

# Содружество модулей: структура роймиллерита — нового минерала из Намибии

Р.К.Расцветаева,

доктор геолого-минералогических наук

С.М.Аксенов,

кандидат геолого-минералогических наук

Институт кристаллографии и фотоники имени А.В.Шубникова РАН  
Москва

Месторождения минералов с халькофильными элементами (Pb, Sb, Bi, Zn и др.) относительно редки. Они известны в Македонии, Намибии (близ г.Цумеба), США (штат Нью-Джерси) и в Швеции. Эти месторождения отличаются чрезвычайно широким разнообразием минералов. Многие из них — «эндемики» (т.е. не известны в других местах). В частности, на медно-свинцовом месторождении Комбат в Намибии открыто 13 минеральных видов [1]. А недавно с нашим участием открыт еще один минерал — роймиллерит  $Pb_{24}Mg_9(Si_9AlO_{28})(SiO_4)(BO_3)(CO_3)_{10}(OH)_{14}O_4$ , названный в честь геолога и минералога Р.Миллера, за его вклад в изучение геологии Намибии [2]. Минерал и его название утверждены Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (IMA №2015-093). Образец роймиллерита под номером 20080176 хранится в Музее естествознания в Стокгольме.

**Роймиллерит** найден Э.Йонссоном в гидротермальных породах месторождения Комбат, в долине Отави (Северная Намибия). Его прозрачные, бесцветные (иногда светло-розовые) пластинчатые кристаллы размером до 1.2 мм в поперечнике и 0.3 мм толщиной (рис.1) встречаются в ассоциации с яacobситом, церусситом, гаусманнитом, салинитом, родохрозитом и баритом.

Мы выполнили семь химических анализов этого минерала с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA-II XMU, которые укладываются в эмпирическую формулу ( $Z=1$ ):  $Pb_{24.12}Mg_{8.74}Mn_{1.25}Fe_{0.94}V_{1.03}Al_{1.04}C_{9.46}Si_{9.39}H_{14.27}O_{83}$ . Содержания воды и  $CO_2$  определены газовой хроматографией по продуктам сгорания при  $1200^\circ C$ . Количество  $V_2O_5$  определено по структурным данным и подтверждено ИК-спектроскопией.

Кристаллическая структура роймиллерита найдена методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на основе эксперимента, полученного от бесцвет-



Рис.1. Кристаллы роймиллерита (R) с церусситом (белые) и яacobситом (черные). Ширина поля 2.9 мм.

ного монокристалла размером  $0.11 \times 0.12 \times 0.14$  мм с использованием дифрактометра Bruker Карра Apex Duo, который оснащен CCD-детектором. Новый минерал оказался триклинным с параметрами ячейки:  $a = 9.315(1)$ ,  $b = 9.316(1)$ ,  $c = 26.463(4)$  Å,  $\alpha = 83.295(3)^\circ$ ,  $\beta = 83.308(3)^\circ$ ,  $\gamma = 60.023(2)^\circ$ ,  $V = 1971.2(6)$  Å<sup>3</sup>, пространственная группа  $P\bar{1}$ . Модель структуры получена методом charge flipping по программе SuperFlip [3], а ее уточнение выполнено по программе Jana 2006 [4] до  $R$ -фактора достоверности 5.7% с использованием  $9306 I > 3\sigma(I)$ .

В основе кристаллической структуры роймиллерита лежит чередование пиррофиллитоподобного  $TOT$ -модуля  $Mg_9(OH)_8[(Si,Al)_{10}O_{28}]$  с  $I$ -блоком ( $I$  — interstitial — промежуточный, или межмодулярный)  $Pb_{24}(OH)_6O_4(CO_3)_{10}(BO_3, SiO_4)$ , который со-

**Ключевые слова:** новый минерал, роймиллерит, бритвинит, молибдофиллит, кристаллическая структура, месторождение Комбат, Намибия.

