

# Пириболы — биоболы — биопириболы: переходные структурные типы между пироксенами, амфиболами и слюдами

Р.К.Расцветаева

Институт кристаллографии имени А.В.Шубникова Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» РАН (Москва, Россия)

В основе строения большого числа силикатных минералов лежат трехслойные блоки, состоящие из двух  $T$ -радикалов вершинно связанных кремнекислородных тетраэдров и  $O$ -радикала реберно-связанных октаэдров между ними. Трехслойные блоки имеют разную протяженность — от бесконечных двумерных (слюды) до бесконечных одномерных (пироксены, пироксеноиды, амфиболы). Кристаллохимическое многообразие этих минералов обусловлено вариациями химического состава блоков, их геометрических характеристик, а также топологией и симметрией их расположения в структуре и охватывает диапазон от слоистых (и псевдослоистых) до каркасных структур. В специфических условиях кристаллизации образуются гибридные структуры, сочетающие двумерные фрагменты разной ширины с одномерными. Изучение этих минералов открывает пути для синтеза слоистых и псевдослоистых микропористых соединений с заданными свойствами.

**Ключевые слова:** пироксены, пироксеноиды, амфиболы, слюды, пириболы, биопириболы, биоболы, кристаллическая структура.

Около 30 лет назад мы изучали потенциально новый минерал из ультраапайтовых пегматитов Хибинского щелочного массива (Кольский п-ов). Данный минерал обнаружил А.П.Хомяков в районе гор Расвумчорр и Коашва и дал ему имя «ершовит» в честь Вадима Викторовича Ершова, профессора Московского горного института [1]. Предполагалось, что, несмотря на необычный состав, минерал относится к группе амфибола. Однако с самого начала нас ожидал сюрприз. Обнаружилось, что его триклинная ячейка не соответствует структуре амфибола: параметр  $b = 11.924(3) \text{ \AA}$  отличался от соответствующего параметра амфибола ( $\approx 9 \text{ \AA}$ ), так же как и слюды ( $\approx 10 \text{ \AA}$ ) [2]. Кроме того, в составе минерала содержится мало катионов, которых хватает лишь на одномерную  $O$ -ленту из реберно-связанных октаэдров, характерную



**Рамиза Кераровна Расцветаева**, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник Института кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН, со-автор открытий более 85 минералов. Область научных интересов — структурная минералогия, кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ. Постоянный автор «Природы».  
e-mail: rast.crys@gmail.com; rascrystal.ru

для пироксенов. После расшифровки структуры стало ясно, что в остальных октаэдрических позициях  $O$ -ленты располагаются атомы Na, которые наращивают  $M$ -цепочку с обеих сторон с образованием  $O$ -слоя, как в слюдах. Отличие от амфиболов еще и в упаковке трехслойных блоков вдоль оси  $b$ : в амфиболах они располагаются в шахматном порядке, а в ершовите — послойно, как и в слюдах (рис.1).

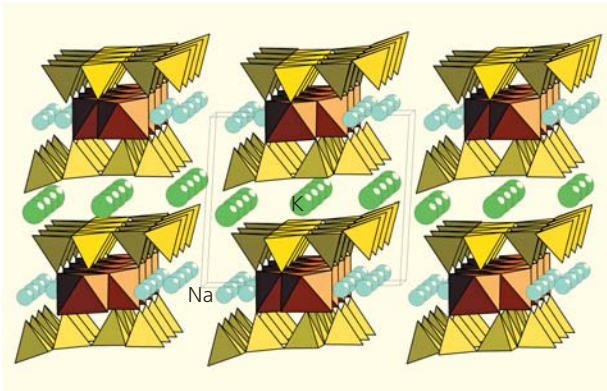


Рис.1. Структура ершовита.

Хотя минерал был исследован и химически, и структурно, мы не могли понять, куда его отнести, если он ни амфибол, ни слюда, ни тем более пироксен. Много позже мы столкнулись с такой же проблемой при исследовании Са-туперсуатсиита [3]. Но теперь уже известно, что подобные гибридные структуры были предсказаны еще в 1911 г. А.Иоханссеном [4]. Он предложил термины «пириболы» и «биопириболы» для переходных структурных типов, составленных из частей минералов трех основных групп: (био)тит, (пиро)ксен и амфи(бол). Эти термины использовались Дж.Томпсоном для иллюстрации тесной структурной связи слюд (*M*) и пироксенов (*P*) [5]. Члены биопириболовой полисоматической серии  $M_mP_p$  с разным соотношением (Si,O)-фрагментов содержат двоянные и строенные цепочки и их сочетания [6].

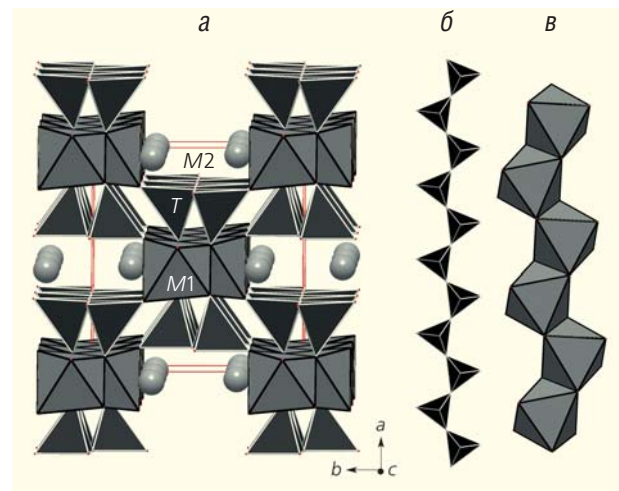
Трансформационному преобразованию слоистых силикатов благоприятствуют особенности их кристаллического строения с различной природой химической связи в структуре. Тетраэдрические (Si,O)-слои объединяются с октаэдрическими слоями катионов в трехслойные блоки прочными ионно-ковалентными связями. Объединение же блоков в трехмерную постройку осуществляется более слабыми ионными, водородными или ван-дерваальсовыми связями. Образование и преобразование слоистых силикатов в природе обычно происходит под влиянием изменения физико-химических параметров среды, что способствует формированию в верхних горизонтах земной коры генетически близких рядов переходных форм слоистых и ленточных силикатов.

Гибридные минералы оказались не такой уж редкостью, однако о них мало что известно [7]. В данной статье я хочу рассказать о минералах семейства пириболов и биопириболов и предложить новый термин «биоболы» для обозначения переходных между слюдами и амфиболами структур.

Но сначала кратко охарактеризую наши исследования минералов в «реперных» минералогических группах — пироксенах (и пироксеноидах), слюдах и амфиболах.

### Пироксены и пироксеноиды

Среди силикатов с трехслойными блоками пироксены — крайние члены, так как они содержат минимальное количество октаэдров в *O*-ленте и тетраэдров в *T*-ленте. Последняя редуцируется до одной (пироксеновой) цепочки. Две пироксеновые цепочки соединяются вершинами с октаэдрами *O*-цепочки, образуя трехрядные блоки, расположенные в шахматном порядке. Они тянутся вдоль кратчайшего направления ( $\approx 5 \text{ \AA}$ ). Через концевые вершины Si-тетраэдров блоки соединяются друг с другом в каркас, в каналах которого располагаются крупные *A*-катионы (рис.2, *a–в*). Общая формула пироксенов может быть записана как  $M1M2 [T_2O_6]$ , где *M1* — октаэдрические катионы *O*-цепочки  $Al^{3+}, Fe^{2+}, Ti^{4+}, Cr^{3+}, V^{3+}, Ti^{3+}, Zr^{4+}, Sc^{3+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}$ ; *T* =  $Si^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+}$ ; *M2* — семи- или восьmicoординированные катионы  $Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Li^+, Ca^{2+}, Na^+$ , расположенные между блоками. Минералы группы характеризуются моноклинной симметрией (клинопироксены) с пространственной группой  $C2/c, P2_1/c$  и  $P2/n$  или ромбической (пространственная группа  $Pbca$  и  $Pbcn$ ) с параметрами ячейки:  $a \approx 9.7, b \approx 9, c \approx 5.2 \text{ \AA}$ ,  $b = 106^\circ$  и  $a \approx 18 \text{ \AA}, b \approx 9 \text{ \AA}, c \approx 5.2 \text{ \AA}$  соответственно. Номенклатура минералов группы пироксенов приводится в обзоре, в котором пироксены разделяются по составу с учетом сложного изоморфизма во всех позициях структуры [8].

Рис.2. Структура минералов группы пироксена: каркас (*a*), (Si,O)-цепочка (*b*) и *O*-лента (*в*).

Пироксеноиды отличаются от пироксенов периодом повторяемости тетраэдров вдоль цепочки. Эти минералы широко распространены — и не только на Земле, они найдены и на Луне. О них мы писали в «Природе»\*.

