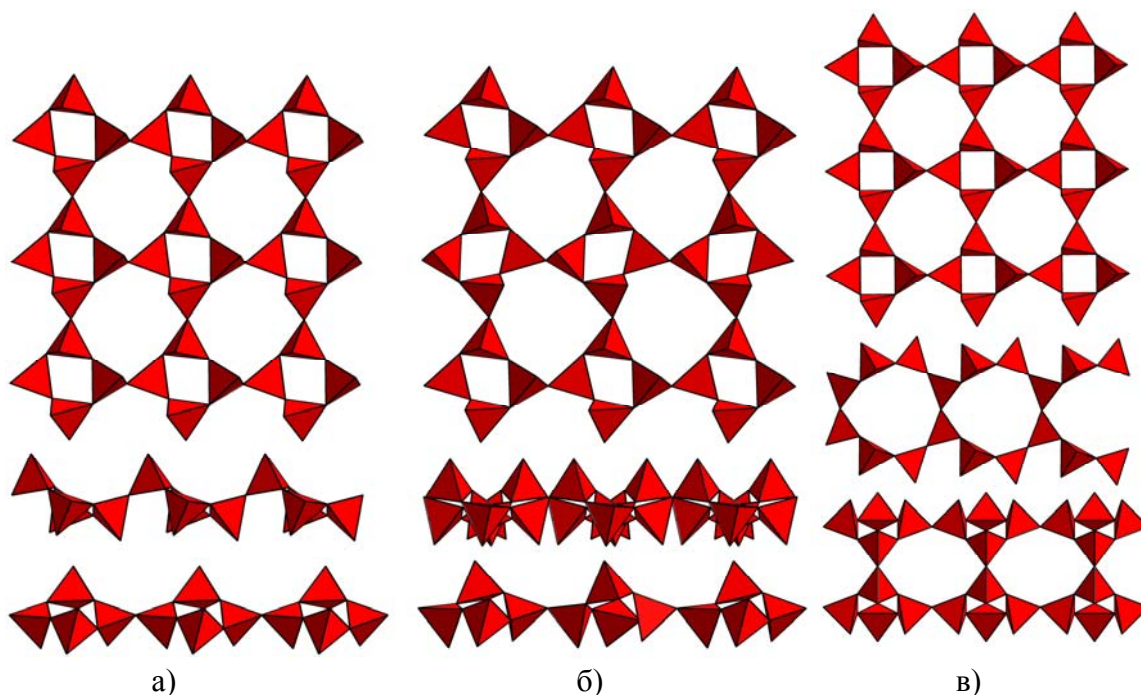


Рис. 17. Кремнекислородные T-слои, состоящие из 4- и 8-членных колец, в структурах шлыквита/криптофиллита (а), маунтинита (б) и родезита (в). Слои изображены в трех проекциях.

К родезитовой меро-плезотиопной серии (Cadoni and Ferraris, 2009) относятся два изученных автором минерала – дельхайелит и новый член группы дельхайелита **фивегит** (оба из Хибинского комплекса) (Пеков и др., 2009, 2010). В основе структур этих минералов лежат слоистые тетраэдрические пакеты $\{T_{16}O_{38}\}$ (рис. 17в), построенные из двух слоев, практически идентичным описанным выше слоям в шлыквите и криптофиллите и соединенные через вершины тетраэдров, совместно заселенных Al и Si. Внутри пакета $\{T_{16}O_{38}\}$ наблюдаются цеолитные каналы, в которых локализованы самые крупные катионы и анионы: K^+ и Cl^- . Между пакетами располагаются цепочки из Ca-октаэдров: CaO_5F в дельхайелите и $CaO_4(O,OH)(H_2O,OH)$ в фивегите. У дельхайелита в межслоевом пространстве также можно выделить восьмивершинники NaO_6F_2 . В фивегите эта позиция практически вакантна. Еще одним отличием фивегита от дельхайейта является существенное искажение тетраэдрического блока, что приводит к понижению симметрии: от $Pm\bar{m}n$ у дельхайелита до $Pn2_1m$ у фивегита. На рис. 18а-в показаны структуры дельхайелита, фивегита и гидродельхайелита (Рагимов и др., 1980).

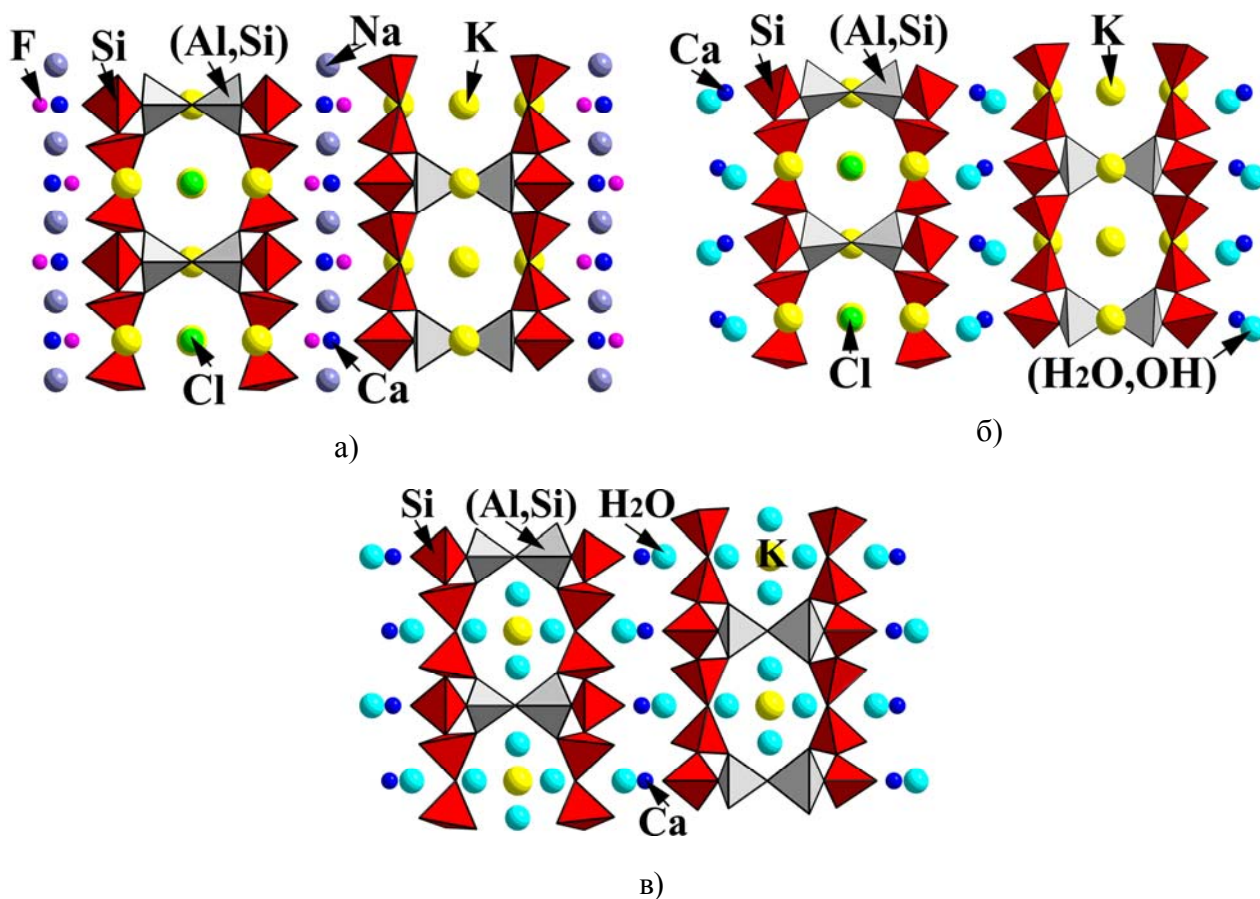


Рис. 18. Структуры дельхайелита (а), фивегита (б) и гидродельхайелита (в).

Новые данные позволили выстроить эволюционный ряд от дельхайелита через фивегит к гидродельхайелиту. Этот переход осуществляется путем постадийного выщелачивания слабосвязанных компонентов из микропористого кристалла, сопровождающегося гидратацией: удаляются сначала F и Na, а затем Cl и большая часть K, а в цеолитные каналы внутри пакета и в межпакетное пространство входят молекулы воды. При этом протонируется часть немостиковых вершин Si-тетраэдров. Схему этого процесса можно представить в следующем виде: дельхайелит $K_4Na_2Ca_2[AlSi_7O_{19}]F_2Cl$ \rightarrow фивегит $K_4Ca_2[AlSi_7O_{17}(O_{2-x}OH_x)][(H_2O)_{2-x}OH_x]Cl$ \rightarrow гидродельхайелит $KCa_2[AlSi_7O_{17}(OH)_2](H_2O)_{6-x}$.

Дальнейшее усложнение кремнекислородного мотива - от одинарных слоев в минералах семейства маунтинита, вдвоенных аналогичных слоев в структурах представителей родезитовой меро-плезотиопной серии и, в конечном итоге, до трехслойных пакетов - наблюдается в структурах минералов группы гюнтерблассита $(K,Ca,Ba,Na,\square)_3Fe[(Si,Al)_{13}O_{25}(OH,O)_4] \cdot 7H_2O$ (Чуканов и др., 2012), в которую помимо собственно гюнтерблассита входят два изученных нами новых минерала: **умбрианит** из высокощелочных мелилитолитов палеовулкана Пиан ди Челле, Умбрия, Италия, и **хиллесхаймит** из щелочных базальтов Грауляя, Айфель, Германия. Оба минерала являются представителями новых структурных типов, близких гюнтербласситу. Основной структурной единицей умбрианита (рис. 19а) являются блоки, состоящие из трех тетраэдрических слоев, сформированных чередующимися четырех- и восьмичленными кольцами T-тетраэдров ($T = Si, Al, Fe^{3+}$). В хиллесхаймите (рис. 19б) тройной блок близок к умбрианитовому.

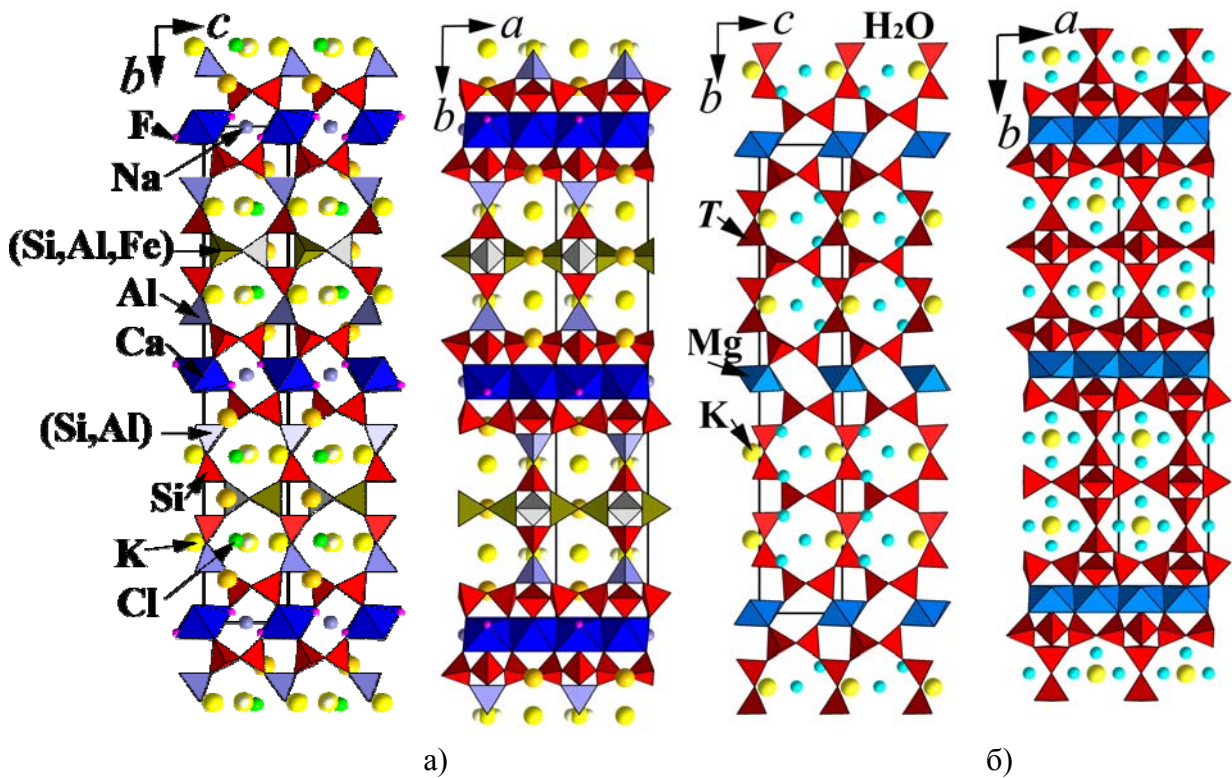


Рис. 19. Структура умбрианита в проекциях cb и ab (а) и структурная модель хиллесхаймита в тех же проекциях (б)

Внешние слои блока в умбрианите топологически идентичны слоям в структурах шлыковита и криптофиллита (рис. 20а) и близки к половине сдвоенного слоя в структурах представителей родезитовой меро-плезотиопной серии (рис. 20б). Тройной блок в структуре умбрианита (рис. 20в) описывается формулой $[Al_4(Si,Al)_2(Si,Al,Fe)_4Si_{16}O_{58}]^\infty$. Между собой тетраэдрические блоки в умбрианите связаны колонками из реберно-соединенных октаэдров CaO_5F , образуя таким образом псевдокаркас, широкие каналы которого заполнены катионами K^+ и Na^+ и анионами Cl^- . По расположению катионов Ca^{2+} , Na^+ и K^+ и анионов F^- и Cl^- умбрианит схож со структурно и химически близким дельхайелитом. Главное различие между минералами группы гюнтерблассита состоит в строении и составе тетраэдрических блоков. В отличие от умбрианита, в хиллесхаймите они связаны колонками из реберно-соединенных октаэдров, частично заполненных катионами Mg с примесными Fe и, возможно, Ca . Строение фрагментов, связывающих

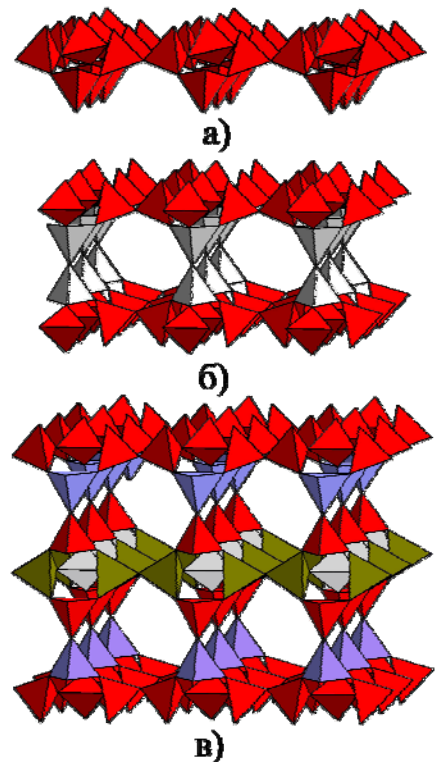


Рис. 20. Тетраэдрические слои в шлыковите (а), дельхайелите (б) и умбрианите (в). Si -тетраэдры красные, (Si,Al) – серые, Al – сиреневые, (Si,Al,Fe) – зеленые

блоки в структурах гюнтерблассита, умбрианита и хиллесхаймита показано на рис. 21а,б,в. По-видимому, именно оно приводит к более низкой симметрии у гюнтерблассита ($Pm2_1n$) по сравнению с умбрианитом и хиллесхаймитом (пр. гр. $Pmmn$). Катионы К, Са, Ва и Na занимают одну позицию в канале псевдокаркаса, статистически замещая друг друга (в отличие от умбрианита, где 4 позиции заняты преимущественно К и одна заполнена Na с примесью Са). Кроме того, в структуре хиллесхаймита, как и у гюнтерблассита, в каналах псевдокаркаса располагаются молекулы воды.