**Key words:** new mineral, roymillerite, britvinite, molybdophyllite, crystal structure, Kombat Mine, Namibia.

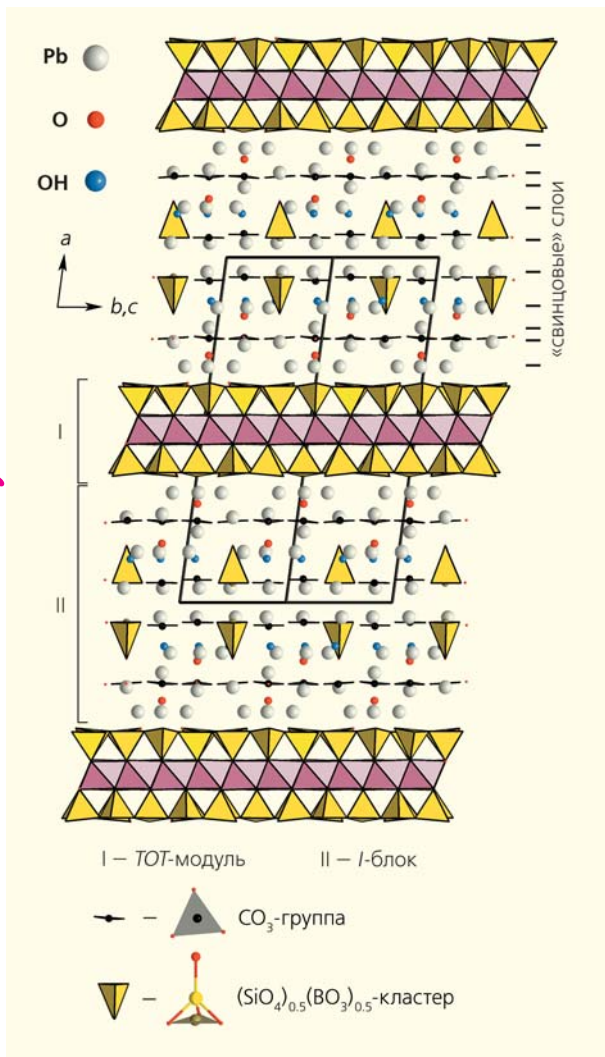


Рис.2. Общий вид кристаллической структуры роймиллерита.

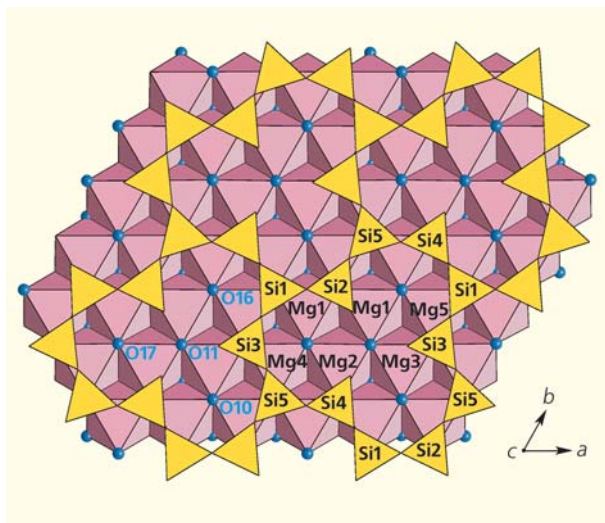
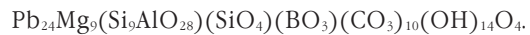


Рис.3. TOT-модуль в структуре роймиллерита. Второй тетраэдрический слой находится под октаэдрическим.

держит свинец, карбонатные, боро- и кремнекислородные группы. Конечно, идеализированная формула выглядит значительно проще:



Тем не менее, как видно из рисунка структуры, разделение формулы на две части с разным составом оправданно (рис.2).

**TOT-модуль** в роймиллерите содержит центральный O (октаэдрический) слой реберно связанных MgO<sub>6</sub>-октаэдров (O = O, OH), соединяющий два слоя (Si,Al)O<sub>4</sub>-тетраэдров (T-слои). Тетраэдрический слой в слюдах (и в частности, в пиррофиллите) построен из шестичленных колец, а в слое роймиллерита одного тетраэдра, общего для трех колец, не хватает. Благодаря этому они образуют одно большое гофрированное кольцо (рис.3). Ранее такую оригинальную сетку (Si<sub>5</sub>O<sub>14</sub>) с крупными 12-членными петлями мы нашли в структурах бритвинита и молибдофиллита [5, 6].