В процессе изучения кристаллических структур пироксеноидных образцов бустамита, родонита, пироксмангита и пироксферроита, которые отличались по составу от ранее структурно изученных, мы открыли два новых минерала в группах бустамита (**мендигит**) и родонита (**феррородонит**).

**Бустамит**  $\text{Ca}_3\text{Mn}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]_2$  относится к триклинным пироксеноидам с периодом повторяемости три тетраэдра. В основе кристаллических структур этих минералов лежат трехрядные ленты из *M*-катионов и волластонитовые цепочки кремнекислородных тетраэдров  $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ . Образцы бустамита характеризуются широкими вариациями соотношений  $\text{Ca}:\text{Mn}:\text{Fe}$  и разными схемами упорядочения этих элементов по позициям в структуре [9].

Коллеги из Германии предложили нам исследовать крайне редкий бустамитоподобный минерал, найденный в мелких миароловых полостях действующего пемзового карьера Ин ден Деллен близ г. Мендиг в районе Лаахерского озера (вулканический район Айфель, земля Рейнланд-Пфальц). Минерал в виде длиннопризматических кристаллов размерами до  $0.1 \times 0.2 \times 2.5$  мм существенно отличался от бустамита и ферробустамита по оптическим характеристикам и плотности. Параметры триклинной (пространственная группа  $P\bar{1}$ ) ячейки соответствовали бустамитовым:  $a = 7.0993(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.6370(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.7037(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 79.58(1)^\circ$ ,  $\beta = 62.62(1)^\circ$ ,  $\gamma = 76.47(1)^\circ$ ,  $V = 359.29(4) \text{ \AA}^3$ . Распределение катионов показало, что в исследованном нами образце доминирующим в *M2*-позиции оказался  $\text{Mn}^{2+}$  вместо  $\text{Ca}$ , что послужило основанием для утверждения его как нового минерального вида Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации минералов (КНМНК) Международной минералогической ассоциации (ИМА) 1 мая 2014 г. (ИМА, №2014–007) [10]. Новый минерал **мендигит**  $\text{Mn}_2\text{Mn}_2\text{MnCa}(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$  назван по месту находки.

Еще один образец — большой ( $9 \times 3 \times 3$  см) призматический кристалл **высокожелезистого бустамита** коричневатого-розового цвета — прислали нам из крупнейшего полиметаллического месторождения Брокен-Хилл, расположенного на западе Нового Южного Уэльса (Австралия). Вулкано-осадочные руды Брокен-Хилла существенно обогащены марганцем, что привело к значи-

тельному развитию здесь марганцевой минерализации. Наша задача заключалась в том, чтобы методами рентгеноструктурного анализа, инфракрасной и мёссбауэровской спектроскопии выявить особенности распределения катионов по позициям кристаллической структуры. Параметры триклинной ячейки оказались близкими к мендигитовым:  $a = 7.1301(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.6940(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.7345(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 79.352(4)^\circ$ ,  $\beta = 62.951(6)^\circ$ ,  $\gamma = 76.149(3)^\circ$ ,  $V = 365.49(3) \text{ \AA}^3$ , пространственная группа  $P\bar{1}$ . По данным рентгеноструктурного анализа и ЯГР-спектроскопии было установлено, что в нашем образце состава  $\text{Mn}_2\text{Ca}_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})\text{Ca}[\text{Si}_3\text{O}_9]_2$  основную часть железа составляет  $\text{Fe}^{2+}$ , а катионы  $\text{Fe}^{3+}$  распределяются по двум структурным позициям в виде примесей [11].

**Пироксмангит**  $\text{Mn}_7[\text{Si}_7\text{O}_{21}]$  и все минералы его группы — силикаты с 7-членными цепочками кремнекислородных тетраэдров (рис.3). Нами изучена их представительная коллекция. В природе пироксмангит встречается в виде мелкозернистых агрегатов или хорошо ограненных кристаллов таблитчатой, призматической или столбчатой формы, а цвет может меняться от янтарно-желтого до желто-бурого. Минерал характерен для метаморфических пород и метаморфизованных марганцевых руд.



Рис.3. Семизвенная кремнекислородная цепочка в структуре пироксмангита.

\* Расцветаева Р.К., Щипалкина Н.В., Аксенов С.М. С Луны на Землю: новые данные о пироксеноидах. Природа. 2017; 1: 30–38.

**Пироксферроит**  $\text{Fe}_7[\text{Si}_7\text{O}_{21}]$  более редок, и впервые его обнаружили на Луне. Простота формул обоих минералов обманчива. Сложность их химического состава состоит в широких вариациях содержания как главных, так и примесных элементов. Усредненные составы изученных нами образцов укладываются в формулы:  $(\text{Fe}_{4.20}\text{Mn}_{1.22}\text{Ca}_{0.74}\text{Mg}_{0.58}\text{Na}_{0.21}\text{Al}_{0.06}\text{Cr}_{0.06})_{\Sigma 7.06}[\text{Si}_{6.98}\text{O}_{21}]$  — для пироксферроита и  $(\text{Mn}_{2.94}\text{Fe}_{2.52}\text{Mg}_{1.32}\text{Al}_{0.08}\text{Ca}_{0.05})_{\Sigma 6.91}[\text{Si}_{7.03}\text{O}_{21}]$  — для пироксмангита [12]. Параметры триклинных ячеек обоих минералов почти не отличаются:  $a = 6.662$  и  $6.661 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.525$  и  $7.513 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.895$  и  $15.877 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 91.55$  и  $91.87^\circ$ ,  $\beta = 96.26$  и  $96.37^\circ$ ,  $\gamma = 94.50$  и  $94.72^\circ$  соответственно.

**Родонит**  $\text{CaMn}_4[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$  и его семейство представляют собой силикаты с цепочками из 5-членных линейных групп, которые образованы двумя диортогруппами  $\text{Si}_2\text{O}_7$ , разделенными одним кремнекислородным тетраэдром. Эти цепочки соединяются в трехмерный каркас с помощью катионов в пяти неэквивалентных  $M$ -октаэдрах.

Родонит кристаллизуется в широком диапазоне температур и давлений и распространен преимущественно в метаморфизованных осадочных марганцевых месторождениях. Он представлен скрытокристаллическими агрегатами бледно-розового, ярко-розового, красного, желтоватого, оранжевого, буроватого цвета и используется как поделочный камень. Классический регион родонитовых пород — Урал, а одним из лучших месторождений поделочного родонита считается Малоседелниково-ковское, к югу от Екатеринбурга.

Структуру родонита можно рассматривать как производную от структуры бустамита с увеличением количества позиций в катионной ленте и соответственно с увеличением периода повторяемости в кремнекислородной цепочке. Структура родонита с пятью разнообъемными полиэдрами по сравнению с бустамитом допускает гораздо большее количество  $Mn$  (как минимум до 4.66 атомов на формулу), а крупный полиэдр  $M5$  занят в основном  $\text{Ca}$ .

Нам предложили изучить образцы родонита необычного состава из месторождения Брокен-Хилл. Они отличались повышенным содержанием железа (до 14.47 вес. %  $\text{FeO}$ ). Поскольку до того времени ни в одной из структурных работ не было зафиксировано собственной позиции железа в родоните, и его железистый аналог достоверно не был известен, мы согласились заняться этими образцами. Найденные нами химические формулы соответствовали: (I)  $(\text{Ca}_{0.81}\text{Mn}_{0.19})_{\Sigma 1}(\text{Mn}_{2.71}\text{Fe}_{1.17}\text{Fe}_{0.05}\text{Mg}_{0.04}\text{Zn}_{0.03})_{\Sigma 4}[(\text{Si}_{4.94}\text{Fe}_{0.06}^{3+})_{\Sigma 5}\text{O}_{15}]$  и (II)  $\text{Ca}_{1.0}(\text{Mn}_{2.81}\text{Fe}_{0.7}\text{Ca}_{0.38}\text{Mg}_{0.12})_{\Sigma 4.01}[\text{Si}_{4.99}\text{O}_{15}]$ . Параметры их триклинных ячеек мало отличались друг от друга:  $a = 6.6766(5)$

и  $6.6907(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.6754(6)$  и  $7.6712(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.803(1)$  и  $11.812(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 105.5$  и  $105.6^\circ$ ,  $\beta = 92.27$  и  $92.29^\circ$ ,  $\gamma = 93.92$  и  $93.97^\circ$ ,  $V = 580.4$  и  $581.5 \text{ \AA}^3$ .

В результате наших исследований высокожелезистый родонит (образец I) утвержден КНМНК 1 июля 2016 г. (ИМА, №2016–016) как самостоятельный минеральный вид с собственным названием **феррородонит** [13].