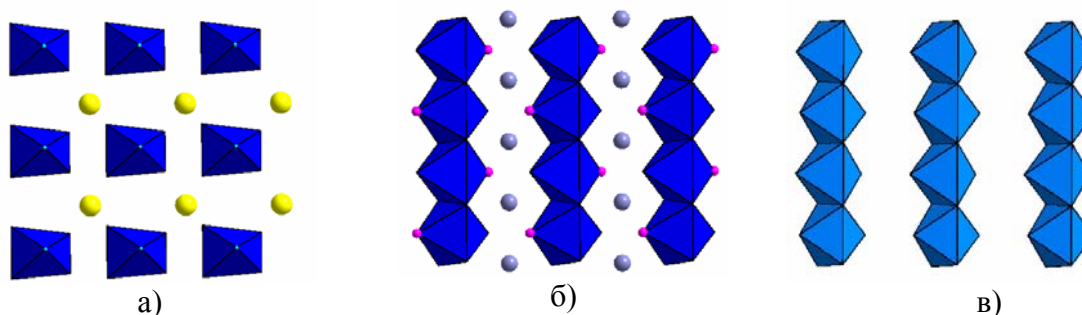


Рис. 21. Фрагмент между тройными блоками в гюнтерблассите (а) [семивершинники М-катионов синие, К - желтые шарики], умбрианите [октаэдры Са синие, Na – сиреневые шарики, F - розовые] (б) и хиллесхаймите [октаэдры Mg синие] (в)

Все члены группы гюнтерблассита принадлежат к одному генетическому типу – они обнаружены в высококалиевых щелочных вулканических породах, только умбрианит найден в «свежих» лавах, а два других ее представителя – в полостях гидротермально измененных пород. Можно с высокой долей вероятности предположить, что катион-дефицитные водные минералы гюнтерблассит и хиллесхаймит являются продуктами изменения минералов типа умбрианита (с преобладанием Fe и Mg в октаэдрических позициях и различающихся по Al-Si-упрядоченности) в процессе потери щелочных катионов, галогенов, и, возможно, части Са. Таким образом, гюнтерблассит и хиллесхаймит - генетические аналоги гидродельхайелита и находятся в таком же родстве с катион- и галоген-насыщенными умбрианитоподобными минералами, как гидродельхайелит с дельхайелитом.

В отличие от описанных выше слоистых силикатов щелочных и щелочноземельных элементов, структуры которых характеризуются наличием полостей или межслоевых фрагментов, вмещающих крупные катионы, к **чисто щелочноземельным силикатам** относится новый минерал **аклимаит** из скарнированных ксенолитов известняков горы Лакарги (Кабардино-Балкария), имеющий плотную структуру, в основе которой лежат слои из Са-полиэдров.

Аклимаит является представителем нового структурного типа (Zubkova et al., 2012). В основе его структуры (рис. 22а) лежат гофрированные слои из Са-полиэдров, построенные из колонок соединенных по ребрам октаэдров и семивершинников Са (рис. 22б). К слоям через общие ребра полиэдров присоединены семивершинники, центрированные катионами Са с

половиной заселенностью. Топологически схожие слои из октаэдров и семивершинников Ca можно видеть в структуре ксонотлита $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ (Hejny and Armbruster, 2001).

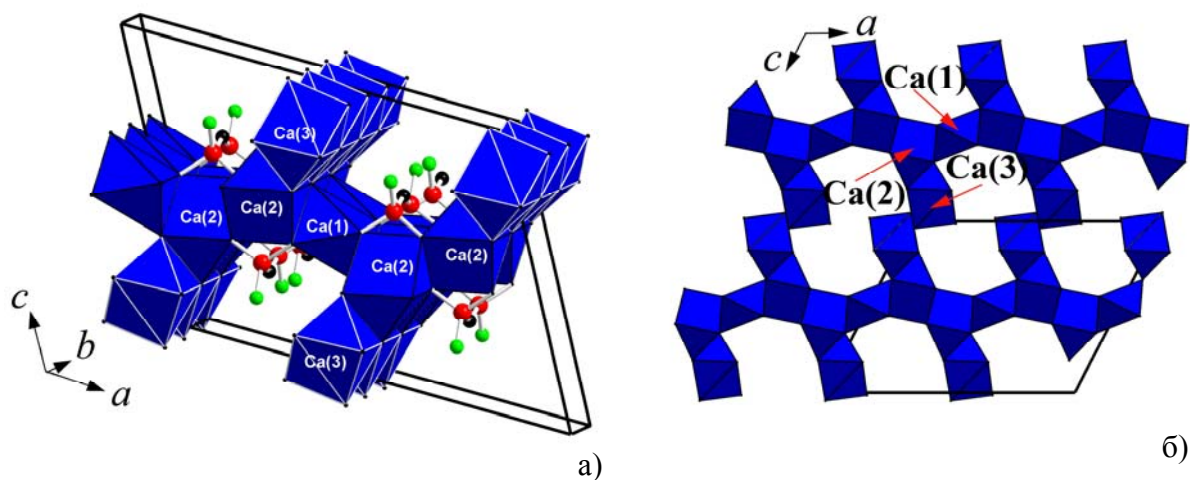


Рис. 22. Структура аклимаита (а) и слои из полиэдров Ca в ней (б). Атомы Si - красные шарики, O - черные, OH-группы - зеленые.

Семивершинники Ca(2) имеют общее ребро с Si-тетраэдрами, объединенными в диортогруппы $\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$. Такие группировки очень редки в минералах – ранее они были описаны только для суолунита $\text{Ca}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Ma et al., 1999), однако он имеет принципиально другую структуру.

Глава 3. Минералы с изолированными тетраэдрическими и треугольными оксокомплексами

Минералы, кристаллические структуры которых приведены в этой главе, разнообразны по своему химическому составу и структурным особенностям, однако все они принадлежат к соединениям с островными оксокомплексами, представленными тетраэдрическими и/или треугольными анионами. Краткая характеристика этих минералов дана в табл. 3.

Среди изученных автором **минералов с тетраэдрами AsO_4 и VO_4** одним из интереснейших является представитель нового структурного типа **пуцаровскит** из зоны окисления полиметаллического месторождения Кап-Гарон (Франция) (Sarp, Sanz-Gysler, 1997, Pushcharovsky et al., 2000). Основной элемент его структуры (рис. 23) - слои, образованные 18-ю искаженными бипирамидами Cu_6f_6 и пятивершинниками Cu_5f_5 (ф - лиганд (O, OH, H_2O)). К медным полиэдрам присоединяются Asf_4 -тетраэдры, формируя компактные гетерополиэдрические слои. Межслоевое пространство занято атомами K и молекулами воды. Слои также соединяются между собой водородными связями, в которые вовлечены молекулы воды из Cu_6f_6 - и Cu_5f_5 -полиэдров, OH-группы As_4O_4 тетраэдров и H_2O молекулы из межслоевого пространства (Zubkova et al., 2005).

Таблица 3. Основные структурные характеристики исследованных минералов с изолированными оксокомплексами.

Минерал	Формула	Симм. пр.гр.	Параметры ячейки			Z	R_{hkl} / число отражений / число уточняемых параметров
			a, Å b, Å c, Å	α , ° β , ° γ , °	V, Å ³		
Пушаровскит ^{**,***}	$K_{0.6}Cu_{18}[AsO_2(OH)_2]_4[AsO_3(OH)]_{10}[AsO_4](OH)_{9.6} \cdot 18.6(H_2O)$	трикл. <i>P-1</i>	13.6164(7) 15.6672(8) 19.1869(9)	106.933(2) 91.531(2) 98.401(2)	3863.3(3)	2	0.0540 / 8343 [$>2\sigma(I)$] / 720
Лонгбансхюттанит ^{*,**,***}	$Pb_2Mn_2Mg(AsO_4)_2(OH)_4 \cdot 6H_2O$	трикл. <i>P-1</i>	5.0528(10) 5.7671(6) 14.617(3)	85.656(14) 82.029(17) 88.728(13)	420.6(2)	1	0.2307 / 382 [$>2\sigma(I)$] / 46 <i>структурная модель</i>
Зденекит ^{**,***}	$NaPbCu_5(AsO_4)_4Cl \cdot 5H_2O$	мон. <i>P2₁/n</i>	10.023(7) 19.55(1) 10.023(6)	90.02(1)	1964(2)	4	0.0960 / 1356 [$>2\sigma(I)$] / 130
Манертит ^{**,***}	$(Na,Ca)Cu_3(AsO_4)_2Cl \cdot 5H_2O$	тетр. <i>I4/mmm</i>	10.037(1) 23.739(1)		2391.5(4)	8	0.0486 / 639 [$>2\sigma(I)$] / 70
Уайткесит ^{*,**}	$H_{16}Sb_6Fe^{3+}_{14}Fe^{2+}_5(AsO_4)_{18}O_{16} \cdot 120H_2O$	гекс. <i>P6₃/m</i>	16.0916(8) 21.7127(9)		4869.0(4)	1	0.0579 / 1738 [$>2\sigma(I)$] / 195
Бендадаит [*]	$Fe^{2+}(Fe^{3+},Al)(As,P)O_8(OH)_2 \cdot 4H_2O$	мон. <i>P2₁/c</i>	10.200(5) 9.718(1) 5.543(1)	94.05(1)	548.09(12)	2	0.0160 / 1545 [$>2\sigma(I)$] / 113
Арсенцумебит	$Pb_2Cu[(As,S)O_4][(S,As)O_4](OH)$	мон. <i>P2₁/m</i>	7.804(8) 5.890(6) 8.964(8)	112.29(6)	381.2(6)	2	0.0540 / 898 [$>2\sigma(I)$]

Цинколивенил*	$\text{CuZn(AsO}_4\text{)(OH)}$	ромб. <i>Pnmm</i>	8.5839(15) 8.5290(13) 5.9696(9)		437.05(12)	4	0.0347 / 664 [$l > 2\sigma(l)$] / 48
Псевдолионит*	$(\text{Cu,Zn})_3[\text{VO}_4]_2$	мон. <i>P2₁/c</i>	6.2695(4) 8.0195(3) 6.3620(3)	111.96(1)	296.66(3)	2	0.0444 / 707 [$l > 2\sigma(l)$] / 61
Ярошевскит*,**	$\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$	трикл. <i>P-1</i>	6.4344(11) 8.3232(13) 9.1726(16)	105.338(14) 96.113(14) 107.642(15)	442.05(13)	1	0.0737 / 2026 [$l > 2\sigma(l)$] / 154
Тиллманнит*,**,***	$\text{Ag}_3\text{Hg(V,As)O}_4$	тетр. <i>I-4</i>	7.727(7) 4.648(5)		277.5(5)	2	0.0370 / 350 [$l > 2\sigma(l)$] / 54
Никельгексагидрит	$(\text{Ni,Fe}^{2+})\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	мон. <i>C2/c</i>	9.899(3) 7.2329(12) 24.164(5)	98.48(2)	1711.2(6)	8	0.0435 / 2887 [$l > 2\sigma(l)$] / 162
Стурманит	$\text{Ca}_6[\text{Fe}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]_2(\text{SO}_4)_{2.7}$ [B(OH) ₃] _{0.3} [B(OH) ₄] (OH) ₁₂ ·24H ₂ O	тригон. <i>P31c</i>	11.188(9) 21.91(7)		2375.1(5)	2	0.0790 / 977 [$l > 2\sigma(l)$] / 201
Крашенинниковит*,**	$(\text{K,Na})\text{Na}_2\text{CaMg}(\text{SO}_4)_3\text{F}$	гекс. <i>P6₃/mcm</i>	16.6682(2) 6.9007(1)		1660.36(4)	6	$R_p / R_{wp} / R_B / R_F$ 0.0363 / 0.0485 / 0.0427 / 0.0537
Кобяшевит*	$\text{Cu}_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	трикл. <i>P-1</i>	6.0731(6) 11.0597(13) 5.5094(6)	102.883(9) 92.348(8) 92.597(9)	359.87(7)	1	0.0398 / 1218 [$l > 2\sigma(l)$] / 144
Холтит I	$(\text{Al,Ta},\square)(\text{Al},\square)_6(\text{Si,Sb,As})_3\text{O}_{13.5}$ (O,OH)(BO ₃)	ромб. <i>Pnma</i>	4.695(1) 11.906(3) 20.38(3)		1139.2(17)	4	0.0458 / 939 [$l > 2\sigma(l)$] / 169