**I-блок** в структуре роймиллерита содержит 10 «свинцовых» слоев. Соседние пары свинцовых слоев разделены «карбонатным», состоящим из изолированных CO<sub>3</sub>-групп. Два центральных карбонатных слоя включают также гетерополиэдрический [(SiO<sub>4</sub>)<sub>0.5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>0.5</sub>]-кластер, сходный с кластером в структуре бритвинита [5]. Полиэдры свинца характеризуются координационными числами от 5 до 7 и средними расстояниями <Pb–O> от 2.47 до 2.68 Å (более длинные, слабые связи Pb–O > 3 Å). Все эти разноматные полиэдры, соединяясь вершинами, ребрами и гранями, образуют сплошную массу, внутри которой утоплены CO<sub>3</sub>- и BO<sub>3</sub>-треугольники и дополнительные SiO<sub>4</sub>-тетраэдры. Изображение и описание таких структур чрезвычайно громоздкое, а сравнение их с родственными структурами лишено простоты и ясности. И тут на выручку приходит «антикристаллохимия», т.е. кристаллохимия анионоцентрированных комплексов, обратных по знаку заряда. Рассказ об этих соединениях был ранее опубликован в «Природе»\*.

Если в классической кристаллохимии рассматриваются тетраэдры (или иные полиэдры) из атомов кислорода вокруг катиона, то «нетрадиционная» кристаллохимия строится на катионных тетраэдрах, в которых центральным атомом служит анион, а в вершинах располагаются атомы металла. Такой подход, разработанный российскими кристаллохимиками С.В.Кривовичевым и С.К.Филатовым [7], успешно применяется к соединениям, которые образуются в специфических условиях и содержат «дополнительные» атомы кислорода, не входящие в классические тетраэдры и треугольники (или в какие-либо другие анионные группы) и занимающие в структуре обособленное положение. В роймиллерите в I-блоке содержатся два «дополнительных» атома

\* См. Расцветова П.К. Антимирь // Природа. 2009. №4. С.51–56.

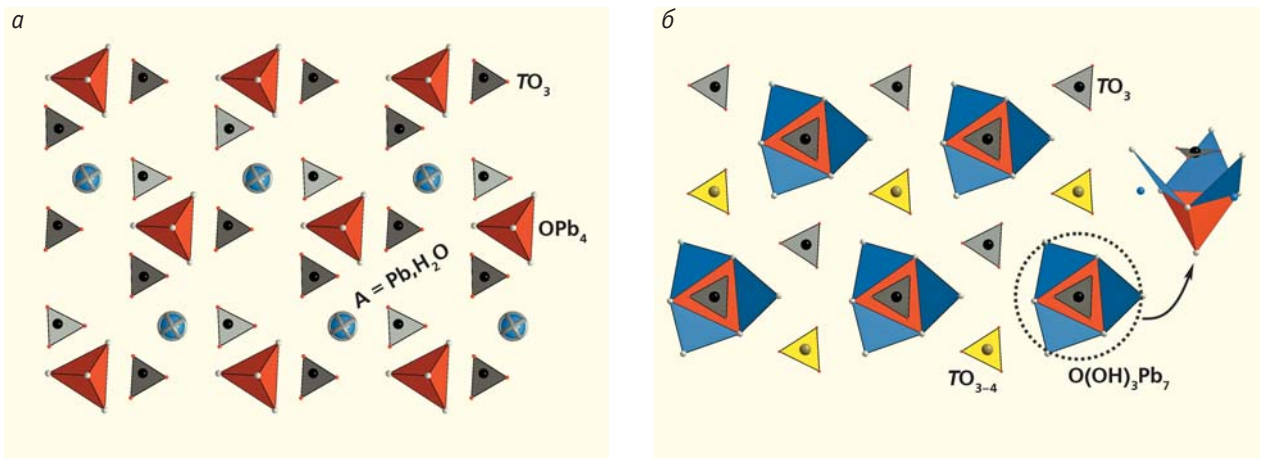


Рис.4. Молибдофиллитовый (а) и плюмбонакритовый (б) модули в структуре роимиллерита.

кислорода и три гидроксильные группы. Атомы кислорода окружены четырьмя атомами свинца с образованием  $[OPb_4]$ -тетраэдров со средними расстояниями  $\langle O-Pb \rangle = 2.257$  и  $2.335 \text{ \AA}$ , в то время как OH-группы координированы по треугольнику и образуют искаженные анионоцентрированные  $[(OH)Pb_3]$ -треугольники.