## Слюды

Слоистые силикаты (филлосиликаты) — общее название минералов, в структурах которых содержатся сетки кремнекислородных тетраэдров. Наиболее важные среди них — породообразующие минералы группы слюд с общей формулой  $AM_{2-3}[T_4O_{10}](\text{OH},\text{F})_2$ , где  $A$  — межслоевые катионы  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$ ;  $M$  — октаэдрические катионы  $\text{Al}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Li}$ ;  $T$  — тетраэдрические катионы  $\text{Si}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ . Слюды широко распространены, они составляют 3.7% всех минералов земной коры и встречаются в магматических породах и пегматитах, в скарнах и метаморфических породах, в альпийских жилах, а также в осадочных горных породах. Они служат важным полезным ископаемым. Главные элементы их структуры состоят из двух тетраэдрических сеток  $T_2\text{O}_5$  с 6-членными кольцами и расположенного между ними октаэдрического слоя ( $O$ ). Эти фрагменты соединяются в трехслойные пакеты, между которыми находятся крупные катионы и молекулы воды (рис. 4, 5).

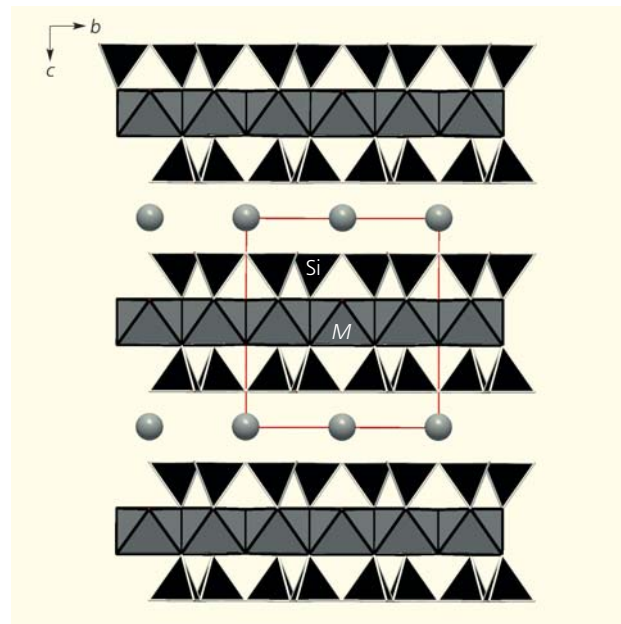


Рис. 4. Структура минералов группы слюд, общий вид.

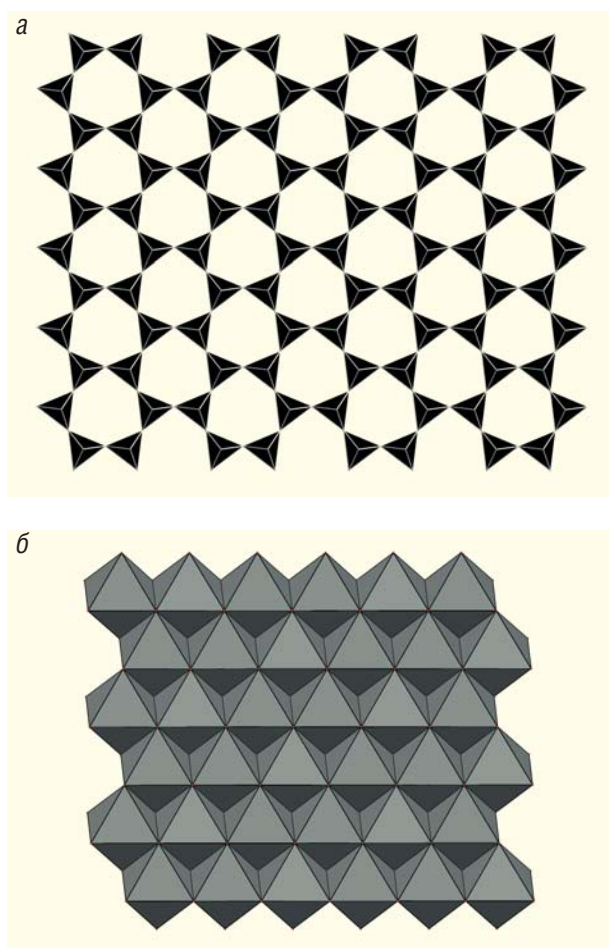


Рис.5. Тетраэдрический (Si,O)-слой (а) и октаэдрический O-слой (б) в структуре минералов группы слюд.

Слюды характеризуются широким изоморфизмом в катионных позициях. В обзоре Дж.Феррариса рассмотрено большое число слюд и их разновидностей, среди которых известны минералы, содержащие  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в количестве от нескольких до 17–19% [14]. Мы исследовали структуру высокохромовой диоктаэдрической слюды [15] из месторождения Слюдянка (Иркутская обл., Восточная Сибирь). И новый минерал назван по составу — **хромфиллитом** ( $\text{K}_{0.82}\text{Ba}_{0.14}\text{Na}_{0.04}$ )( $\text{Cr}_{1.42}\text{Al}_{0.28}\text{Mg}_{0.17}\text{V}_{0.13}$ )[ $\text{Si}_3\text{AlO}_{10}$ ](OH,F) $_2$ . Он обладает термоэффектом, не связанным с потерей летучих компонентов, а обусловленным разрушением кристаллической решетки при температуре 1180°C — более высокой, чем в мусковите. Параметры его моноклинной ячейки следующие:  $a = 5.240(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.103(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.93(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.59(3)^\circ$ ,  $V = 946 \text{ \AA}^3$ , пространственная группа  $C2/c$ . Доминирование  $\text{Cr}^{3+}$  над более мелким катионом  $\text{Al}^{3+}$  в октаэдрическом слое приводит к увеличению размеров  $M$ -октаэдра и параметра  $b$  по сравнению с другими диоктаэдрическими слюдами.

Другое наше исследование касается нового минерала группы флогопита. Особенности структуры флогопита связаны, главным образом, с составом октаэдрического слоя, в котором выделяются два типа октаэдров —  $M1$  и  $M2$ , различающихся по объему. Однако упорядоченного распределения катионов по позициям  $M1$  и  $M2$  октаэдрического слоя выявлено не было, а катионы Mg, Ti, Fe, как правило, распределялись по обеим позициям в различных пропорциях. Кроме того, катионный изоморфизм сопровождался изоморфизмом в анионных позициях, и в структурно изученных флогопитах состав анионной позиции обозначался как (OH,O,F) [16]. Таким образом, у нас было достаточно стимулов изучать структуру образца из щелочного базальта палеовулкана Ротенберг (Айфель, Германия), который отличается от флогопита повышенным содержанием титана (13.08 масс.%  $\text{TiO}_2$ ). Минерал моноклинный, с параметрами ячейки:  $a = 5.3165(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.2000(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.0602(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.354(2)^\circ$ ,  $V = 484.05 \text{ \AA}^3$ , пространственная группа  $C2/m$ . Мы установили, что в октаэдрическом слое состав упорядочивается по позициям двух октаэдров —  $M(1) = [\text{Ti}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}]$  и  $M(2) = [\text{Mg}_{1.2}\text{Fe}_{0.62}\text{Ti}_{0.14}\text{Cr}_{0.04}]$ , причем первый из них имеет меньший размер и характеризуется более сильным искажением (рис.6). А в анионной позиции находится атом кислорода [17]. Минерал утвержден в качестве нового минерального вида под названием **оксифлогопит**  $\text{K}(\text{Mg}_2\text{Ti})(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{O}_2$  [18].

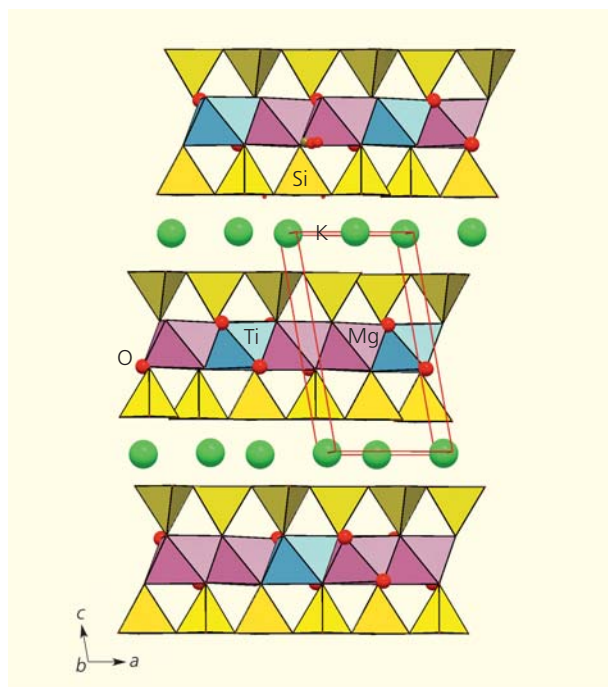


Рис.6. Структура оксифлогопита.