Холтит II	$(\text{Ta,Al},\square)(\text{Al,Sb})_2\text{Al}_2(\text{Al},\square)_2(\text{Si,Sb,As})_2$ $(\text{Sb},\square)\text{O}_{9.30}(\text{O,OH})_{4.56}(\text{BO}_3)$	ромб. <i>Pnma</i>	4.6893(1) 11.881(1) 20.394(1)		1136.3(1)	4	$R_p / R_{wp} / R_B / R_F$ 0.0293 / 0.0374 / 0.0210 / 0.0188
P-обогащенный элленбергерит	$(\text{Mg,Ti},\square)_2(\text{Mg,Al},\square)_{12}[\text{SiO}_3(\text{O,OH})]_6$ $[(\text{P,Si},\square)\text{O}_3\text{OH}]_2(\text{OH})_6$	гекс. <i>P6₃mc</i>	12.476(9) 4.9766(6)		670.8(7)	1	0.0248 / 376 [$l > 2\sigma(l)$] / 70
Иимориит-(Y)	$(\text{Y,Ln})_2[\text{SiO}_4]_3(\text{CO}_3)$	трикл. <i>P-1</i>	6.574(2) 6.649(2) 6.465(3)	116.38(3) 92.58(3) 92.35(2)	250.87(2)	2	0.0250 / 1031 [$F > 3\sigma(F)$] / 99
Лекокит-(Y)*	$\text{Na}_3(\text{Y,Ln})(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	гекс. <i>P6₃</i>	11.316(4) 5.931(2)		657.7(4)	2	$R_p / R_{wp} / R_B / R_F$ 0.0468 / 0.0657 / 0.0343 / 0.0356
Натрит	Na_2CO_3	мон. <i>C2/m</i>	8.905(4) 5.237(3) 6.045(2)	101.32(3)	276.4(2)	4	модель I (модель II) 0.0360 (0.0291) / 620 [$l > 2\sigma(l)$]
Подлесноит*,**	$\text{BaCa}_2(\text{CO}_3)_2\text{F}_2$	ромб. <i>Cmcm</i>	12.501(8) 5.846(3) 9.443(5)		690.1(7)	4	0.0278 / 561 [$l > 2\sigma(l)$] / 38
Нивеоланит*,**,***	$\text{NaBe}(\text{CO}_3)(\text{OH}) \cdot 1-2\text{H}_2\text{O}$	тетр. <i>P4/mcc</i>	13.1304(19) 5.4189(11)		934.3(3)	8	0.0358 / 411 [$l > 2\sigma(l)$] / 55

* новый минерал;

** новый структурный тип;

*** экспериментальные данные получены с использованием синхротронного излучения.

Комплексные слои, образованные Cu-полиэдрами и As-тетраэдрами, присутствуют также в структурах джеминита $\text{CuAsO}_3(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Cooper and Hawthorne, 1995; Пренсипе и др., 1996), ивонита $\text{Cu}(\text{AsO}_3\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sarp and Cerny, 1998), линдакерита $(\text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni})\text{Cu}_4(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [соседние слои соединяются между собой полиэдром M-катиона, где $M = \text{Cu}$ или статистически замещающими друг друга катионами Cu, Co, Ni (Hybler et al., 2003)] и байлдонита $\text{Pb}(\text{Cu}, \text{Zn})_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$ (Ghose and Wan, 1979). Кроме того, смешанные слои, сформированные Cu- и Cu, Mg-полиэдрами и тетраэдрами As были выявлены в структуре недавно исследованного гуанакоита $\text{Cu}_2\text{Mg}_2(\text{Mg}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{AsO}_4)_2$ (Witzke et al., 2006).

Схожие с гетерополиэдрическими слоями в джемините, ивоните и линдакерите блоки, сформированные из октаэдров Mn и As-тетраэдров, найдены в новом минерале **лонгансхюттаните** из Лонгбана (рис. 24) (Chukanov et al., 2011). Катионы Pb располагаются между тетраэдрами AsO_4 , а в межслоевом пространстве находятся изолированные октаэдры $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$, соединенные между собой и с O-атомами, находящимися в вершинах As-тетраэдров, системой водородных связей. Топологически близкие гетерополиэдрические блоки описаны в минералах и синтетических соединениях со структурными типами цумкорита (Tillmanns and Gebert, 1973; Effenberger et al., 2000; Mihajlović and Effenberger, 2004) и натрохальцита (Giester and Zemann, 1987; Krickl and Wildner, 2007).

Гетерополиэдрические слои с принципиально другой топологией, образованные полиэдрами Cu и тетраэдрами As, лежат в основе структур представителей группы лавендулана и структурно близких к ним соединений, также рассмотренных в работе. Для двух минералов – **зденокита** и **манертита** (образцы из месторождения Кап-Гарон, Франция) – приведены новые структурные данные. В основе структур зденокита (первого структурно изученного представителя группы лавендулана) (Зубкова и др., 2003) и манертита (Pushcharovsky et al., 2004) лежат слои, в которых выделяются кластеры (рис. 25а,б) из четырех связанных по ребрам $\text{Cu}\varphi_5$ -пятивершинников ($\varphi = \text{O}, \text{Cl}, \text{H}_2\text{O}$) (искаженных

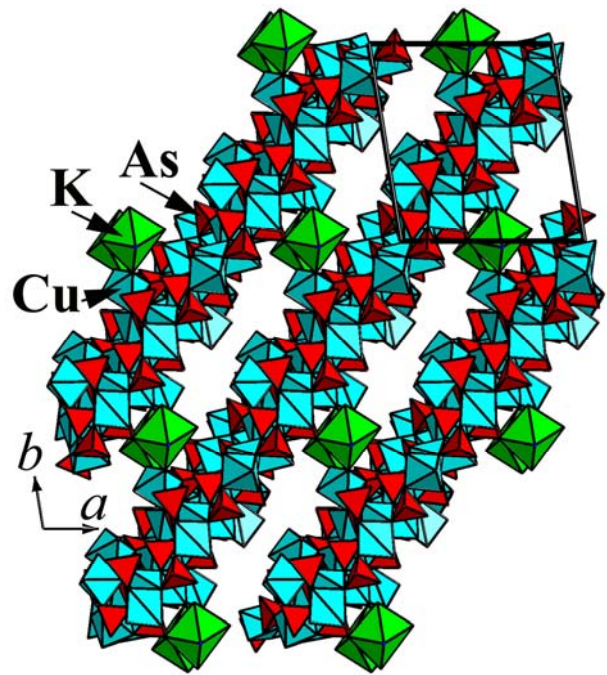


Рис. 23. Структура пушаровскита.

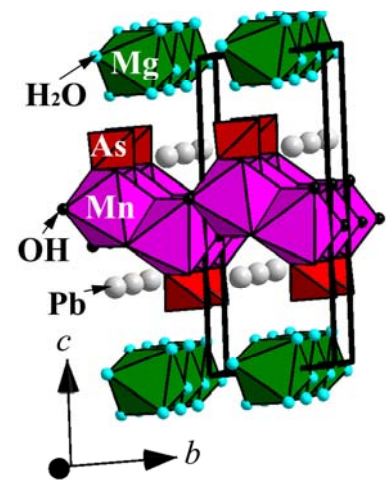


Рис. 24. Структурная модель лонгансхюттанита.

тетрагональных пирамид), имеющих общую вершину, занятую атомом Cl. К каждой подобной группировке присоединяются AsO_4 -тетраэдры: по четыре сверху и снизу. Одной из вершин каждый As-тетраэдр связан с пятым, не участвующим в кластерах полиэдром $Cu\phi_5$.

Каждый слой в структуре зденекита может быть описан в рамках тетрагональной симметрии, и такая же симметрия слоев выявлена в структурах лавендулана и самплеита (Giester et al., 2007). Во всех трех этих минералах соседние полиэдрические слои сдвигаются при повороте вокруг оси 2_1 друг относительно друга, что приводит к понижению общей симметрии зденекита, лавендулана и самплеита до моноклинной. В

структуре тетрагонального манертита гетерополиэдрические слои связаны между собой в каркас. В межслоевом пространстве у зденекита располагаются атомы Na и Pb. В пустотах каркаса манертита расположены катионы (Na,Ca) и дополнительные атомы Cu (позиции с частичной заселенностью). На рис. 26а,б показан общий вид кристаллических структур зденекита и манертита.

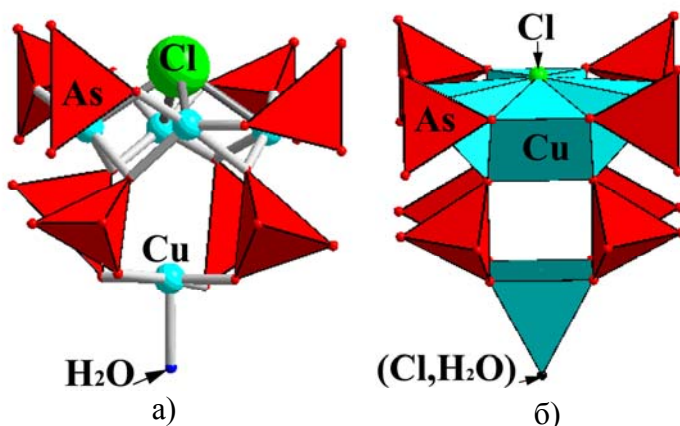


Рис. 25. Гетерополиэдрические кластеры в структурах зденекита (а) и манертита (б).

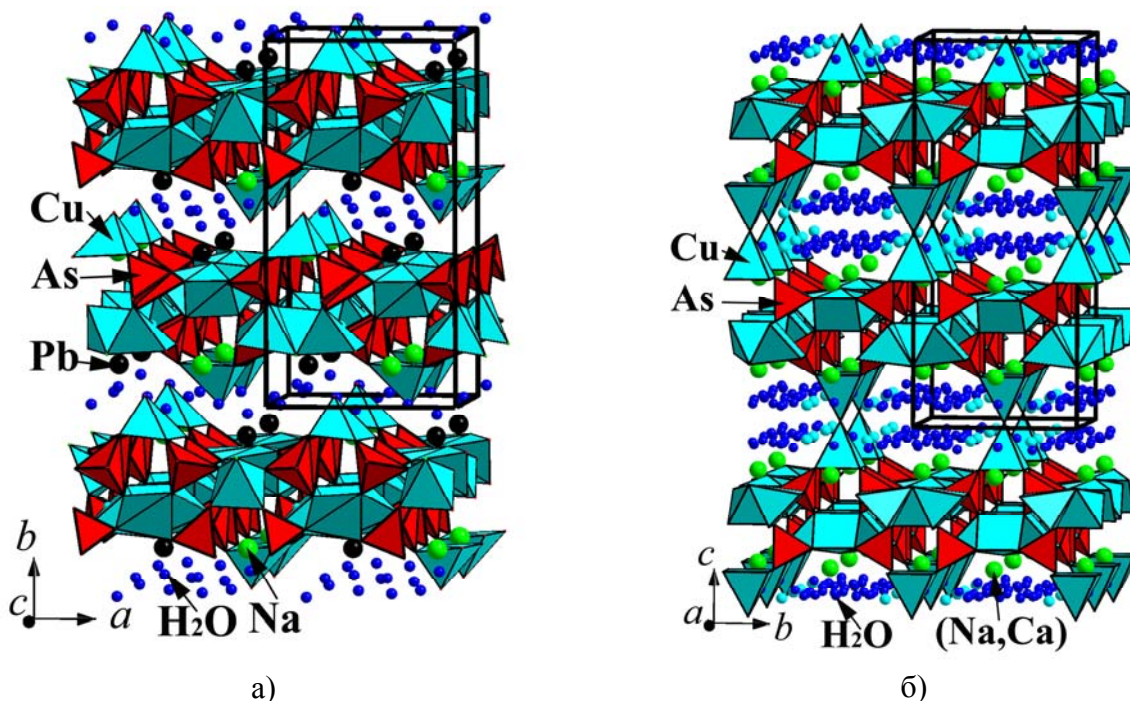


Рис. 26. Структуры зденекита (а) и манертита (б).

Представителями группы лавендулана также являются самплеит $NaCaCu_5(PO_4)_4Cl \cdot 5H_2O$ и его незаванная полиморфная модификация (Giester et al., 2007). Химически и структурно к ним близки манертит $(Na,Ca)Cu_3(AsO_4)_2Cl \cdot 5H_2O$, эндиробертсит

(Cd,Ca,Mn)KCu₅(AsO₄)₄[As(OH)₂O₂](H₂O)₂, его Ca-аналоги кальциоэндиробертсит-1М (Cooper et al., 1999; Cooper and Hawthorne, 2000) и кальциоэндиробертсит-2О (Sarp and Cerny, 2004), рихельсдорфит Ca₂Cu₅Sb[Cl(OH)₆(AsO₄)₄]·6H₂O (Süsse and Tillmann, 1987), а также блисдейлит (Ca,Fe³⁺)₂Cu₅(Bi,Cu)(PO₄)₄(H₂O,OH,Cl)₁₃ (Birch et al., 1999). Кроме того, к группе лавендулана предположительно относятся леманскиит NaCaCu₅(AsO₄)₄Cl·5H₂O (Ondrus et al., 2006) и шубниковит Ca₂Cu₈(AsO₄)₆Cl(OH)·7H₂O (Нефедов, 1953). Среди синтетических соединений к ним структурно близки BaCu₄(VO)(PO₄)₄ (Meyer and Müller-Buschbaum, 1997) и Na₅ACu₄(AsO₄)₄Cl₂ (A = Rb, Cs) (Hwu et al., 2002).

Все описанные выше структуры подробно рассмотрены в работе и характеризуются наличием гетерополиэдрических слоев, в которых в качестве основной строительной единицы выделяются кластеры из медных полиэдров и присоединенные к ним тетраэдры, центрированные As, P, V. Различные способы соединения подобных слоев между собой приводят к возникновению структур с разной симметрией и метриками решетки.

Изолированные друг от друга кластеры, состоящие из полиэдров Fe (катионы Fe центрируют тригональные призмы и октаэдры), тетраэдров AsO₄ и пятивершинников, центрированных катионами Sb³⁺, лежат в основе уникальной кристаллической структуры нового минерала **уайткепсита** (рис. 27а). Катионы Sb³⁺ располагаются на уровне центрального полиэдра кластера. Между соседними кластерами находятся только молекулы воды (рис. 27б), и вся структура, таким образом, «держится» только на системе водородных связей (Зубкова и др., 2011). Именно эта кристаллохимическая особенность минерала (образование компактных кластеров, связанных между собой только системой водородных связей) обуславливает его неустойчивость под электронным зондом и рентгеновским пучком.