Особенность анионоцентрированных полиэдров состоит в их способности объединяться не только вершинами, но и ребрами [7]. В структуре роимиллерита  $[(OH)Pb_3]$ -треугольники соединяются через общие Pb-Pb-ребра с одним из двух  $[OPb_4]$ -тетраэдров, образуя гетерополиэдрический  $[O(OH)_3Pb_7]$ -кластер.

Тетраэдры  $[OPb_4]$  и кластеры  $[O(OH)_3Pb_7]$  не заключают собой классические фрагменты структуры ( $CO_3$ - и  $BO_3$ -треугольники и  $SiO_4$ -тетраэдры), а сосуществуют с ними, ведь у каждого свое место и своя роль.

Однако такое представление структуры роимиллерита не оригинально. В молибдофиллите, который содержит четыре свинцовых и один карбонатный слой, уже выделяли тетраэдры  $[OPb_4]$  [6], а в плюмбонакритите  $(Pb_5(CO_3)_3O(OH)_2)$  — кластеры  $[O(OH)_3Pb_7]$  [8]. Роимиллерит включил в свою структуру и те, и другие фрагменты в виде модулей — молибдофиллитового (рис.4,а) и плюмбонакритового (рис.4,б).

Таким образом, в структуре роимиллерита реализуются одновременно два кристаллохимических подхода, которые приводят к сосуществованию модулей и антимодулей (рис.5).

**Модулярная серия.** Не только в структуре роимиллерита сосуществуют два типа модулей. Подобные фрагменты присутствуют еще в двух минералах, содержащих свинец, — молибдофиллите  $Pb_8Mg_9[Si_{10}O_{30}(OH)_8(CO_3)_3] \cdot H_2O$  [6] и бритвините  $[Pb_7(OH)_3F(BO_3)_2(CO_3)][Mg_{4.5}(OH)_3(Si_5O_{14})]$  [5, 9]. Оба минерала найдены в месторождении Варmland (Швеция). Имя молибдофиллита происходит от греческого  $\mu\omicron\lambda\upsilon\beta\delta\omicron\varsigma$  (свинец) и  $\phi\upsilon\lambda\lambda\omicron$  (лист),

а бритвинит назван в честь российского минералога и кристаллографа С.Н.Бритвина. Составы этих минералов схожи, но различаются количественно. Если в структуре роимиллерита содержатся 10 свинцовых слоев и четыре карбонатных, то, как сказано выше, в структурах бритвинита и молибдофиллита — семь свинцовых и два карбонатных и четыре свинцовых и один карбонатный соответственно.

Связь модулей молибдофиллита и бритвинита впервые заметили и описали У.Колитч с коллегами [6]. Они считали, что, согласно модулярной кри-

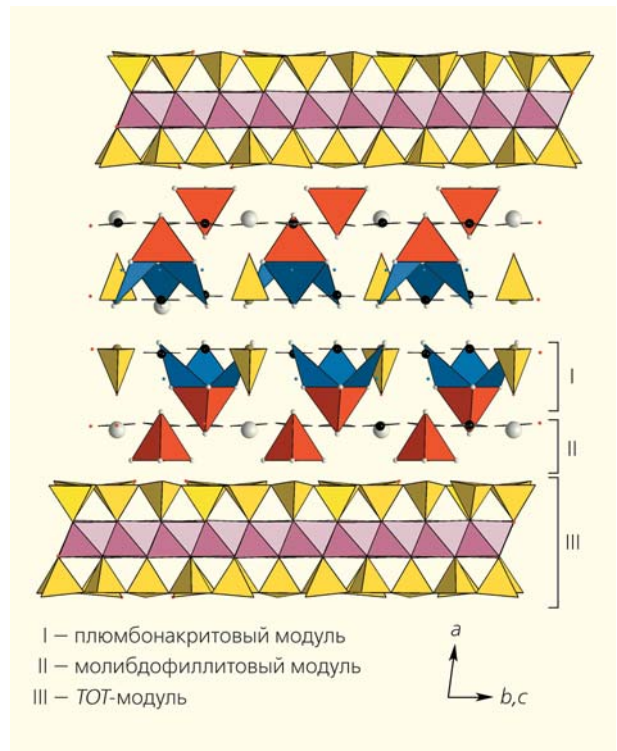


Рис.5. Модулярная структура роимиллерита.