Еще один образец оксифлогопита найден А.В.Касаткиным в вулканиках Забайкалья [19] и изучен методами монокристалльного рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и мёссбауэровского анализа. Параметры его тригональной ячейки:  $a = 5.3248(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 29.788(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 731.45(8) \text{ \AA}^3$ , пространственная группа  $P3_112$ . Особенность минерала состава  $K(Mg, Fe^{3+})_3[Si_2Al_2O_{10}]F_2$  — повышенное содержание  $Fe^{3+}$ , подтвержденное мёссбауэровским анализом, и отсутствие в его составе ОН-групп по данным ИК-спектра. Трехслойные блоки объединяются крупными катионами К, в окружении которых располагаются 12 атомов кислорода:  $K-O = 2.95(1)–3.28(1) \text{ \AA}$ . Мы установили, что данный образец представляет собой новый 3М-политип слюды, в структуре которого первый и четвертый трехслойные пакеты трансляционно идентичны, в то время как второй и третий — сдвинуты по отношению к ним. Минерал отличался от высокомагниевого слюды с примесью железа из юго-западного района Уганды [20], и он стал второй находкой оксифлогопита и его политипной разновидностью.

## Амфиболы

Амфиболы — породообразующие минералы с общей формулой  $A_1B_2C_5[T_4O_{11}]_2X_2$ , где  $A = Li, K, Na$ ;  $B = Ca, Na, Mg, Fe^{2+}, Mn$ ;  $C = Mg, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Al, Mn, Ti, (Cr, V, Ni)$ ;  $T = Si, Al, (Ti)$  и  $X = OH, O, Cl, F$ . По распространенности в земной коре они уступают только полевым шпатам, кварцу и пироксенам. Их систематике посвящен обзор Ф.Хоторна [21].

Структурный тип амфиболов отличается от пироксенового тем, что пироксеновые цепочки спарены и образуют ленту из 6-членных колец (Si, Al)-тетраэдров (рис.7). Амфиболовые ленты тянутся вдоль кратчайшего периода  $\approx 5.3 \text{ \AA}$ , в то время как период  $\approx 9.9 \text{ \AA}$  отвечает расстоянию между трансляционно идентичными лентами. Между двумя амфиболовыми лентами зажаты О-ленты из реберно-связанных М-октаэдров, в которых чередуются двоянные и строенные октаэдры. Эти фрагменты формируют трехслойные блоки. Через вершины амфиболовых лент они объединяются между собой в трехмерную постройку, в каналах которой располагаются А-катионы.

Среди минералов группы амфибола выделяются кальциевые образцы, в том числе семейство горнблендита, к которому относятся четыре минерала: магнезио-горнблендит  $Ca_2(Mg_4Al)[AlSi_7O_{22}](OH)_2$ , ферро-горнблендит  $Ca_2(Fe_4^2+Al)[Si_7AlO_{22}](OH)_2$ , магнезио-ферри-фтор-горнблендит  $Ca_2(Mg_4Fe^{3+})[AlSi_7O_{22}]F_2$  и ферро-ферри-горнблендит  $Ca_2(Fe_4^{2+}Fe^{3+})[Si_7AlO_{22}](OH)_2$  [22].

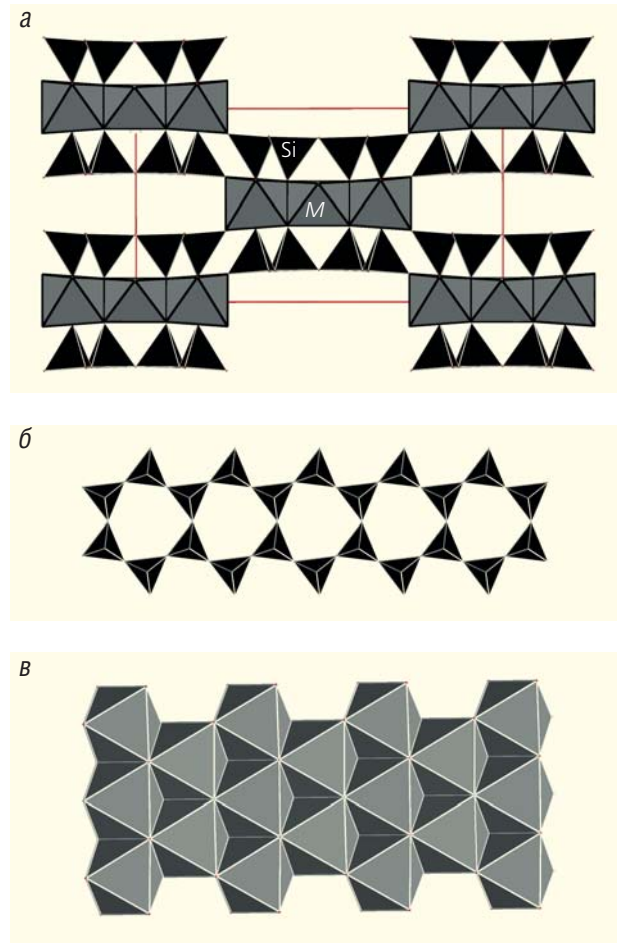


Рис.7. Структура минералов группы амфибола: общий вид каркаса (а), амфиболовая (Si,O)-лента (б) и О-лента (в).

Мы изучили образец потенциально нового кальциевого амфибола этого семейства из доломитового карьера Отамо (Финляндия), в котором он образует темно-зеленые до черных зерна в ассоциации с плагиоклазом, кальцитом и доломитом [23]. Параметры моноклинной ячейки этого минерала следующие:  $a = 9.855(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 18.084(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.289(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104.853(2)^\circ$ ,  $V = 911.1(2) \text{ \AA}^3$ , пространственная группа  $C2/m$ , а состав отвечает магнезио-ферри-горнблендиту с формулой  $Ca_2(Mg_4Fe^{3+})[(Si_7Al)O_{22}](OH)_2$ . Структура его аналогична магнезио-ферри-фтор-горнблендиту с замещением F на ОН-группу.

Другой высококальциевый амфибол с отношением  $Si/Al \approx 6/2$  изучен нами на образце из эффузивного комплекса Айфель палеовулкана Ротенберг (Германия). Химическая формула минерала близка к формуле оксикерсутита из вулканических пород Южной Гренландии [24], но в данном образце среди X-анионов доминировал фтор, а ОН-группы полностью отсутствовали. Как мы установили, особенностью этого минерала была необычно вы-

сокая степень катионного упорядочения, что послужило причиной понижения симметрии от типичной для представителей этого семейства моноклинной с пространственной группой  $C2/m$  до триклинной. Параметры псевдомоноклинной ячейки минерала:  $a = 5.3113(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 18.0457(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.8684(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105.543(4)^\circ$ , пространственная группа  $P1$ . В структуре присутствуют два топологически идентичных, но с различным распределением катионов, TOT-блока (рис.8). Таким образом, изученный нами образец с формулой  $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_2(\text{Ca}, \text{Na})_4(\text{Mg}, \text{Fe})_5(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ti})_5[\text{Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{44}](\text{F}, \text{O})_4$  представляет собой потенциально новый минерал, родственник амфиболам [25].

Амфиболы, наряду с некоторыми другими минералами, чувствительны к изменениям флюидного режима минералообразующей среды, который контролируется в первую очередь одновалентными анионами OH, F и Cl. В большинстве минералов этого семейства X-позиция в октаэдрических лентах занята OH-группами. Если в X-позиции высококальциевого (K, F)-эденита мы установили достаточно высокое содержание F (2.5 атома на ячейку) [26], то в другом высококальциевом образце

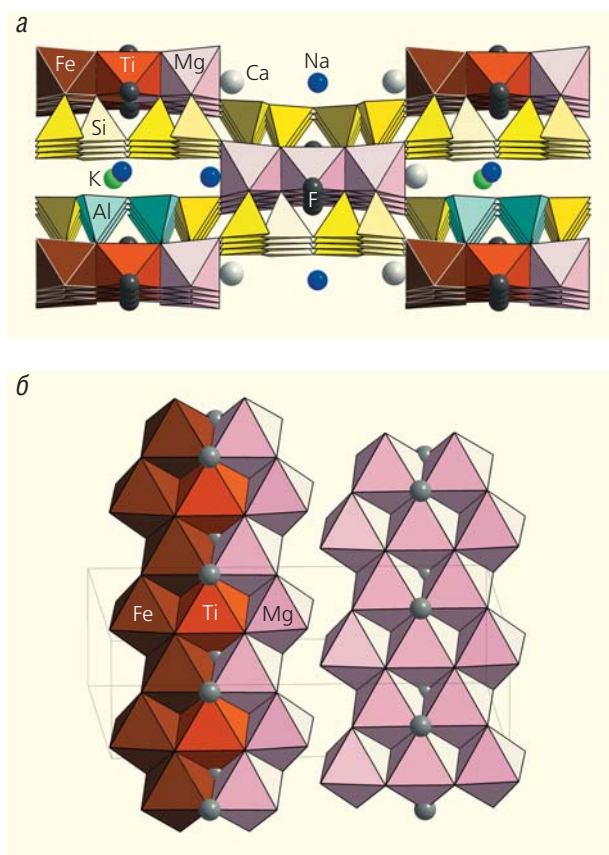


Рис.8. Структура высококальциевого фтор-керсутита: общий вид (а) и два типа O-лент (б).