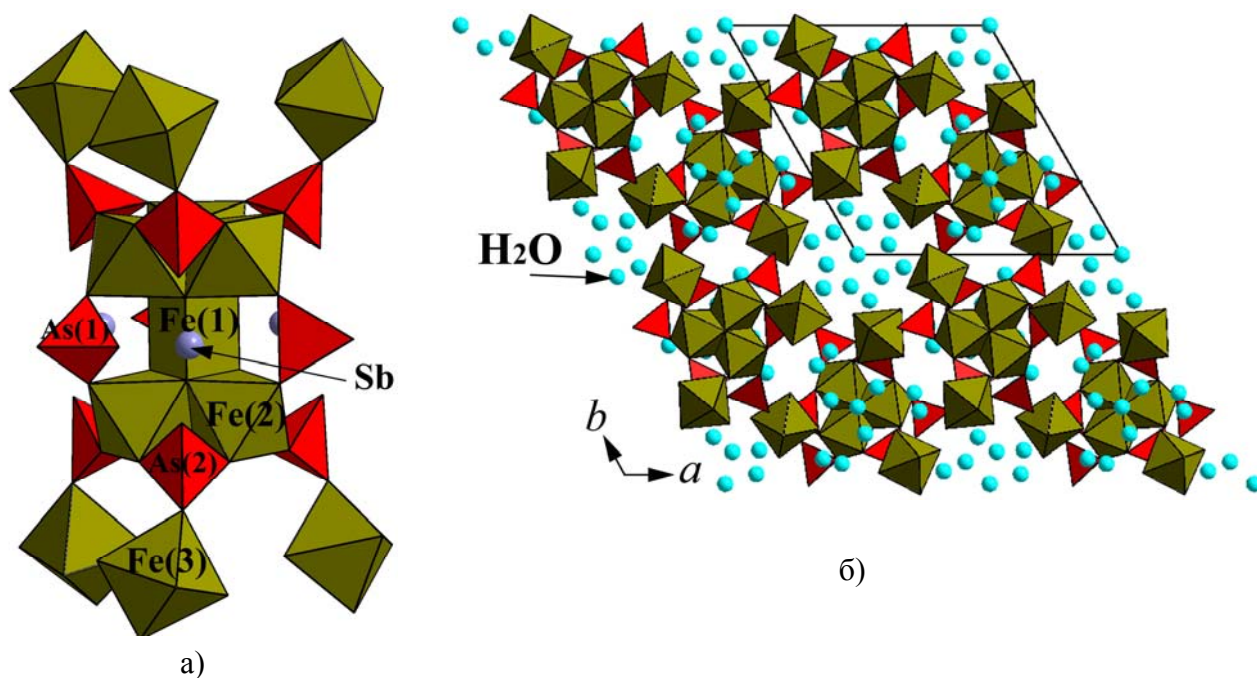


Рис. 27. Гетерополиэдрический кластер в структуре уайткепсита (а) и общий вид структуры этого минерала в проекции *ab* (б).

Гетерополиэдрические слои, в формировании которых принимают участие изолированные тетраэдры, центрированные As или P, являются отличительной чертой кристаллических структур представителей группы артурита с общей формулой $X^{2+}Y^{3+}_2(ZO_4)_2(OH)_2 \cdot 4H_2O$, где $X = Fe, Mn, Cu, Zn$ и вакансия, $Y = Fe, Al$, и, возможно, Mn , а $Z = P, As$ и небольшое количество S (Fleischer and Mandarino, 1995). В эту группу добавлен новый представитель – **бендадаит**, в структуре которого (рис. 28) гетерополиэдрические слои, сформированы из центрального слоя (Fe^{3+}, Al) -октаэдров, к которому сверху и снизу присоединяются тетраэдры (As, P) . Между собой слои соединяются через изолированные октаэдры Fe^{2+} и систему водородных связей (Kolitsch et al., 2010).

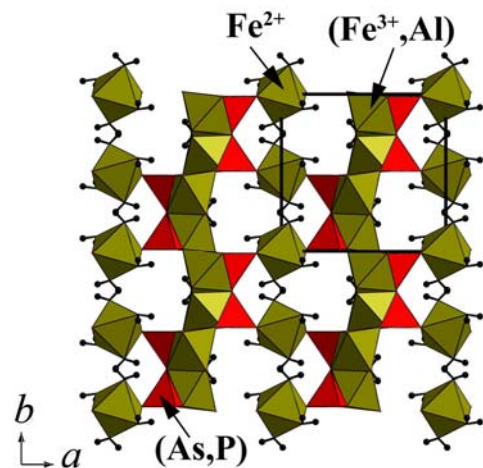


Рис. 28. Структура бендадаита. Черные шарики - атомы H.

На примере **арсенцумебита** из зоны окисления Березовского золоторудного месторождения (Zubkova et al., 2002) рассмотрены структурные особенности минералов группы бракебушита с общей формулой $Pb_2Me(XO_4)(YO_4)(Z)$, где $Me = Cu^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}$; $X = S, Cr, V, As$; $Y = P, As, V, S$; $Z = OH, H_2O$ (Fanfani and Zanazzi, 1967). По классификации Eby et al. (1993), арсенцумебит - представитель группы Cu-содержащих оксосолей, основным элементом структуры которых являются бесконечные цепочки полиэдров катионов с высокими силовыми характеристиками. В структуре арсенцумебита (рис. 29) цепочки состоят из колонок соединенных по ребрам Cu-полиэдров с необычной координацией [2+4] (подобные уплощенные Cu-октаэдры выявлены в фольбортите $Cu_3(OH)_2V_2O_7 \cdot 2H_2O$ (Basso et al., 1988), демесмэкерите $Pb_2Cu_5(SeO_3)_6(UO_2)_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ (Ginderow and Cesbron, 1983), кампильяите

$Cu_4Mn(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$ (Sabelli, 1982), паратакамите $Cu_2Cl(OH)_3$ (Fleet, 1975), вергасоваите $Cu_3O[(Mo,S)O_4SO_4]$ (Berlepsch et al., 1999), а также в ряде синтетических соединений металлоорганических комплексов), к которым присоединены (S, As) - и (As, S) -тетраэдры. Между цепочками локализованы атомы Pb.

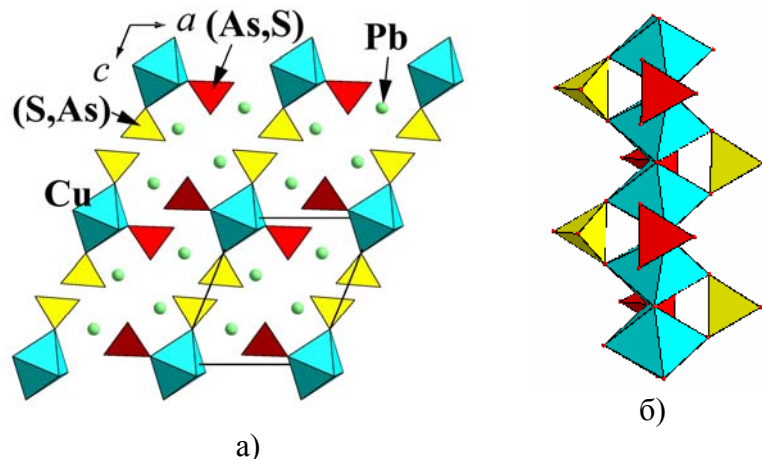


Рис. 29. Структура арсенцумебита (а) и гетерополиэдрическая цепочка в ней (б).

Гетерополиэдрические цепочки в структурах представителей группы бракебушита схожи с цепочками, выявленными в линарите $CuPb[SO_4](OH)_2$, шмайдерите $Pb_2Cu_2(OH)_4(Se^{4+}O_3)(Se^{6+}O_4)$ (Effenberger, 1987) и его аналоге мунакатаите

$Pb_2Cu_2(Se^{4+}O_3)(SO_4)(OH)_4$, (Matsubara et al., 2008). Для минералов группы бракебушита проведен сравнительный кристаллохимический анализ с членами групп цумкорита, деклуазита и аделита.

Схожие гетерополиэдрические цепочки из шестивершинников и тетраэдров можно выделить в минералах группы адамина с общей формулой $M^{2+}_2XO_4OH$ ($M = Cu, Zn, Mn$; $X = P, As$), структурно близких андалузиту Al_2SiO_5 . Однако в этих соединениях к цепочкам присоединяются еще и пятивершинники M -катионов.

В группу адамина добавлен **цинколивинит**, катионно-упорядоченный аналог олинвита и адамина, из месторождения Лаврион (Чуканов и др., 2007). Основу его структуры (рис. 30) составляет каркас из октаэдров $CuO_4(OH)_2$, тригональных бипирамид $ZnO_4(OH)$ и тетраэдров AsO_4 . Атомы Cu образуют искаженные эффектом Яна-Теллера шестивершинники [4+2], типичные для Cu^{2+} (Зубкова и др., 2007).

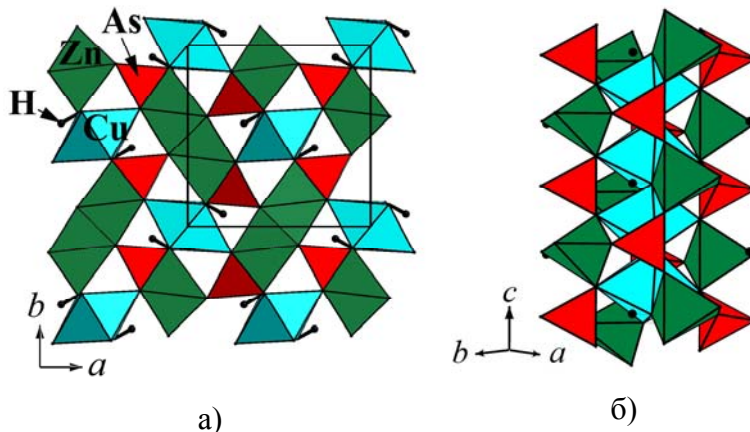


Рис. 30. Структура цинколивинита (а) и гетерополиэдрическая цепочка с присоединенными Zn-пятивершинниками в ней (б).

Гетерополиэдрический каркас из шестивершинников Cu и VO_4 -тетраэдров зафиксирован в новом минерале **псевдолионсите** (Zelenski et al., 2011), продукте fumarольной деятельности вулкана Толбачик (Камчатка), структурном аналоге синтетического $Cu_3(VO_4)_2$ (Shannon and Calvo, 1972). Он является диморфом макбёрнейита, а от других природных безводных ванадатов меди (блоссита $Cu_2V_2O_7$, цизита $Cu_2V_2O_7$, стойберита $Cu_5(VO_4)_2O_2$, фингерита, $Cu_{11}(VO_4)_6O_2$), имеющих такое же происхождение, отличается по стехиометрии и структуре. В структуре псевдолионсита (рис. 31) катионы (Cu,Zn) заполняют октаэдры, характеризующиеся типичным искажением, связанным с Ян-Теллеровским эффектом, которое и приводит к понижению симметрии псевдолионсита и его синтетического аналога до моноклинной по сравнению с другими искусственными ванадатами с общей формулой $M_3(VO_4)_2$ ($M = Mg, Ni, Co, Zn$), где M -октаэдры практически не искажены, а симметрия этих соединений ромбическая (пр. гр. *Stce*). Из октаэдров (Cu,Zn) двух типов формируются зигзагообразные слои, которые между собой сочленяются через VO_4 -тетраэдры.

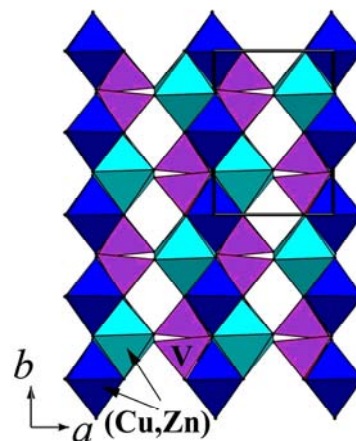


Рис. 31. Структура псевдолионсита.

Каркас из полиэдров Cu и тетраэдров VO_4 является основной структурной единицей в новом хлороксиванадате Cu **ярошевските**, также являющимся продуктом фумарольной деятельности вулкана Толбачик. В основе структуры ярошевскита лежат зигзагообразные цепочки реберно-соединенных квадратов CuO_4 . Между собой соседние цепочки связаны тройками квадратов, также центрированных атомами Cu. Таким образом, формируются гофрированные слои, параллельные плоскости ac (рис. 32а). Между собой они связаны парами соединенных по ребру пятивершинников CuO_4Cl , присоединяющихся через общую вершину к квадратам CuO_4 (рис. 32б), и тетраэдрами VO_4 (рис. 32в).

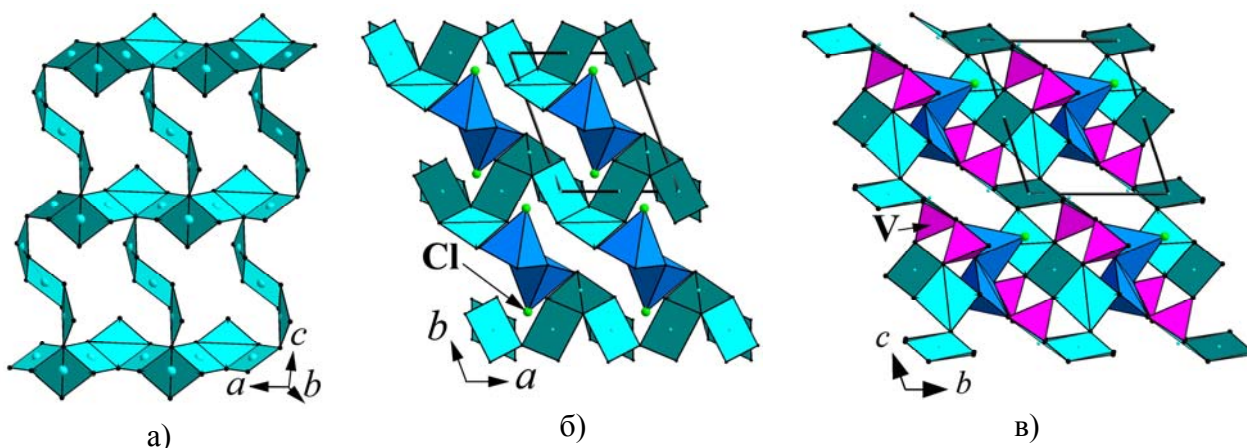


Рис. 32. Структура ярошевскита: гофрированные слои из Cu-квадратов (а), соединяющие их пятивершинники Cu (б) и общий вид в проекции ab (в).