$(\text{K}, \text{Na})\text{Ca}_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}](\text{Cl}, \text{OH})_2$ , наоборот, F оказалось чрезвычайно мало [27]. Изученный нами образец найден Г.А.Крутовым в Дашкесанском районе в 1936 г. Он был назван **дашкесанитом** по месту находки на Со–Fe месторождении Дашкесан (Малый Кавказ, Азербайджан). Позже этот минерал дискредитировали, а сравнительно недавно, по результатам повторного изучения оригинального материала, восстановили в статусе самостоятельного минерального вида с присвоением нового названия **хлоркалийгастингсит** [28]. Как и другие члены серии гастингсита, новый минерал моноклинный с параметрами элементарной ячейки:  $a = 9.964(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 18.31(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.351(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105.0(1)^\circ$ ,  $V = 943(2) \text{ \AA}^3$ , пространственная группа  $C2/m$ . Увеличенный по сравнению с гастингситом объем ячейки хлоркалийгастингсита позволяет разместить в нем большее количество атомов калия.

Во время полевых работ в Восточной Сибири (Республика Тыва) был найден амфибол с повышенным содержанием лития и железа. Образец в виде игольчатых агрегатов размером от 0.1 до 5 см по удлинению обнаружили в Сутлугских породах. Его необычный химический состав послужил стимулом для нашего детального исследования. Структурно минерал аналогичен представителям подгруппы педрисита, которые отличаются друг от друга лишь содержанием двух- и трехвалентного железа в разных пропорциях. Большинство из них фтористые и лишь три содержат OH-группы [29, 30]. Исследованный нами образец состава  $\text{NaLi}_2(\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2\text{Li})[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$  [31] характеризовался следующими параметрами моноклинной ячейки:  $a = 9.3716(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.649(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.2800(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.22(1)^\circ$ , пространственной группой  $C2/m$ . Он отличался от ранее изученных суммарным преобладанием  $\text{Fe}^{2+}$  над Mg и присутствием OH-группы. КНМНК утвердила этот Li-амфибол в качестве нового минерального вида под названием **ферропедрисита** [32].

### Пириболы

Рассмотренные нами силикатные минералы трех основных минералогических групп разнообразны по химическому составу, топологии и симметрии, но эти различия не выходят за пределы кристаллохимических характеристик, присущих данным группам. В семейства пириболов и биопириболов входят минералы промежуточного строения. Они обладают кристаллохимическими особенностями, которые затрудняют отнесение их к какой-либо определенной минералогической группе: в них содержатся признаки двух или всех трех групп. Такие

структуры появляются в результате термодинамической нестабильности в процессе роста.

Особенности семейства пироболов установлены в цепочечно-ленточных структурах, переходных между амфиболами и пироксенами [33]. Пример такого гибридного строения демонстрирует **честерит**  $(\text{Mg,Fe}^{2+})_{17}\text{Si}_{20}\text{O}_{54}(\text{OH})_6$ , содержащий поэтажно расположенные трехцепочечные (амфибол + пироксен) и двухцепочечные (амфибол) фрагменты. Он назван по месту находки в Честере (штат Вермонт, США) вместе с джимтомпсонитом, антофиллитом, кумингтонитом и тальком [34].

Симметрия честерита ромбическая (пространственная группа  $A2_1ma$ ), параметры ячейки:  $a = 18.61 \text{ \AA}$ ,  $b = 45.31 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.30 \text{ \AA}$ . Структура честерита характеризуется расположенными в шахматном порядке блоками двух типов, в которых O-ленты состоят из Mg-октаэдров, но имеют разную ширину —  $[4 \times 4]$  и  $[2 \times 3]$ . Соответствующая первому блоку Si-лента широкая и включает три пироксеновые цепочки, а во втором блоке она состоит из двух пироксеновых цепочек (как обычная амфиболовая Si-лента). Тетраэдры в обеих лентах ориентированы в противоположных направлениях вдоль  $a$ -параметра, а ленты тянутся вдоль короткого периода  $c$  и чередуются вдоль длинного  $b$ -параметра (рис.9).

## Биопироболы

Биопироболы — редкие железомagneзиальные минералы, приуроченные к метаморфизованным ультраосновным породам и скарнам. Их изучение связано с трудностями из-за несовершенства кристаллов и склонности к образованию вростков и взаимных прорастаний. Биопироболы — продукты полимеризации пироксеновых цепочек, они содержат протяженные трехцепочечные и смешанноцепочечные фрагменты. Из них структурно изучены несколько минералов, в том числе трехцепочечные **джимтомпсонит** и **клиноджимтомпсонит** из Честера [34].

**Джимтомпсонит**  $(\text{Mg,Fe}^{2+})_5\text{Si}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  найден в ассоциации с честеритом, антофиллитом, кумингтонитом, тальком и назван в честь Дж.Томпсона — петролога из Гарвардского университета (Кембридж, США). Симметрия **джимтомпсонита** ромбическая (пространственная группа  $Pbca$ ), а **клиноджимтомпсонита** — моноклинная (пространственная группа  $C2/c$ ). Параметры ячейки обоих

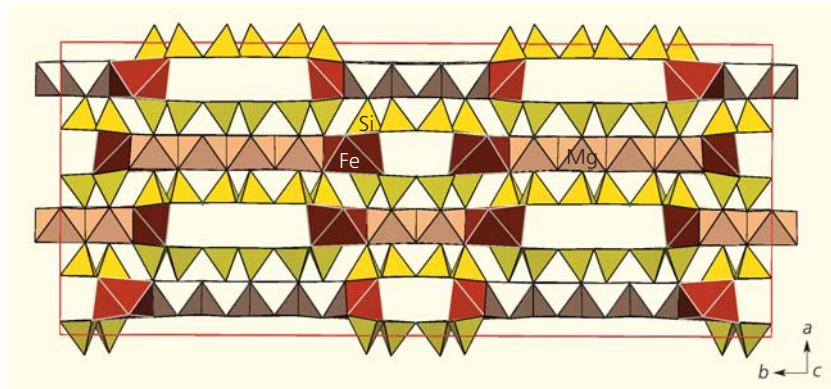


Рис.9. Структура честерита.

минералов соответствуют:  $a = 18.63 \text{ \AA}$ ,  $b = 27.23 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.30 \text{ \AA}$  и  $a = 9.87 \text{ \AA}$ ,  $b = 27.24 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.32 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 109.5^\circ$ . Удвоение параметра  $a$  в **джимтомпсоните** обусловлено наличием двух ориентаций октаэдров O-слоя (рис.10,а). Параметр  $b$  в обоих минералах увеличен, так как в их структурах O-ленты шириной  $[4 \times 4]$  состоят из реберно-связанных Mg-октаэдров, которые наращены с двух сторон  $\text{Fe}^{2+}$ -восьмигранниками. Si-ленты состоят из трех пироксеновых цепочек, образующих амфиболовую ленту, которая наращена пироксеновой цепочкой до трехрядной. Как и в структуре честе-

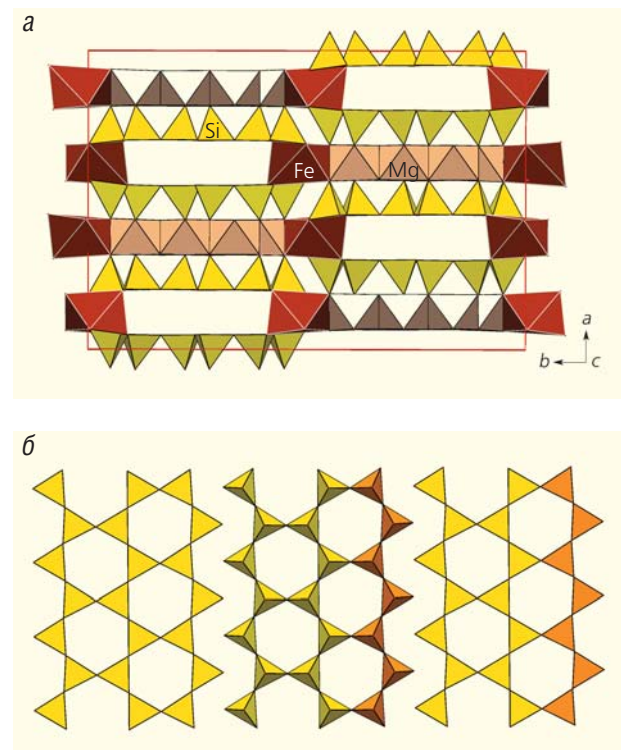


Рис.10. Общий вид структуры джимтомпсонита (а) и два типа лент из (Si,O)-тетраэдров (б).



рита, тетраэдры в лентах ориентированы в противоположные стороны, а сами ленты чередуются вдоль длинного  $b$ -параметра.

### Биоболы

По аналогии с семействами пириболов и биопириболов (и в дополнение к ним) логично использовать термин «биоболы» для минералов со структурами на основе фрагментов слюд и амфиболов. К такому семейству можно отнести и **ершовит**  $\text{Na}_4\text{K}_3(\text{H}_2\text{O})_4[\text{M}_2(\text{OH})_2] \cdot [\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2]$  ( $M = \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}, \text{Ti}, \text{Mg}$ ), о котором я писала в начале статьи [1, 2].

Как и в амфиболах, основой структуры ершовита (см. рис.1) служат трехслойные блоки линейной конфигурации. Минерал характеризуется триклинной ячейкой:  $a = 10.244(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.924(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.276(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 103.491(2)^\circ$ ,  $\beta = 96.960(3)^\circ$ ,  $\gamma = 91.945(3)^\circ$ ,  $V = 620.8 \text{ \AA}^3$ , пространственная группа  $P\bar{1}$ . Вдоль короткого периода тянутся (Si,O)-ленты амфиболового типа, которые определяют величину параметра  $c = 5.28 \text{ \AA}$ , а период  $a = 10.24 \text{ \AA}$  отвечает расстоянию между трансляционно идентичными (Si,O)-лентами. Поскольку из пяти позиций  $M$ -катионов в данной структуре сохраняются лишь две, многорядная лента редуцируется в одинарную  $O$ -цепочку пироксенового типа, а в остальных октаэдрических позициях располагаются атомы Na, которые с обеих сторон наращивают  $O$ -цепочки с образованием  $O$ -слоя (рис.11). Основные отличия от амфиболов заключаются в упаковке трехслойных модулей вдоль оси  $b$ : в амфиболах они располагаются в шахматном порядке, удваивая период  $b$ , а в ершовите — послойно, параллельно друг другу. Благодаря такому способу укладки структуры ер-

шовита можно сравнить со слюдой, в которой октаэдрический слой состоит из  $M$ - и Na-октаэдров, а водородные связи между тетраэдрическими лентами заменяют отсутствующие Si-тетраэдры. Как и в слюдах, связь между модулями осуществляется полиэдрами калия.

Ершовит — гидротермальный минерал, кристаллизующийся на заключительных стадиях формирования из остаточных силикатно-солевых жидкостей при изоморфном замещении  $M$ -катионов на атомы Na и дефиците кремния, что отразилось и на физических свойствах минерала. В частности, ершовит отличается от амфибола более низкой твердостью, способностью разлагаться кислотами при комнатной температуре, а также наличием совершенной спайности по плоскостям (100) и (010), которые пересекаются под углом около  $90^\circ$ . Плоскости спайности в амфиболах отвечают призме (110) и пересекаются под углом  $120^\circ$ . **Параершовит**, описанный А.П.Хомяковым с соавторами, представляет собой полный структурный аналог ершовита, в котором  $\text{Fe}^{2+}$  заменяется  $\text{Fe}^{3+}$  [35].

К биоболам могут быть отнесены и палысепиолы. О них я писала в «Природе»\*. Это глинистые минералы, в структурах которых расположенные в шахматном порядке трехслойные блоки сдвинуты относительно друг друга. При этом амфиболовые  $O$ -ленты остаются изолированными, а кремнекислородные ленты соединяются в гофрированные сетки с 6-членными кольцами, в которых чередуются Si-тетраэдры двух ориентаций. Несмотря на присутствие инвертированных тетраэдров во всех этих структурах, они описываются формулой тетраэдрического слоя слюды  $[\text{Si}_3\text{O}_{20}]$ .  $O$ -ленты различаются не только составом катионов, но и количеством октаэдров, а, следовательно, шириной и формой. С этим связано и соотношение числа противоположно ориентированных тетраэдрических цепочек в сетках. Минералы с соотношением количества противоположно ориентированных цепочек 2:2 и 3:3 относятся к группам палыгорскита и сепиолита соответственно (рис.12), а также и к некоторым другим, которые Феррарис объединил в полисоматическое семейство палысепиолов [36].

На монокристалльном образце, предоставленном для структурных исследований Н.В.Чукановым, мы исследовали родственный туперсуатсиаиту натрий-кальциевый минерал, который я также упоминала в начале статьи [3]. Минерал найден в полости эффузивной породы (фонолита), вскры-

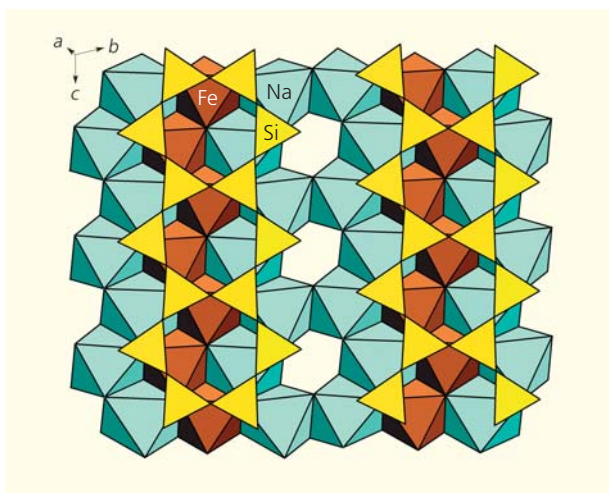


Рис.11. Структура ершовита:  $O$ -слой из октаэдров Fe и Na и амфиболовые (Si,O)-ленты.

\* *Расцветаева Р.К.* Палысепиолы: о новом минерале семейства палыгорскит—сепиолит. Природа. 2021; 8: 16–26.

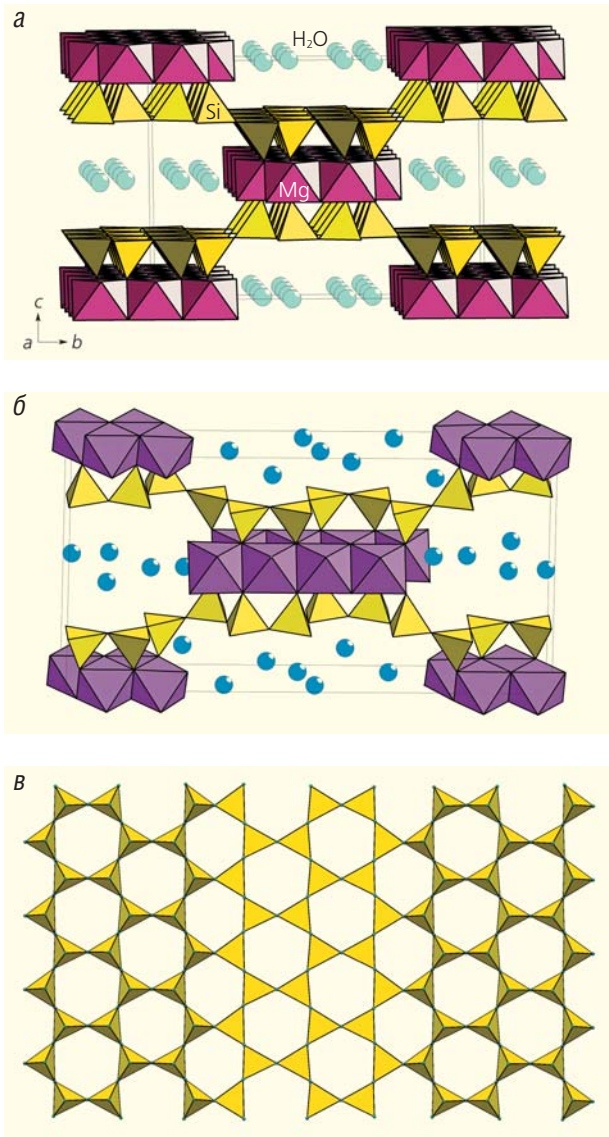


Рис.12. Структура палыгорскита (а), сепиолита (б) и их кремнекислородные сетки (в).

той карьером Арис (Виндхук, Намибия). Он характеризуется триклинной (псевдомоноклинной) ячейкой:  $a = 5.253(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.901(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.727(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.02(1)^\circ$ ,  $\beta = 97.28(1)^\circ$ ,  $\gamma = 89.95(1)^\circ$ , пространственная группа  $P\bar{1}$ . В структуре Са-туперссуатсиаита  $\text{NaCaFe}_3^{2+}[\text{Si}_8\text{O}_{18.5}(\text{OH})_{1.5}](\text{OH})_{5.5} \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$  тетраэдрическая кремнекислородная сетка сочетает особенности сеток как палыгорскита, так и сепиолита (рис.13). Найденное нами расщепление позиций двух атомов кремния формирует два статистически реализующихся варианта данных сеток.