Ярошевскит является представителем обширной группы природных и синтетических соединений с «дополнительными» анионами. Вокруг такого аниона (в нашем случае O^{2-}) образуется правильный оксоцентрированный тетраэдр OCu_4 (Филатов и др., 1992, Кривовичев и Филатов, 2001, Krivovichev, 2008; 2009). Эти тетраэдры связаны между собой по вершинам и образуют пироксеноподобные цепочки, вытянутые вдоль оси a .

Тетраэдры, заполненные статистически замещающими друг друга атомами As и V, выявлены в структуре открытого в

зоне окисления

месторождения

(Франция)

тиллманнита (Sarp et al., 2003, Zubkova et al., 2005).

Оригинальность структуры этого минерала (рис. 33а) связана с

присутствием тетраэдрических кластеров Ag_3Hg с

разупорядоченным распределением атомов Ag и Hg в единой позиции (рис. 33б) и изолированных тетраэдров $(V,As)O_4$.

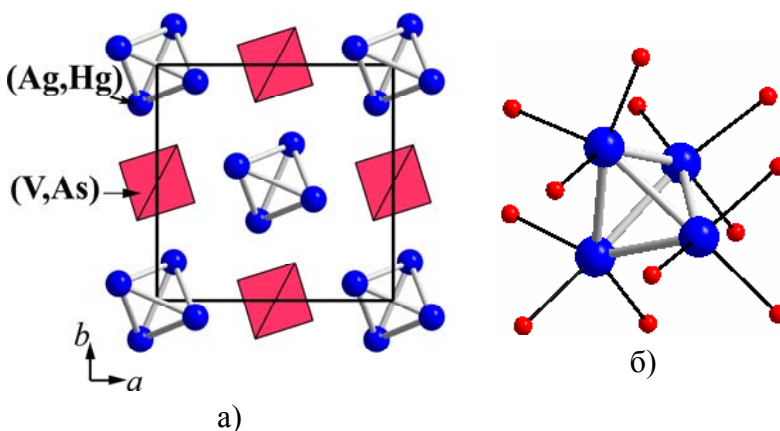


Рис. 33. Структура тиллманнита (а) и кластер Ag_3Hg (б).

Тетраэдрические кластеры $(Ag_3Hg)^{3+}$ со связями «металл-металл», обнаруженные в структуре тиллманнита, встречены впервые, хотя для катионов ртути низковалентное состояние достаточно распространено (Первухина и др., 1999). Вскоре после решения структуры тиллманнита были синтезированы соединения, также содержащие тетраэдрические кластеры $(Ag_3Hg)^{3+}$ и $(Ag_2Hg_2)^{4+}$: $(Ag_3Hg)VO_4$, $(Ag_2Hg_2)_3(VO_4)_4$ и $(Ag_2Hg_2)_2(HgO_2)(AsO_4)_2$ (Weil et al., 2005). Как и у тиллманнита, геометрия металлических кластеров $(Ag_3Hg)^{3+}$ и $(Ag_2Hg_2)^{4+}$ очень близка к идеальному тетраэдру с симметрией T_d .

Из **минералов с тетраэдрами SO_4 и BO_4** сначала рассмотрен член группы гексагидрита – **никельгексагидрит** из выветрелого метеорита Дронино. В его структуре (рис. 34) выделяются своеобразные «слои» из изолированных тетраэдров S, располагающиеся между «слоями» из изолированных октаэдров, центрированных атомами (Ni,Fe). Между собой полиэдры Ni и S связаны водородными связями (Зубкова и др., 2008). Согласно классификации сульфатов (Pushcharovsky et al., 1998), никельгексагидрит относится к подразделению II (изолированные SO_4 -тетраэдры и одиночные M-полиэдры). Эта группа включает ~26% сульфатных минералов.

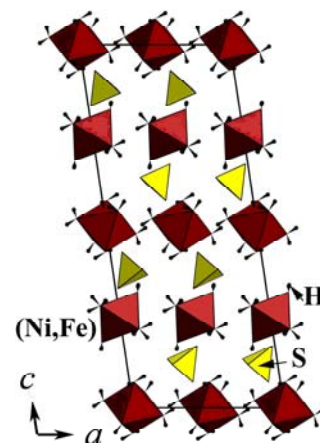


Рис. 34. Структура никельгексагидрита.

Изолированные тетраэдры SO_4 и колонки из изолированных Fe-октаэдров зафиксированы в структуре **стурманита**, представителя группы этtringита, первого борсодержащего минерала этой группы, структура которого определена (Pushcharovsky et al., 2004). Как и в случае этtringита, отличительной чертой кристаллической структуры стурманита (рис. 35) являются два структурных блока, вытянутые вдоль $[001]$. В первом выделяются колонки из октаэдров $Fe(OH)_6$ и Ca-восьмигранников. Октаэдры Fe имеют общие ребра с Ca-полиэдрами, образующими тройки и соединяющими между собой изолированные Fe-октаэдры. Второй блок состоит из SO_4 -тетраэдров, частично замещенных треугольниками $B(OH)_3$, и тетраэдров $B(OH)_4$. В этом блоке выявлены структурные отличия стурманита от этtringита, заключающиеся в двух возможных ориентациях тетраэдра $S(2)O_4$, появлением $B(OH)_3$ -треугольника, частично (на 30%) замещающего тетраэдр $S(1)O_4$, а также в появлении тетраэдра $B(OH)_4$ в позиции (также с двумя возможными ориентациями), которую в этtringите занимала молекула воды. Оба структурных блока связаны между собой сложной системой водородных связей.

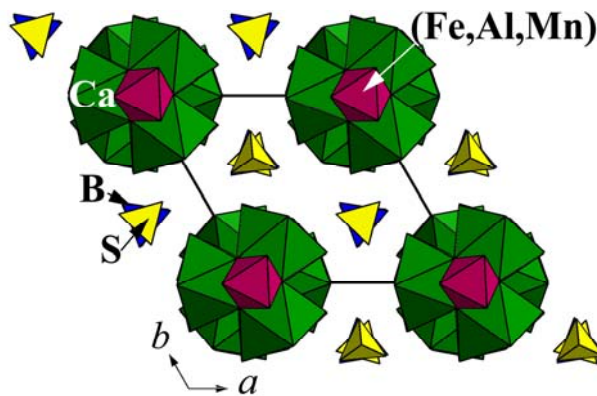


Рис. 35. Структура стурманита.

Изолированные тетраэдры SO_4 и колонки из Mg-октаэдров присутствуют в структуре нового минерала **крашенинниковита** $(K,Na)Na_2CaMg(SO_4)_3F$ из продуктов фумарольной деятельности вулкана Толбачик. Структура крашенинниковита (рис. 36) уникальна (Pekov et al., 2012). Одной из ее отличительных черт является упорядочение катионов Mg, Ca, Na и K по пяти позициям, характеризующимся различными координационными числами, геометрией полиэдров и межзатомными расстояниями

в них. В основе структуры крашенинниковита лежит гетерополиэдрический псевдокаркас, построенный из Ca-октаэдров, Mg-октаэдров и тетраэдров SO_4 . Одновалентные катионы K и Na локализованы в каналах псевдокаркаса. Интересно структурное соотношение крашенинниковита с представителями надгруппы апатита $M_5(TO_4)_3X$, где видообразующими элементами являются $M = Ca^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}, Na^+, REE^{3+}, Bi^{3+}; T = P^{5+}, As^{5+}, V^{5+}, Si^{4+}, S^{6+}, B^{3+}; X = F^-, (OH)^-, Cl^-$ (Pasero et al. 2010). Крашенинниковит и эти минералы характеризуются одинаковой стехиометрией и сингонией, кратными параметрами элементарной ячейки. Однако сравнение структур апатита и крашенинниковита показало, что топологическое родство между ними очень слабое, а близость геометрических характеристик объясняется схожим расположением позиций самых крупных катионов [K и (K,Na)] в крашенинниковите и дополнительных анионов X в апатитоподобных соединениях. Сильно отличаются они и по порошковым рентгенограммам.

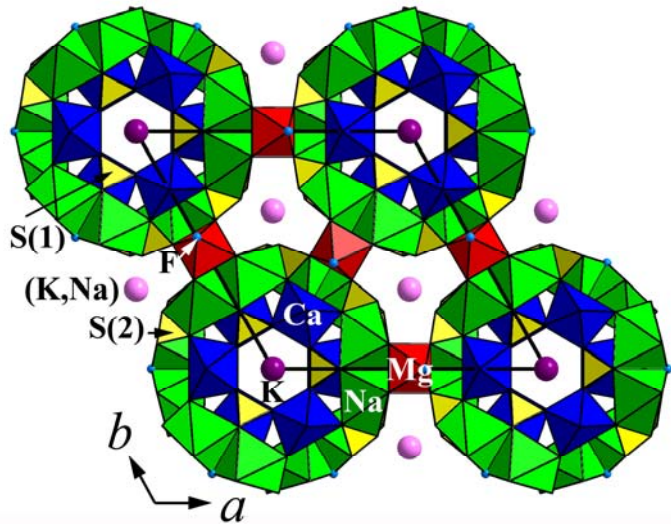


Рис. 36. Структура крашенинниковита.

Характерной чертой кристаллических структур большой группы природных и синтетических сульфатов является присутствие гофрированных слоев из реберно-соединенных октаэдров, заселенных Cu и присоединенных к ним изолированных тетраэдров SO_4 . К ним принадлежит и новый минерал **кобьяшевит** $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$ из Вишневых гор (Ю. Урал). В основе его структуры (рис. 37) лежат гофрированные слои $[Cu_4(SO_4)_2(OH)_6]$, построенные из соединенных по ребрам октаэдров Cu и присоединенных к ним тетраэдров SO_4 . Между собой соседние слои связаны изолированными октаэдрами $[CuO_2(H_2O)_4]$, характеризующиеся очень сильным Ян-Теллеровским искажением. Таким образом, межслоевое содержимое в структуре кобьяшевита

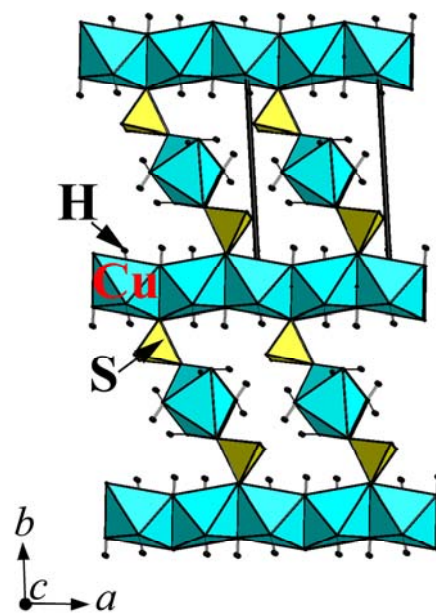


Рис. 37. Структура кобьяшевита.

может быть представлено как $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4$. В работе рассмотрено большое количество природных сульфатов, имеющих структурное родство с кобальшевитом. Для всех них справедлива общая формула слоя (Hawthorne and Groat, 1985): $[\text{M}_4\text{X}_n\varphi_{8-n}]$, где M – октаэдрически координированные катионы, X – комплексный анион, φ – простой анион O, OH или H_2O .

В разделе **Минералы с тетраэдрическими и треугольными оксокомплексами** рассмотрены две разновидности холтита (группа дюмортьерита; образцы из гранитных пегматитов Вороньих тундр), различающиеся содержанием Si и Sb (Волошин и др., 1987): **холтит I** с низким содержанием Sb и высокосурьмянистый **холтит II**. Главное отличие двух форм холтита определяется отношением Si:(Sb+As), составляющим 7:3 в холтите II и 8.5:1.5 в холтите I.

Основу структур минералов группы дюмортьерита составляет каркас из Al-октаэдров, в котором выделяется два типа колонок: в одной октаэдры связаны по граням, а в другой – по ребрам. В узких каналах тригонального сечения располагаются треугольные анионы BO_3 . Наполнение широких каналов гексагонального сечения может быть различным: в дюмортьерите здесь расположены Al-октаэдры, заселенные ~ на 75% и связанные с каркасом тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$ (Moore and Araki, 1978); в магнезидюмортьерите эти полиэдры заполнены Mg и Ti (~ на 69%) (Ferraris et al., 1995). В холтитах (Казанцев и др., 2006, Зубкова и др., 2006) неизменными остаются каркас из Al-октаэдров (за исключением замещения части Al на Sb в одной из позиций в холтите II) и заполнение каналов треугольного сечения. В широких каналах гексагонального сечения в холтите I расположены колонки из (Al,Ta, \square)-октаэдров, соединяющихся через общие грани и связанные с каркасом SiO_4 -тетраэдрами. Обе позиции Si расщеплены, и в дополнительных позициях находятся статистически замещающие друг друга катионы Sb^{3+} и As^{3+} (рис. 38).

Отличия холтита II от других минералов группы дюмортьерита заключаются в строении и составе колонок из октаэдров и связанных с ними SiO_4 -тетраэдров, а также в количестве пирамидальных групп SbO_3 , локализованных в широких туннелях (рис. 39а,б). Октаэдрические колонки в широком канале заполнены (Ta,Al, \square). Одна из позиций Si вакантна, присутствует лишь Sb в дополнительной позиции, а вторая Si-позиция, как и в холтите I расщепляется, и атомы Sb совместно с As занимают дополнительную позицию. Соотношение катионов в этой позиции в холтите I и II различно. На рис. 39в,г представлена находящаяся в центре канала шестиугольного сечения колонка из Al-октаэдров и связанных с ней SiO_4 -тетраэдров в дюмортьерите и фрагмент этой колонки в структуре холтита II.

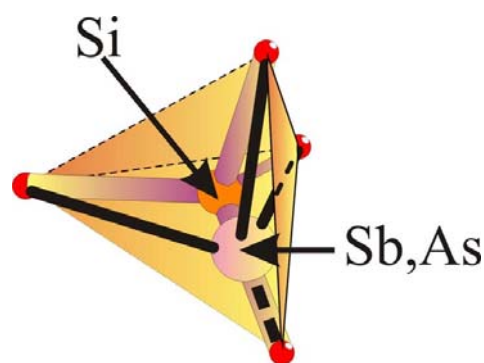


Рис. 38. Si и Sb,As в холтите I.