\* \* \*

Силикатные минералы с кремнекислородными радикалами промежуточного строения, между пи-

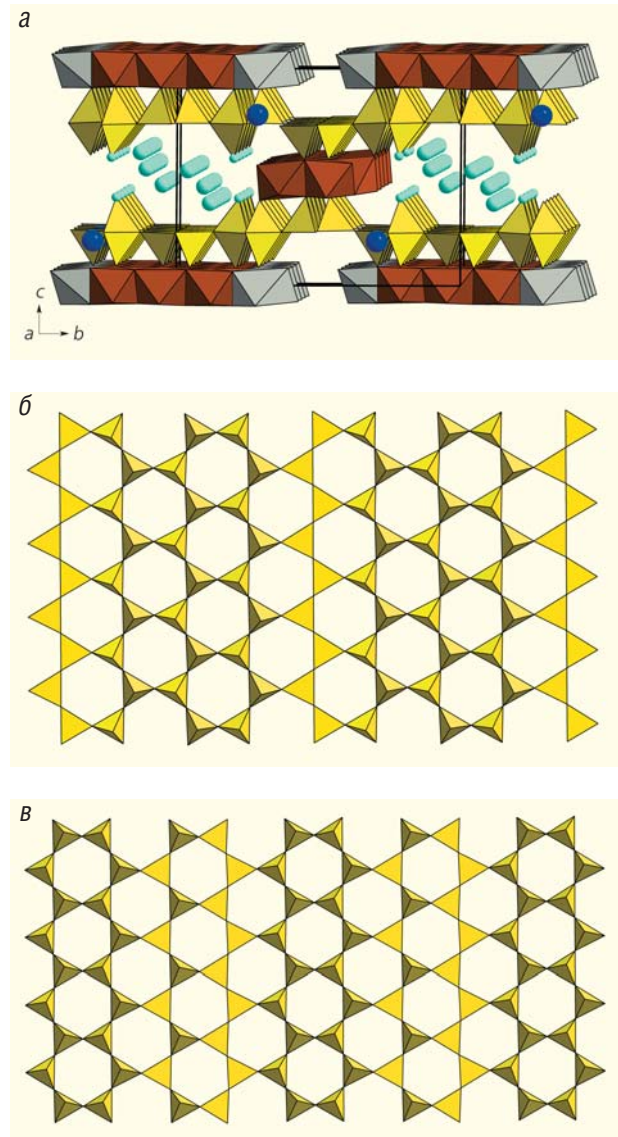


Рис.13. Структура Са-туперссуатсиаита (а) и два типа кремнекислородных слоев в его структуре (б) и (в).

роксеновыми и амфиболовыми (пириболы), слюдяными, пироксеновыми и амфиболовыми (биопириболы) и слюдяными и амфиболовыми (предложенные мною биоболы), отличаются от представителей основных минералогических групп (пироксенов, слюд и амфиболов) химическими и структурными особенностями, а также физическими свойствами. Их происхождение указывает на специфические условия кристаллизации. Выделение гибридных минералов в семейства биопириболов дополняет существующую классификацию минералогических групп и используется петрологами, изучающими верхнюю мантию, для получения структурной и генетической информации о минералообразующих процессах. ■

## Литература / References

1. Хомяков А.П., Меньшиков Ю.П., Расцветаева Р.К., Нечелюстов Г.Н. Ершовит  $\text{Na}_4\text{K}_3(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ti})_2\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  — новый минерал. Записки Всерос. минерал. об-ва. 1993; 1: 116–120. [Khomiyakov A.P., Menshikov Y.P., Rastsvetaeva R.K., Nchelyustov G.N. Ershovite,  $\text{Na}_4\text{K}_3(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ti})_2\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , a new mineral. Notes of the Russian Mineralogical Society. 1993; 1: 116–120. (In Russ.)]
2. Расцветаева Р.К., Рехлова О.Ю., Хомяков А.П. Кристаллическая структура нового природного Na, K, Fe-силиката. Кристаллография. 1991; 36(4): 892–897. [Rastsvetaeva R.K., Rekhlova O.Y., Khomyakov A.P. Crystal structure of a new natural Na, K, Fe-silicate. Crystallography Reports. 1991; 36: 500–503.]
3. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Верин И.А. Кристаллическая структура минерала  $\text{NaCaFe}_{2.5}^{2+}[\text{Si}_8\text{O}_{18.5}(\text{OH})_{1.5}](\text{OH})_{5.5} \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$  — нового представителя группы палыгорскита. Кристаллография. 2012; 57(1): 50–55. [Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M., Verin I.A. Crystal structure of the  $\text{NaCaFe}_{2.5}^{2+}[\text{Si}_8\text{O}_{18.5}(\text{OH})_{1.5}](\text{OH})_{5.5} \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$  mineral — a new representative of the palygorskite group. Crystallography Reports. 2012; 57(1): 43–48.]
4. Johannsen A. Petrographic terms for field use. J. Geol. 1911; 19: 317–322.
5. Thompson J.B.Jr. Biopyriboles and polysomatic series. Amer. Miner. 1978; 63: 239–249.
6. Veblen D. Polysomatism and polysomatic series: A review and applications. Amer. Miner. 1991; 76: 801–826.
7. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М. Кристаллохимия силикатов с трехслойными TOT- и HOH-модулями слоистого, ленточного и смешанного типа. Кристаллография. 2011; 56(6): 975–1000. [Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M. Crystal chemistry of silicates with three-layer TOT- and HOH-modules of layered, tape and mixed types. Crystallography Reports. 2011; 56(6): 910–934.]
8. Morimoto N., Fabries J., Ferguson A.K. et al. Nomenclature of Pyroxenes. Amer. Miner. 1988; 73: 1123–1133.
9. Ohashi Y., Finger L.W. The role of octahedral cations in pyroxenoid crystal chemistry. I. Bustamite, Wollastonite, and the pectolite—schizolite—serandite series sample Mn-85 from Mitsuka, Gifu, Japan. Amer. Miner. 1978; 63: 274–278.
10. Чуканов Н.В., Аксенов С.М., Расцветаева Р.К. и др. Мендигит  $\text{Mn}_2\text{Mn}_2\text{MnCa}(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$  — новый минеральный вид из вулканического района Айфель, Германия. Записки РМО. 2015; 144(2): 48–60. [Chukanov N.V., Aksenov S.M., Rastsvetaeva R.K. et al. Mendigite  $\text{Mn}_2\text{Mn}_2\text{MnCa}(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$  — a new mineral species from Eifel volcanic region, Germany. Notes of the Russian Mineralogical Society. 2015; 144(2): 48–60. (In Russ.)]
11. Аксенов С.М., Щипалкина Н.В., Расцветаева Р.К. и др. Высокожелезистый бустамит из Брокен Хилла, Австралия: кристаллическая структура и особенности катионного упорядочения. Кристаллография. 2015; 60(3): 385–390. [Aksenov S.M., Shipalkina N.V., Rastsvetaeva R.K. et al. Iron-rich bustamite from Broken Hill, Australia: the crystal structure and cation-ordering features. Crystallography Reports. 2015; 60: 340–345.]
12. Щипалкина Н.В., Аксенов С.М., Чуканов Н.В. и др. Пироксеноиды ряда пироксмангит — пироксферроит из ксенолитов палеовулкана Беллерберг (Айфель, Германия): вариации химического состава и особенности распределения катионов. Кристаллография. 2016; 61(6): 896–904. [Shchipalkina N.V., Aksenov S.M., Chukanov N.V. et al. Pyroxenoids of pyroxmangite—pyroxferroite series from xenoliths of Bellerberg Paleovolcano (Eifel, Germany): Chemical variations and specific features of cation distribution. Crystallography Reports. 2016; 61(6): 931–939.]
13. Shchipalkina N.V., Chukanov N.V., Pekov I.V. et al. Ferrorhodonite,  $\text{CaMn}_3\text{Fe}[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$  a new mineral species from Broken Hill, New South Wales, Australia. Phys. Chem. Minerals. 2017; 44: 323–334.
14. Ferraris G., Ivaldi G. Structural features of micas. Rev. Miner. Geochem. 2002; 46(1): 117–153.
15. Евсюнин В.Г., Кашаев А.А., Расцветаева Р.К. Кристаллическая структура нового представителя Cr-слюд. Кристаллография. 1997; 42(4): 628–631. [Evsyunin V.G., Kashaev A.A., Rastsvetaeva R.K. Crystal structure of a new Cr-micas representative. Crystallography Reports. 1997; 42(4): 571–574.]
16. Scordari F., Ventruti G., Sabato A. et al. Ti-rich phlogopite from Mt. Vulture (Potenza, Italy) investigated by a multianalytical approach: substitutional mechanisms and orientation of the OH dipoles. Europ. J. Miner. 2006; 18: 379–391.
17. Чуканов Н.В., Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Моккель Ш. Новые данные о высокотитановом биотите. Проблема «воданита». Новые данные о минералах. Вып. 43. М., 2009; 72–77. [Chukanov N.V., Rosenberg K.A., Rastsvetaeva R.K., Mockel Sh. New data on Ti-rich biotite. «Vodanite» problem. New Data on Minerals. Moscow, 2009; 43: 72–77. (In Russ.)]
18. Чуканов Н.В., Муханова А.А., Расцветаева Р.К. и др. Оксифлогопит  $\text{K}(\text{Mg}, \text{Ti}, \text{Fe})_3[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{O}, \text{F})_2$  — новый минерал группы слюд. Записки РМО. 2010; 139(3): 31–40. [Chukanov N.V., Mukhanova A.A., Rastsvetaeva R.K. et al. Oxyphlogopite  $\text{K}(\text{Mg}, \text{Ti}, \text{Fe})_3[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{O}, \text{F})_2$  — a new mineral of mica group. Notes of the Russian Mineralogical Society. 2010; 139(3): 31–40. (In Russ.)]
19. Chukanov N.V., Aksenov S.M., Kasatkin A.V. et al. 3T polytype of an iron-rich oxyphlogopite from the Bartoy volcanic field, Transbaikalia: Mössbauer, infrared, Raman spectroscopy, and crystal structure. Phys. Chem. Min. 2019; 46(10): 899–908.
20. Schingaro E., Lacalamita M., Scordari F., Mesto E. 3T-phlogopite from Kasenyi kamafugite (SW Uganda): EPMA, XPS, FTIR, and SCXRD study. Amer. Miner. 2013; 98: 709–717.
21. Hawthorne F.C., Oberti R., Harlow G.E. et al. Nomenclature of the amphibole supergroup. Amer. Miner. 2012; 97: 1031–2048.
22. Hawthorne F.C., Oberti R., Harlow G.E. et al. Nomenclature of the amphibole supergroup. Canad. Miner. 2006; 44: 1–21.