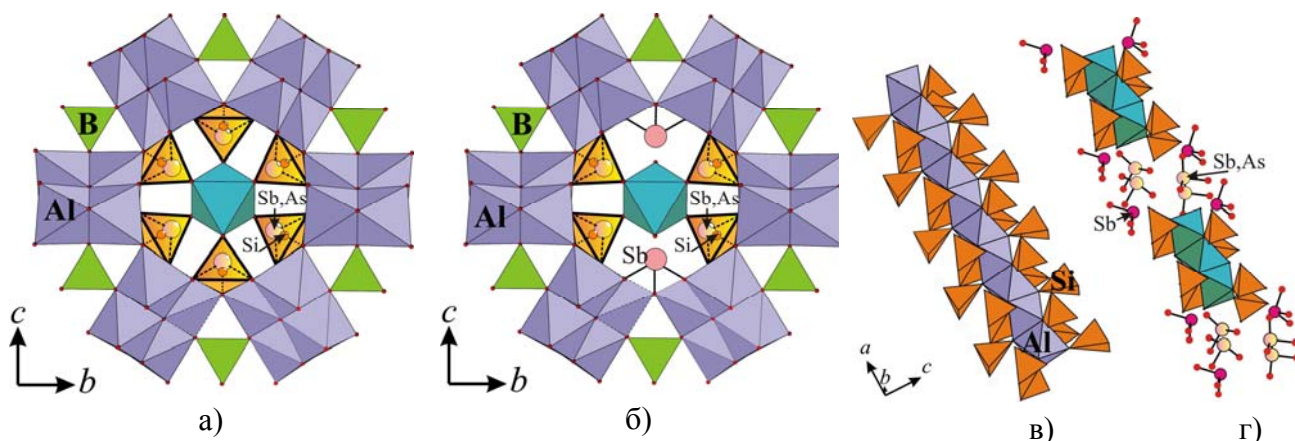


Рис. 39. Фрагменты структур холцита I (а) и холцита II (б) и наполнение канала шестиугольного сечения в дюмортьерите (в) и холците II (г). (Ta,Al)/(Al,Ta)-октаэдры показаны синим цветом.

Структурные фрагменты дюмортьеритового типа в последние годы выявлены у большого ряда минералов и синтетических соединений с различным составом и симметрией. Общим для этих структур является наличие туннелей в октаэдрическом каркасе. В туннелях треугольного сечения размещаются треугольные или тетраэдрические анионы. Вместе с тем, упаковка именно этих структурных фрагментов может быть различной. При их стыковке (разными способами) могут появляться (дюмортьерит, магнезидюмортьерит, холтит, элленбергерит, фосфоэлленбергерит, экатит) более широкие туннели шестиугольного сечения с диаметром $\sim 4 \text{ \AA}$ внутри октаэдрического каркаса, придающие структурам микропористый характер; в других случаях они отсутствуют (холтедалит, саттерлиит) (Zubkova et al., 2006).

Среди структурно близких ромбическому дюмортьериту минералов сравнительно недавно выделена подгруппа гексагональных, в основном Mg- и Al-содержащих, в которых BO_3 -треугольники и SiO_4 – тетраэдры замещаются на тетраэдры $[\text{PO}_4]$, а также треугольники CO_3 . Тем самым, построенный из колонок Al-октаэдров каркас в структуре дюмортьерита, оказывается чрезвычайно изоморфноёмким, что объясняет широкие вариации химического состава обладающих им минералов. В работе проведено сопоставление членов группы дюмортьерита с достаточно большим числом других минералов и синтетических соединений разного состава.

К гексагональным относится и изученная автором **фосфорсодержащая разновидность элленбергерита**, характеризующаяся разупорядоченным распределением Mg и Al в октаэдрах каркаса, что приводит к более высокосимметричной пр.гр. $R\bar{6}3m$ по сравнению с элленбергеритом (пр.гр. $R\bar{6}3$), при нахождении в каналах треугольного сечения преимущественно P-тетраэдров (Зубкова и др., 2007).

В широких туннелях октаэдрического каркаса располагаются цепочки из соединенных по граням октаэдров, статистически (на 69%) заполненных Mg и Ti. Со стенками октаэдрического каркаса (Mg,Ti)-октаэдры связаны Si-тетраэдрами. В узких туннелях треугольного сечения расположены тетраэдры $[(P_{0.71}Si_{0.29})O_3OH]$ (рис. 40). Таким образом, в структуре обогащенной фосфором разновидности элленбергерита реализуется достаточно редко встречаемый в природе изоморфизм P и Si. Подобное явление зафиксировано в ряде минералов, относящихся к надгруппе апатита, в частности, в структурно изученных автором новых представителях группы бритолита – **фторкальцийбритолите** $(Ca,REE)_5[(Si,P)O_4]_3F$ и **фторбритолите-(Y)** $(Y,Ca,Ln)_5[(Si,P)O_4]_3F$.

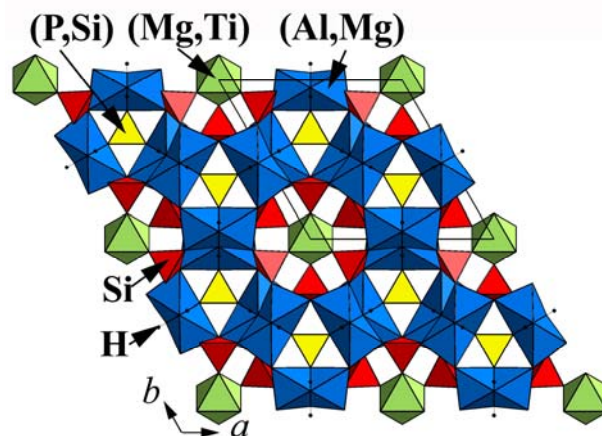


Рис. 40. Структура обогащенного фосфором элленбергерита.

В структуре **имориита-(Y)** (Пушаровский и др., 1999) анионная часть представляет собой комбинацию изолированных SiO_4 -тетраэдров с CO_3 -треугольниками. Основной структуры (рис. 41) можно считать каркас из додекаэдров Y, которые объединяются между собой через общие грани, ребра и вершины, в отличие от других иттриевых силикокарбонатов, где Si-тетраэдры объединяются в анионные радикалы (четырёхчленные кольца в кайнозите-(Y) $Ca_2(Y,Ce)_2[Si_4O_{12}](CO_3) \cdot H_2O$ (Giuseppetti et al., 1989) и двойные цепочки в кайсикхите-(Y) $Y_2(Ca,Ln)_2Si_4O_{10}(CO_3)_3(H_2O,OH) \cdot 3H_2O$ (Mellini, Merlino, 1978)).

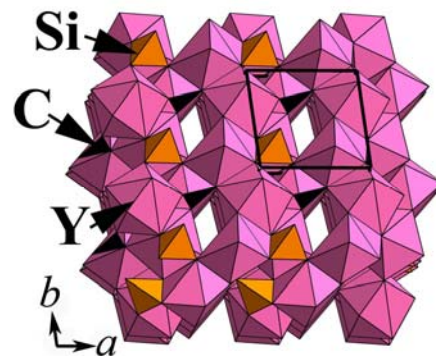


Рис. 41. Структура имориита

Минералы с треугольными оксокомплексами, структуры которых изучены автором, представлены карбонатами.

Лекокит-(Y) из щелочного массива Сент-Илер имеет синтетический чисто иттриевый аналог (Ben Ali et al., 2004). В структуре этого минерала (рис. 42a) выделяются изолированные друг от друга девятивершинники $[(Y,Ln)O_6(H_2O)_3]$. К каждому такому полиэдру через общие ребра присоединяются три CO_3 -треугольника (рис 42б) (Pekov et al., 2008). Подобная конфигурация полиэдров Y и CO_3 -групп была выявлена в структуре шомиокита-(Y) $Na_3Y(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$ (Grice, 1996; Rastsvetaeva et al., 1996). Атомы Na в лекоките-(Y) располагаются в искаженных октаэдрах $[NaO_4(H_2O)_2]$, которые, соединяясь через вершины, образуют цепочки. Между собой полиэдры (Y,Ln) и Na-октаэдры связаны через общие ребра. Лекокит-(Y) не имеет природных структурных аналогов, весьма отдаленное родство просматривается только с шомиокитом-(Y).

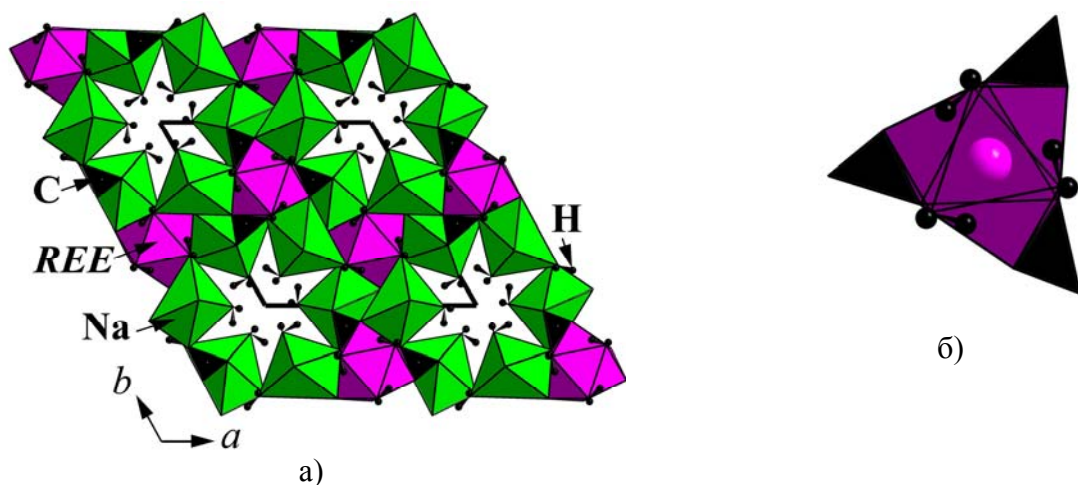


Рис. 42. Структура лекокита-(Y) (а) и группировка из (Y, Ln)-полиэдров и CO₃-треугольников в ней (б).

Несмотря на простой состав, структура редкого представителя группы чисто натриевых карбонатов – **натрита** - представляется весьма сложной. В настоящее время известны кристаллические структуры четырех синтетических полиморфных модификаций Na₂CO₃: трех моноклинных (β , γ и δ) и одной гексагональной (α). Все они стабильны в различных температурных интервалах. Натрит является природным аналогом γ -Na₂CO₃, стабильного при температуре до 360°C (Brouns et al., 1964) и характеризующегося несоразмерной модуляцией.

Изучена «усредненная» структура натрита из Хибинского массива (Zubkova et al., 2002). «Усредненная» структура (без учета спутных рефлексов) охарактеризована с использованием двух моделей – с расщеплением всех атомных позиций в структуре (модель I) и с допущением об ангармонизме тепловых колебаний всех атомов (модель II). Основным элементом «усредненной» структуры (рис. 43) являются колонки, образованные Na-октаэдрами, соединяющимися через общие грани. Соседние колонки соединены друг с другом треугольными анионами CO₃. Еще один атом Na занимает больший полиэдр и имеет координацию [7+2].

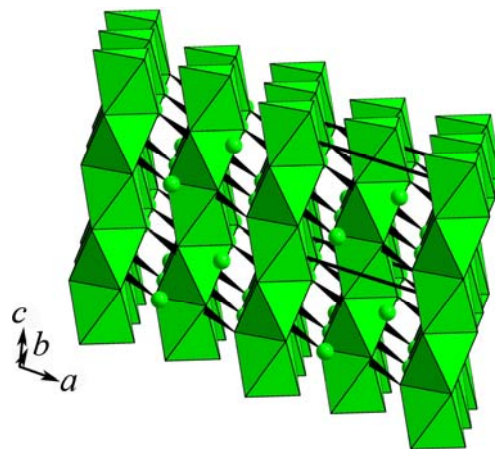


Рис. 43. Структура натрита.

Еще один природный карбонат – представитель нового структурного типа – **подлесноит** из Хибинского массива является вторым после бренкита Ca₂(CO₃)F₂ природным фторкарбонатом, содержащим только щелочноземельные катионы. Структура подлесноита (рис. 44) уникальна (Zubkova et al., 2007, Pekov et al., 2008). Отличительной ее чертой является каркас, построенный из колонок соединенных по ребрам Ca-восьмигранников CaO₆F₂ и CO₃-групп. В каркасе выделяются туннели, вытянутые вдоль оси c, в которых локализованы катионы Ba. CO₃-группы имеют общие ребра с полиэдрами Ca и Ba.

Подлесноит топологически связан с минералами группы арагонита. Основное отличие арагонита и подлесноита заключается в разном соотношении катионов и анионов: 1 : 1 в арагоните (и родственных ему минералах группы анкилита) и 3 : 4 в подлесноите. Это можно интерпретировать двумя способами:

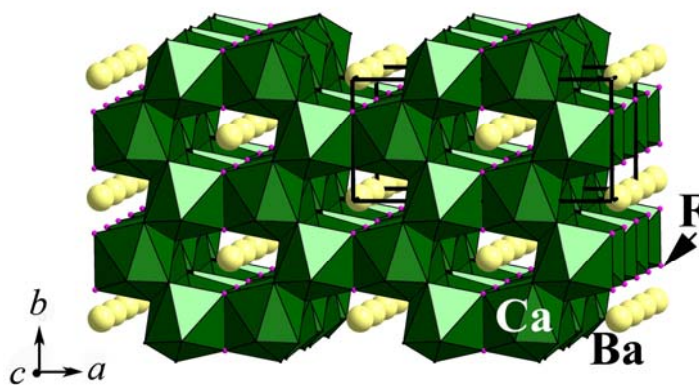


Рис. 44. Структура подлесноита.

1) упорядоченное замещение $1/3$ катионов Ca более крупным Ba и $1/3$ групп (CO_3) парой атомов F: $[3Ca] + [3(CO_3)] \rightarrow [2Ca + Ba] + [2(CO_3) + 2F]$ (число катионов не меняется); 2) упорядоченное замещение $1/2$ групп (CO_3) атомами F и каждой второй пары Ca одним Ba: $[4Ca] + [4(CO_3)] \rightarrow [2Ca + Ba] + [2(CO_3) + 2F]$ (число анионов не меняется). Со структурной точки зрения вторая схема более корректна, так как в этом случае количество анионных позиций остается прежним, в то время как катионное окружение существенно меняется: пара катионов Ca в арагоните замещается одним атомом Ba в подлесноите. В результате кристаллические структуры арагонита и подлесноита существенно отличаются друг от друга и метрикой решетки, и пространственной группой.

Нивеоланит, найденный в щелочном массиве Сент-Илер, является первым природным бериллиевым карбонатом и представителем

принципиально нового структурного типа (Pekov et al., 2008, Zubkova et al., 2008). В его структуре (рис. 45) выделяются цепочки $[-(OH)-(BeO_2)-]_{\infty}$, образованные тетраэдрами $BeO_2(OH)_2$, связанными между собой через общие вершины, представленные OH-группами, а две оставшиеся вершины Be-тетраэдров – общие с CO_3 -группами. Катионы Na

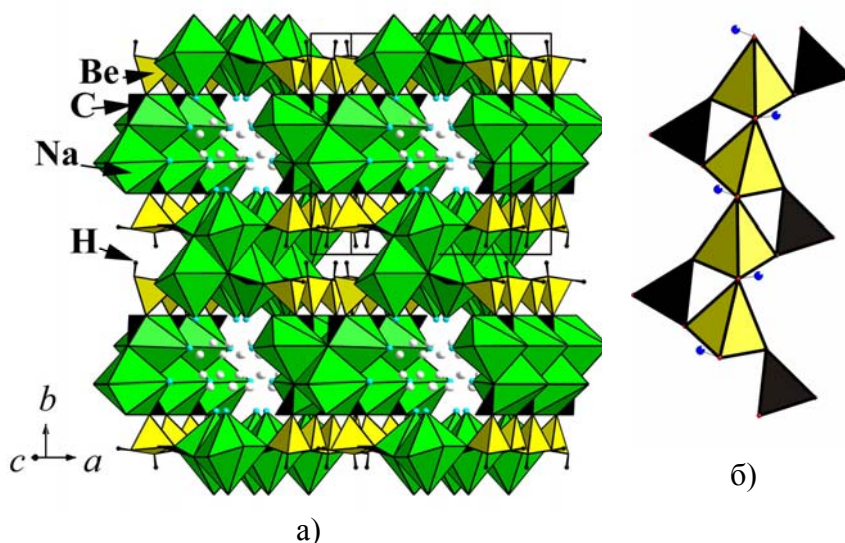


Рис. 45. Структура нивеоланита [голубые шарики – атомы O молекул воды; светло-серые – возможное положение цеолитных молекул воды] (а); цепочка из Be-тетраэдров и присоединенные к ней CO_3 -треугольники (б).

занимают семивершинники $[NaO_6(H_2O)]$ и соединяются между собой через общие ребра, образуя изолированные колонки. Каждая CO_3 -группа имеет две общих вершины с Be-тетраэдрами, в то время как третья вершина является общей с тремя Na-полиэдрами (каждая CO_3 -группа имеет два общих ребра с двумя Na-семивершинниками). Цепочки Be-тетраэдров и колонки Na-полиэдров параллельны оси c, как и широкие каналы, в которых локализованы

цеолитные молекулы воды. У нивеоланита экспериментально установлена способность к обратимой дегидратации, осуществляющейся очень легко.

Заключение и основные выводы

Исследование 54 кристаллических структур (43 минерала и 11 катион-замещенных форм природных цирконо- и титаносиликатов) позволило установить 21 новый минеральный вид и 17 новых структурных типов. Полученные структурные данные расширяют представления о кристаллохимии природных соединений с различными типами оксокомплексов и дополняют минералогическую систематику.

Цирконо- и титаносиликаты с микропористыми гетерополиэдрическими каркасами характеризуются большим числом структурных типов и служат хорошими моделями для изучения и прогнозирования технологически важных свойств гетерокаркасных цеолитоподобных материалов. Цирконосиликаты представляют собой особую группу минералов, принципиально выделяющихся среди прочих по своей кристаллохимии, в том числе генетической, что связано с резко выраженной тенденцией Zr к образованию изолированных октаэдров. Для Zr-силикатов с конденсированными (кольцевыми и бесконечными) кремнекислородными мотивами характерны низкоплотные структуры, в большинстве случаев доминирование щелочей среди крупных катионов и присутствие молекул воды, тогда как циркониевые силикаты с диортогруппами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ в подавляющем большинстве безводные, имеют плотные структуры (они относятся, кроме паракелдышита, келдышита и хибинскита, не к цирконосиликатам, а к силикатам циркония) и отчетливое сродство к Ca. Тип каркаса в цирконосиликатах определяется, через топологию тетраэдрического SiO-мотива, содержанием Si в минералообразующей среде. Таким образом, кислотность (точнее, «кремнекислотность») среды четко «управляет» кристаллохимическими характеристиками силикатов с Zr, в отличие от титано-, ниобо- и других силикатов с гетерополиэдрическими MSiO-каркасами, у которых топологическая вариативность типов каркасов гораздо шире за счет возможной конденсации не только Si-тетраэдров, но и M-полиэдров.

Чисто щелочные силикаты выделяются в кристаллохимическом отношении среди всех прочих силикатов характерным замещением O на (OH) в вершинах Si-тетраэдров с образованием силанольных групп. Наиболее ярким примером является чесноковит, первый природный чисто щелочной ортосиликат и единственный минерал, у которого сразу две вершины каждого Si-тетраэдра представлены гидроксильными группами. Такая особенность стабилизирует структуры, приводя к выполнению Второго правила Полинга. Важным индикаторным свойством этих минералов является зависимость степени их устойчивости в низкощелочных обстановках от структурно-химических характеристик, в первую очередь степени конденсации Si₂O-аниона. Выявлена обратная корреляция степени устойчивости с величинами (Na+K):Si, ^{тетр}(OH):Si и содержанием воды, и прямая – со степенью конденсации Si₂(O,OH)-мотива. Так, наименее устойчив при нормальных условиях чесноковит – минерал с изолированными Si-тетраэдрами, Na:Si=2, ^{тетр}(OH):Si=2 и 57 мас.% H₂O, а самые стабильные –

высококремнистые низководные минералы со слоистыми и каркасными тетраэдрическими мотивами: макатит, грумантит, магадиит, кенияит.

Особенности кристаллохимии представителей меро-плезотиопной серии родезита позволяют пересмотреть ее положение в структурно-топологической классификации силикатов и считать эти минералы не истинно слоистыми силикатами, а силикатами с гетерополиэдрическими квазикаркасами. Топология структур минералов группы гюнтерблассита (наличие крупных каналов, заселенных щелочными катионами и галогенами (умбрианит) или молекулами воды (гюнтерблассит, хиллесхаймит)) и способность к потере этих наполнителей без существенного искажения тетраэдрического блока и псевдокаркаса обуславливают проявление у этих, а также у структурно близких к ним минералов семейства маунтинита (истинно слоистых силикатов) и родезитовой меро-плезотиопной серии цеолитных свойств.

В отличие от цирконосиликатов арсенаты, сульфаты, ванадаты и карбонаты характеризуются изолированными (островными) анионными группировками, тогда как полиэдры *M*-катионов со сравнительно высокими силовыми характеристиками ($M = \text{Cu, Zn, Fe, Al, Mn, Mg, Sb, Be}$) способны давать сложные, по-разному конденсированные мотивы. Таким образом, в обоих случаях широкое разнообразие структурных типов в целом определяется гетерополиэдрическими комплексами, однако у арсенатов, ванадатов, сульфатов и карбонатов возможны реберные соединения *M*-центрированных полиэдров, что придает таким структурам большую вариативность. Структурные особенности некоторых из этих минералов (представители группы лавендулана, крашенинниковит, нивеоланит и др.) позволяют ожидать у них проявления цеолитных свойств.

В целом, выполненное исследование представляет собой обобщение структурных данных, направленное на решение проблемы конституции и сравнительной кристаллохимии большой группы новых и редких минералов.

Основные публикации по теме диссертации (исключая тезисы докладов)

1. Пущаровский Д.Ю., Аракчеева А.В., Волошин А.В., Зубкова Н.В., Лубман Г.У. Находка иимориита $\text{Y}_2[\text{SiO}_4](\text{CO}_3)$ в России: кристаллическая структура, состав и морфология. Кристаллография, 1999, 44(3), 458-464.
2. Pushcharovsky D.Yu., Teat S.J., Zaitsev V.N., Zubkova N.V., Sarp H. Crystal structure of pushcharovskite. Eur. J. Mineral., 2000, 12, 95-104.
3. Subbotin V.V., Merlino S., Pushcharovsky D.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Ferro O., Bogdanova A.N., Voloshin A.V., Sorokhtina N.V., Zubkova N.V. Tumchaite $\text{Na}_2(\text{Zr,Sn})\text{Si}_4\text{O}_{11}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - a new mineral from carbonatites of the Vuorijarvi alkali-ultrabasic massif, Murmansk Region, Russia. Amer. Mineral., 2000, 85, 1516-1520.
4. Kabalov Yu.K., Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu., Schneider J., Sapozhnikov A.N. Powder Rietveld refinement of armstrongite, $\text{CaZr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Zeit. Kristallogr., 2000, 215(12), 757-761.
5. Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu., Ferraris G., Ivaldi G., Pekov I.V. Crystal structure of natrite, a natural $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$. N. Jb. Miner. Mh., 2002, (2), 85-96.

6. Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu., Giester G., Tillmanns E., Pekov I.V., Kleimenov D.A. The crystal structure of arsensumebite, $Pb_2Cu[(As,S)O_4]_2(OH)$. *Mineralogy and Petrology*, 2002, 75, 79-88.
7. Пушчаровский Д.Ю., Пеков И.В., Пазеро М., Гобечия Е.Р., Мерлино С., Зубкова Н.В. Кристаллическая структура катион-дефицитного кальциоилерита и возможные механизмы декатионирования в минералах со смешанными каркасами. *Кристаллография*, 2002, 47(5), 814-818.
8. Sarp H., Pushcharovsky D.Yu., MacLean E.J., Teat S.J., Zubkova N.V. Tillmannsite, $(Ag_3Hg)(V,As)O_4$, a new mineral: its description and crystal structure. *Eur. J. Mineral.*, 2003, 15, 177-180.
9. Гобечия Е.Р., Пеков И.В., Пушчаровский Д.Ю., Феррарис Дж., Гула А., Зубкова Н.В., Чуканов Н.В. Новые данные о власовите: уточнение кристаллической структуры и эффект радиационного повреждения кристалла в ходе рентгеновского эксперимента. *Кристаллография*, 2003, 48(5), 808-812.
10. Зубкова Н.В., Пушчаровский Д.Ю., Сарп Х., Тит С.Дж., МакЛин Э.Дж. Кристаллическая структура зденекита, $NaPbCu_5(AsO_4)_4Cl \cdot 5H_2O$. *Кристаллография*, 2003, 48(6), 1006-1011.
11. Pushcharovsky D.Yu., Lebedeva Yu.S., Zubkova N.V., Pasero M., Bellezza M., Merlino S., Chukanov N.V. The crystal structure of sturmanite. *Can. Mineral.*, 2004, 42, 723-729.
12. Merlino S., Pasero M., Bellezza M., Pushcharovsky D.Yu., Gobechia E.R., Zubkova N.V., Pekov I.V. Crystal structure of calcium catapleiite. *Can. Mineral.*, 2004, 42, 1037-1045.
13. Pushcharovsky D.Yu., Zubkova N.V., Teat S.J., MacLean E.J., Sarp H. Crystal structure of mahnertite. *Eur. J. Mineral.*, 2004, 16, 687-692.
14. Зубкова Н.В., Пушчаровский Д.Ю., Гистер Г., Тиллманнс Е., Пеков И.В., Кротова О.Д. Кристаллическая структура белоруссита-(Ce), $NaMnBa_2Ce_2Ti_2Si_8O_{26}(F,OH) \cdot H_2O$. *Кристаллография*, 2004, 49(6), 1061-1065.
15. Казанцев С.С., Пушчаровский Д.Ю., Пазеро М., Мерлино С., Зубкова Н.В., Кабалов Ю.К., Волошин А.В. Кристаллическая структура холтита I. *Кристаллография*, 2005, 50(1), 49-54.
16. Зубкова Н.В., Пушчаровский Д.Ю., Гистер Г., Пеков И.В., Турчкова А.Г., Чуканов Н.В., Тиллманнс Е. Кристаллические структуры К- и Cs-замещенных форм зорита. *Кристаллография*, 2005, 50(3), 411-417.
17. Зубкова Н.В., Пушчаровский Д.Ю., Кабалов Ю.К., Казанцев С.С., Волошин А.В. Кристаллическая структура холтита II. *Кристаллография*, 2006, 51(1), 23-29.
18. Зубкова Н.В., Пушчаровский Д.Ю., Гистер Г., Пеков И.В., Турчкова А.Г., Тиллманнс Е., Чуканов Н.В. Кристаллическая структура Рb-замещенной формы зорита. *Кристаллография*, 2006, 51(3), 413-416.
19. Казанцев С.С., Зубкова Н.В., Волошин А.В. Уточнение состава и структуры холтита I. *Кристаллография*, 2006, 51(3), 445-446.
20. Пушчаровский Д.Ю., Зубкова Н.В. Новые возможности рентгенографии минералов. Смирновский сборник. Проблемы кристаллографии, петрологии и рудообразования. 2006, 13-22.
21. Зубкова Н.В., Пеков И.В., Турчкова А.Г., Пушчаровский Д.Ю., Мерлино С., Пазеро М., Чуканов Н.В. Кристаллические структуры калий-замещенных форм катаплеита и илерита. *Кристаллография*, 2007, 52(1), 68-72.
22. Pekov I.V., Pasero M., Yaskovskaya A.N., Chukanov N.V., Pushcharovsky D.Yu., Merlino S., Zubkova N.V., Kononkova N.N., Men'shikov Yu.P., Zadov A.E. Fluorcalciobriitholite, $(Ca,REE)_5[(Si,P)O_4]_3F$, a new mineral: description and crystal chemistry. *Eur. J. Mineral.* 2007, 19(1), 95-103.