23. Зарубина Е.С., Аксенов С.М., Чуканов Н.В., Расцветова Р.К. Кристаллическая структура магнезио-ферри-горнблендита  $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe}^{3+})[(\text{Si}_7\text{Al})\text{O}_{22}](\text{OH})_2$  — потенциально нового минерала надгруппы амфибола. Докл. РАН. 2016; 470(1): 43–49. [Zarubina E.S., Aksenov S.M., Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K. Crystal structure of magnesio-ferri-hornblende  $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe}^{3+})[(\text{Si}_7\text{Al})\text{O}_{22}](\text{OH})_2$  as a potentially new mineral of the amphibole supergroup. Doklady Chemistry. 2016; 470(1): 245–251.]
24. Hawthorne F.C., Grundy H.D. The crystal chemistry of the amphiboles II. Refinement of the crystal structure of oxy-kaersutite. Miner. Mag. 1973; 39: 390–400.
25. Расцветова Р.К., Аксенов С.М. Кристаллическая структура минерала  $(\text{Na,Ca,K})_2(\text{Ca,Na})_4(\text{Mg,Fe})_5(\text{Mg,Fe,Ti})_5[\text{Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{44}](\text{F,O})_4$  — триклинного представителя семейства амфиболов. Кристаллография. 2012; 57(3): 430–435. [Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M. Crystal structure of the mineral  $(\text{Na,Ca,K})_2(\text{Ca,Na})_4(\text{Mg,Fe})_5(\text{Mg,Fe,Ti})_5[\text{Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{44}](\text{F,O})_4$ ; triclinic representative of the amphibole family. Crystallography Reports. 2012; 57(3): 375–380.]
26. Расцветова Р.К., Пуцаровский Д.Ю., Боруцкий Б.Е. Кристаллическая структура хибинского К,Ф-эденита. Кристаллография. 1995; 40(1): 33–36. [Rastsvetaeva R.K., Pushcharovsky D.Y., Borutskii B.E. Crystal structure of Khibiny K,F-edenite. Crystallography Reports. 1995; 40(1): 27–30.]
27. Расцветова Р.К., Пуцаровский Д.Ю., Виноградова Р.А., Пеков И.В. Кристаллическая структура дашкесанита. Кристаллография. 1996; 41(1): 65–69. [Rastsvetaeva R.K., Pushcharovsky D.Y., Vinogradova R.A., Pekov I.V. Crystal structure of dashkesanite. Crystallography Reports. 1996; 41(1): 58–62.]
28. Пеков И.В., Чуканов Н.В., Нефедова М.Е. и др. Хлоркалийгастингсит  $(\text{K,Na})\text{Ca}_2(\text{Fe}^{2+},\text{Mg})_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}](\text{Cl,OH})_2$ : реабилитация и новое название дашкесанита. Записки РМО. 2005; 134(6): 31–36. [Pekov I.V., Chukanov N.V., Nefedova M.E. et al. Chlorkalihactingsite  $(\text{K,Na})\text{Ca}_2(\text{Fe}^{2+},\text{Mg})_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}](\text{Cl,OH})_2$ : rehabilitation and new name of dashkesanite. Notes of the Russian Mineralogical Society. 2005; 134(6): 31–36. (In Russ.)]
29. Oberti R., Boiocchi M., Hawthorne F.C. et al. Magnesio-ferri-fluoro-hornblende from Portoscuso, Sardinia, Italy: description of a newly approved member of the amphibole supergroup. Miner. Mag. 2015; 79: 247–251.
30. Oberti R., Boiocchi M., Hawthorne F.C. et al. Ferro-ferri-hornblende from the Traversella Mine (Ivrea, Italy): occurrence, mineral description and crystal-chemistry. Miner. Mag. 2016; 80(7): 1223–1242.
31. Аксенов С.М., Расцветова Р.К., Коноваленко С.И. и др. Кристаллическая структура и микродвойникование ферро-педрицита, нового литиевого амфибола. Кристаллография. 2015; 60(4): 547–551. [Aksenov S.M., Rastsvetaeva R.K., Konovalenko S.I. et al. The crystal structure and microtwinning of ferro-pedrizite, a new lithium amphibole. Crystallography Reports. 2015; 60(4): 493–497.]
32. Konovalenko S.I., Ananyev S.A., Chukanov N.V. et al. Ferro-pedrizite,  $\text{NaLi}_2(\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2\text{Li})\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ , a new amphibole-supergroup mineral from the Sutlug pegmatite, Tyva Republic, Russia. Europ. J. Miner. 2015; 27(3): 417–426.
33. Chisholm J.E. Pyribole structure types. Miner. Mag. 1981; 44: 205–216.
34. Veblen D.R., Burnham C.W. New biopyriboles from Chester, Vermont: II. The crystal chemistry of jimthompsonite, clinojimthompsonite, and chesterite, and the amphibole-mica reaction. Amer. Miner. 1978; 63: 1053–1073.
35. Khomyakov A.P., Camara F., Sokolova E. et al. Paraershovite,  $\text{Na}_3\text{K}_3\text{Fe}_2^{3+}(\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{OH})_2(\text{OH})_2\text{O}_4$ , a new mineral species from the Khibina Alkaline massif, Kola Peninsula, Russia: Description and crystal structure. Canad. Miner. 2010; 48: 279–290.
36. Ferraris G., Gula A. Polysomatic aspects of microporous minerals — heterophyllosilicates, palysepioles and rhodesite related structures. Rev. Mineral. Geochem. 2005; 57: 69–104.

## Piriboles — Bioboles — Biopyriboles: Transitional Structural Types for Pyroxenes, Amphiboles, and Micas

R.K.Rastsvetaeva

Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics”, Russian Academy of Sciences (Moscow, Russia)

The structure of a large number of silicate minerals is based on three-layer blocks consisting of two *T*-radicals of vertex-connected silicon-oxygen tetrahedra and an *O*-radical of edge-connected octahedra between them. Three-layer blocks are of different lengths — from infinite two-dimensional (micas) to infinite one-dimensional (pyroxenes, pyroxenoids, and amphiboles). The crystal-chemical diversity of these minerals results from the variations in the chemical composition of the blocks, their geometric characteristics, and topology and symmetry of their location in the structure. Such diversity covers the wide range of structures, from layered (and pseudo-layered) to the frame ones. Hybrid structures combining two-dimensional fragments of different widths with one-dimensional ones are formed under specific crystallization conditions. The study of these minerals opens the potential for the synthesis of layered and pseudo-layered microporous compounds with desired properties.

**Keywords:** pyroxenes, amphiboles, micas, pyriboles, biopyriboles, bioboles, crystal structure.