23. Зубкова Н.В., Пушчаровский Д.Ю., Пазеро М., Чуканов Н.В., Мерлино С. Кристаллическая структура обогащенного фосфором элленбергерита. Кристаллография, 2007, 52(2), 223-226.
24. Пеков И.В., Чуканов Н.В., Задов А.Е., Зубкова Н.В., Пушчаровский Д.Ю. Чесноковит $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, первый природный ортосиликат натрия – новый минерал из Ловозерского щелочного массива, Кольский полуостров, Россия, и его кристаллическая структура. Записки РМО, 2007, 136, 2, 25-39.
25. Пеков И.В., Зубкова Н.В., Пушчаровский Д.Ю., Колич У., Тиллманнс Е. Уточненная кристаллическая структура паракелдышита и генетическая кристаллохимия циркониевых минералов с диортогруппами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Кристаллография, 2007, 52(6), 1100-1105.
26. Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu., Pekov I.V., Rabadanov M.Kh. The crystal structure of podlesnoite, $\text{BaCa}_2(\text{CO}_3)_2\text{F}_2$. Zeit. Kristallogr., 2007, 222, 474-476.
27. Чуканов Н.В., Пушчаровский Д.Ю., Зубкова Н.В., Пеков И.В., Пазеро М., Мерлино С., Мёккель Ш., Рабаданов М.Х., Белаковский Д.И. Цинколивенит $\text{CuZn}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ – новый минерал группы адамина с упорядоченным распределением меди и цинка. Докл. РАН, 2007, 415, 3, 377-382.
28. Пушчаровский Д.Ю., Зубкова Н.В. Современная рентгенография минералов. Природа, 2007, 8, 11-18.
29. Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu. New data on the crystal structures of natural zirconosilicates: structure refinements and ion-exchange behavior. Zeit. Kristallogr., 2008, 223, 98-108.
30. Pekov I.V., Zubkova N.V., Chukanov N.V., Pushcharovsky D.Yu., Kononkova N.N., Zadov A.E. Podlesnoite $\text{BaCa}_2(\text{CO}_3)_2\text{F}_2$: a new mineral species from the Kirovskii Mine, Khibiny, Kola Peninsula, Russia. Miner. Record., 2008, 39, 137-148.
31. Зубкова Н.В., Пеков И.В., Чуканов Н.В., Лисицин Д.В., Рабаданов М.Х., Пушчаровский Д.Ю. Новые данные о мегациклите. Новые данные о минералах, 2007, вып.42, 81-92.
32. Пушчаровский Д.Ю., Зубкова Н.В. Новые данные о ионно-обменных свойствах цирконосиликатов с гетерополиэдрическими каркасами. В книге: Мир минералов, кристаллов и наноструктур. Сыктывкар: ИГ КОМИ НЦ УрО РАН, 2008 (под ред. Н.П.Юшкина и В.И. Ракина), 364 сс., 233-243.
33. Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu. Mixed-framework microporous natural zirconosilicates. In the book: Minerals as advanced materials I. Ed. S. Krivovichev. Springer, 2008, 256pp., 45-56.
34. Pekov I.V., Zubkova N.V., Chukanov N.V., Agakhanov A.A., Belakovskiy D.I., Horváth L., Filinchuk Ya.E., Gobechiya E.R., Pushcharovsky D.Yu., Rabadanov M.Kh. Niveolanite, the first natural beryllium carbonate, a new mineral species from Mont Saint-Hilaire, Quebec, Canada. Can. Mineral., 2008, 46, 1343-1354.
35. Зубкова Н.В., Пеков И.В., Чуканов Н.В., Пушчаровский Д.Ю., Казанцев С.С. Никельгексагидрит из выветрелого метеорита Дронино: вариации химического состава, кристаллическая структура и особенности генезиса. Докл. РАН, 2008, 422(2), 229-232.
36. Zubkova N.V., Kolitsch U., Pekov I.V., Turchkova A.G., Vigasina M.F., Pushcharovsky D.Yu., Tillmanns E. Crystal chemistry of Rb-, Sr-, Ba-, Ca- and Pb-exchanged forms of hilairite. Eur. J. Mineral., 2009, 21(2), 495-506.
37. Пушчаровский Д.Ю., Зубкова Н.В. Новые данные о ионно-обменных свойствах природных цирконосиликатов с гетерополиэдрическими каркасами. В сборнике “Проблемы Кристаллологии”. Москва, 2009, 86-100.
38. Zubkova N.V., Pekov I.V., Pushcharovsky D.Yu., Chukanov N.V. The crystal structure and refined formula of mountainite, $\text{KNa}_2\text{Ca}_2\text{Si}_8\text{O}_{19}(\text{OH}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Zeit. Kristallogr., 2009, 224(8), 389-396.
39. Пеков И.В., Зубкова Н.В., Чуканов Н.В., Задов А.Е., Гришин В.Г., Пушчаровский Д.Ю. Егоровит $\text{Na}_4[\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – новый минерал из Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров, Россия). Записки РМО, 2009, 138, 3, 82-89.

40. Зубкова Н.В., Пеков И.В., Пушчаровский Д.Ю., Казанцев С.С. Кристаллическая структура егоровита $\text{Na}_4[\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Докл. РАН, 2009, 426(6), 797-801.
41. Григорьева А.А., Зубкова Н.В., Пеков И.В., Пушчаровский Д.Ю. Кристаллическая структура илерита из Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров). Докл. РАН, 2009, Т. 428, №1, 61-64.
42. Пеков И.В., Зубкова Н.В., Чуканов Н.В., Шарыгин В.В., Пушчаровский Д.Ю. Кристаллохимия дельхайелита и гидродельхайелита. Докл. РАН, 2009, 428(4), 519-525.
43. Пеков И.В., Зубкова Н.В., Филинчук Я.Е., Чуканов Н.В., Задов А.Е., Пушчаровский Д.Ю., Гобечия Е.Р. Шлыковит $\text{KCa}[\text{Si}_4\text{O}_9(\text{OH})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и криптофиллит $\text{K}_2\text{Ca}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – новые минералы из Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров, Россия). Записки РМО, 2010, 139, 1, 37-50.
44. Zubkova N.V., Filinchuk Ya.E., Pekov I.V., Pushcharovsky D.Yu., Gobechiya E.R. Crystal structures of shlykovite and cryptophyllite. Comparative crystal chemistry of phyllosilicate minerals of the mountainite family. Eur. J. Mineral., 2010, 22(4), 547-555.
45. Pekov I.V., Chukanov N.V., Zubkova N.V., Ksenofontov D.A., Horváth L., Zadov A.E., Pushcharovsky D.Yu. Lecoqite-(Y), $\text{Na}_3\text{Y}(\text{CO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a new mineral species from Mont Saint-Hilaire, Quebec, Canada. Can. Mineral., 2010, 48, 95-104.
46. Пеков И.В., Зубкова Н.В., Чуканов Н.В., Задов А.Е., Пушчаровский Д.Ю. Фивегит $\text{K}_4\text{Ca}_2[\text{AlSi}_7\text{O}_{17}(\text{O}_2\text{-xOH}_x)][(\text{H}_2\text{O})_{2\text{-x}}\text{OH}_x]\text{Cl}$ новый минерал из Хибинского щелочного комплекса (Кольский полуостров, Россия). Записки РМО, 2010, 4, 47-63.
47. Kolitsch U., Atencio D., Chukanov N.V., Zubkova N.V., Menezes Filho L.A.D., Coutinho J.M.V., Birch W.D., Schlüter J., Pohl D., Kampf A.R., Steele I.M., Favreau G., Nasdala L., Möckel S., Giester G., Pushcharovsky D.Yu. Bendadaite, a new iron arsenate mineral of the arthurite group. Mineral. Mag., 2010, 74(3), 469-486.
48. Пеков И.В., Григорьева А.А., Зубкова Н.В., Турчкова А.Г., Пушчаровский Д.Ю. Кристаллохимия катион-замещенных форм илерита: новые экспериментальные данные и связи «состав-структура-генезис». Кристаллография, 2010, 55(6), 1091-1100.
49. Пушчаровский Д.Ю., Зубкова Н.В., Пеков И.В. Структурно-минералогическая школа Н.В.Белова в МГУ: новые данные о силикатах в работах кафедры кристаллографии и кристаллохимии. Кристаллография, 2011, 56(6), 1054-1061.
50. Зубкова Н., Пеков И., Пушчаровский Д. Маунтинит, шлыковит и криптофиллит – новое семейство слоистых силикатов. Статья в сборнике “Минеральное разнообразие - исследование и сохранение”, 2011, 5, 141-144.
51. Pekov I.V., Zubkova N.V., Chukanov N.V., Husdal T.A., Zadov A.E., Pushcharovsky D.Yu. Fluorbritholite-(Y), $(\text{Y,Ca,Ln})_5[(\text{Si,P})\text{O}_4]_3\text{F}$, a new mineral of the britholite group. N. Jb. Miner. Abh., 2011, 188(2), 191-197.
52. Ксенофонтов Д., Зубкова Н., Кабалов Ю., Пеков И. Кристаллическая структура лекокита-(Y), $\text{Na}_3\text{Y}(\text{CO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Статья в сборнике “Минеральное разнообразие- исследование и сохранение”, 2011, 5, 67-72.
53. Григорьева А., Зубкова Н., Пеков И., Пушчаровский Д. Структурные особенности илерита из Хибинского щелочного комплекса (Кольский полуостров). Статья в сборнике “Минеральное разнообразие- исследование и сохранение”, 2011, 5, 33-36.
54. Zelenski M.E., Zubkova N.V., Pekov I.V., Boldyreva M.M., Pushcharovsky D.Yu., Nekrasov A.N. Pseudolyonsite, $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. Eur. J. Mineral., 2011, 23(3), 475-481.
55. Зубкова Н.В., Ксенофонтов Д.А., Кабалов Ю.К., Чуканов Н.В., Неделько В.В., Пеков И.В., Пушчаровский Д.Ю. Структурные трансформации в процессе дегидратации микропористого цирконосиликата эльпидита. Неорг. мат., 2011, 47, 5, 575-581.

56. Chukanov N.V., Pekov I.V., Jonsson E., Zubkova N.V., Filinchuk Ya.E., Belakovskiy D.I., Pushcharovsky D.Yu. Långbanshyttanite, a new low-temperature arsenate mineral with a novel structure from Långban, Sweden. *Eur. J. Mineral.*, 2011, 23(4), 675-681.
57. Григорьева А.А., Зубкова Н.В., Пеков И.В., Колич У., Пушчаровский Д.Ю., Вигасина М.Ф., Гистер Г., Джорджевич Т., Тиллманнс Е., Чуканов Н.В. Кристаллохимия эльпидита из Хан-Богдо (Монголия) и его К- и Rb-замещенных форм. *Кристаллография*, 2011, 56(5), 890-899.
58. Pekov I.V., Zubkova N.V., Chukanov N.V., Turchkova A.G., Filinchuk Ya.E., Pushcharovsky D.Yu. Delhayelite and mountainite mineral families: crystal chemical relationship, microporous character and genetic features. In the book: *Minerals as Advanced Materials II*. Ed. S. Krivovichev. Springer Verlag, 2012, 213-219.
59. Pekov I.V., Zubkova N.V., Husdal T.A., Kononkova N.N., Agakhanov A.A., Zadov A.E., Pushcharovsky D.Yu. Carlgieseckeite-(Nd), $\text{NaNdCa}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$, a new belovite-group mineral from the Ilímaussaq alkaline complex, South Greenland. *Can. Mineral.*, 2012, 50(2), 571-580.
60. Grigorieva A.A., Pekov I.V., Zubkova N.V., Turchkova A.G., Pushcharovsky D.Yu. K- and Rb-exchanged forms of hilairite: evolution of crystal-chemical characteristics with the increase of ion exchange temperature. In the book: *Minerals as Advanced Materials II*. Ed. S. Krivovichev. Springer Verlag, 2012, 181-185.
61. Chukanov N.V., Kazakov A.I., Nedelko V.V., Pekov I.V., Zubkova N.V., Ksenofontov D.A., Kabalov Yu.K., Grigorieva A.A., Pushcharovsky D.Yu. Kinetics and mechanisms of cation exchange and dehydration of microporous zirconium and titanium silicates. In the book: *Minerals as Advanced Materials II*. Ed. S. Krivovichev. Springer Verlag, 2012, 167-179.
62. Zubkova N.V., Pekov I.V., Pushcharovsky D.Yu., Zadov A.E., Chukanov N.V. The crystal structure of aklimaite, $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2](\text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. *Zeit. Kristallogr.*, 2012, 227, 452-455.
63. Задов А.Е., Пеков И.В., Зубкова Н.В., Газеев В.М., Чуканов Н.В., Япаскерт В.О., Карташов П.М., Галускин Е.В., Галускина И.О., Перцев Н.Н., Гурбанов А.Г., Пушчаровский Д.Ю. Аклимаит $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2](\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ новый природный кальциевый гидросиликат из Лакарги (Северный Кавказ, Россия). *Записки РМО*, 2012, 141(2), 21-31.
64. Zelenski M.E., Zubkova N.V., Pekov I.V., Polekhovskiy Yu.S., Pushcharovsky D.Yu. Cupromolybdate, $\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_2$, a new fumarolic mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. *Eur. J. Mineral.*, 2012, 24(4), 749-757.
65. Чуканов Н.В., Зубкова Н.В., Пеков И.В., Белаковский Д.И., Шюллер В., Тернес Б., Бласс Г., Пушчаровский Д.Ю. Хиллесхаймит $(\text{K}, \text{Ca}, \square)_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ca}, \square)_2(\text{Si}, \text{Al})_{13}\text{O}_{23}(\text{OH})_6(\text{OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – новый филлосиликат группы гюнтерблассита. *Записки РМО*, 2012 (в печати).
66. Pekov I.V., Zelenski M.E., Zubkova N.V., Ksenofontov D.A., Kabalov Yu.K., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O., Zadov A.E., Pushcharovsky D.Yu. Krashennikovite, $\text{KNa}_2\text{CaMg}(\text{SO}_4)_3\text{F}$, a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Amer. Mineral.*, 2012 (в печати).
67. Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Chukanov N.V., Kasatkin A.V., Kuznetsov A.M., Pushcharovsky D.Yu. Kobyashevite, $\text{Cu}_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a new devilline-group mineral from the Vishnevye Mountains, South Urals, Russia. *Mineral. Petrol.*, 2012 (в печати).
68. Пеков И.В., Зубкова Н.В., Чернышов Д.Ю., Зеленский М.Е., Япаскерт В.О., Пушчаровский Д.Ю. Новая высокомедистая разновидность лионсита из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик (Камчатка, Россия) и ее кристаллическая структура. *Докл. РАН*, 2012 (в печати).
69. Pekov I.V., Zubkova N.V., Zelenski M.E., Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Yu.S., Pushcharovsky D.Yu. Yaroshevskite, $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$, a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Mineral. Mag.*, 2012 (в печати).

+ тезисы 34 докладов на российских и международных конференциях.