Таблица 2

Сравнительные данные для роймиллерита и родственных минералов

Минерал	Роймиллерит	Бритвинит	Молибдофиллит
формула	$Pb_{24}Mg_6(Si_{10}O_{28})(CO_3)_{10}(BO_3)(SiO_4)(OH)_{13}O_5$	$Pb_{14-15}Mg_6(Si_{10}O_{28})(CO_3)_2(BO_3)_4(OH)_{12}(O,F)_2$	$Pb_8Mg_4(Si_{10}O_{28})(CO_3)_3(OH)_8O_2 \cdot H_2O$
симметрия	триклинная	триклинная	моноклинная
пространственная группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$C2$
$a, \text{Å}$	9.1955	9.3409	16.232
$b, \text{Å}$	9.2019	9.3597	9.373
$c, \text{Å}$	26.1095	18.8333	14.060
$\alpha, ^\circ$	90.024	80.365	90
$\beta, ^\circ$	96.720	75.816	97.36
$\gamma, ^\circ$	119.912	59.870	90
$V, \text{Å}^3$	1897.4	1378.74	2121.5
$Z$	1	1	2
плотность, г/см <sup>3</sup>	6.2	5.4	4.6
ссылки	[данная работа]	[5, 9]	[6]

Таблица 2

Состав модулей в минералах серии молибдофиллит-бритвинит-роймиллерит

Минерал	TOT-модуль	I-блок
молибдофиллит [6]	$\{Mg_9[Si_{10}O_{28}(OH)_8]\}$	$2 \cdot \{(OPb_4)(H_2O)_{0.5}(TO_3)_{1.5}\}$
бритвинит [5, 6]	$\{Mg_9[Si_{10}O_{28}(OH)_8]\}$	$2 \cdot \{((O,F)Pb_4)Pb(TO_3)_3 \cdot [(O,OH)_2Pb_2]\}$ или $2 \cdot \{((OPb_4)Pb(TO_3)_3) \cdot [(O,OH)_2Pb_{2.5}]\}$
роймиллерит	$\{Mg_9[Si_{10}O_{28}(OH)_8]\}$	$2 \cdot \{((OPb_4)Pb(TO_3)_3) \cdot [(O(OH),Pb_2)(TO_3)_3]\}$

сталлографии [10], эти минералы относятся к *мероптинной* серии и характеризуются присутствием пятислойного модуля  $\{Mg_9[Si_{10}O_{28}(OH)_8](OPb_4)\}$ , который чередуется с I-блоком  $[(CO_3)_3 \cdot H_2O]$  в молибдофиллите и с блоком  $\{[(OH)_3OPb_7][(BO_3)_3(CO_3)_3]\}$  в бритвините. В обоих случаях пятислойный блок включает как трехслойный полиэдрический фрагмент TOT, так и два слоя из  $[OPb_4]$ -тетраэдров.

Открытие роймиллерита позволило нам по-новому взглянуть на модулярность серии молибдофиллит–бритвинит–роймиллерит. Сравнительные данные для этих минералов собраны в табл.1, из которой кроме сходства составов, видны преемственность ячеек и симметрии.

Мы выделили трехслойный TOT-пакет в самостоятельный модуль как в роймиллерите, так и в молибдофиллите и бритвините, рассматривая его в качестве стабильной части структуры с точки зрения не только кристаллохимической интерпретации, но и химических связей. Вся межмодульная часть структуры, которая содержит чередующиеся простые свинцово-оксокарбонатные слои, представляется как I-блок. Его состав в трех минералах различается (табл.2), хотя и включает несколько одинаковых фрагментов, присущих отдельным структурам.

В кристаллической структуре молибдофиллита в I-блоке  $[(OPb_4)_2(H_2O)(CO_3)_3(BO_3)_3]$  можно выделить два молибдофиллитовых модуля (рис.6). Каждый из них содержит аниоцентрированные  $(OPb_4)$ -тетраэдры и карбонатные слои. Несмотря

на то, что в самой структуре молибдофиллита формально присутствует только один карбонатный слой (общий для двух соседних молибдофиллитовых модулей), его включение в каждый такой модуль имеет принципиальное значение.

Карбонатный слой, как часть молибдофиллитового модуля, присутствует также в структурах

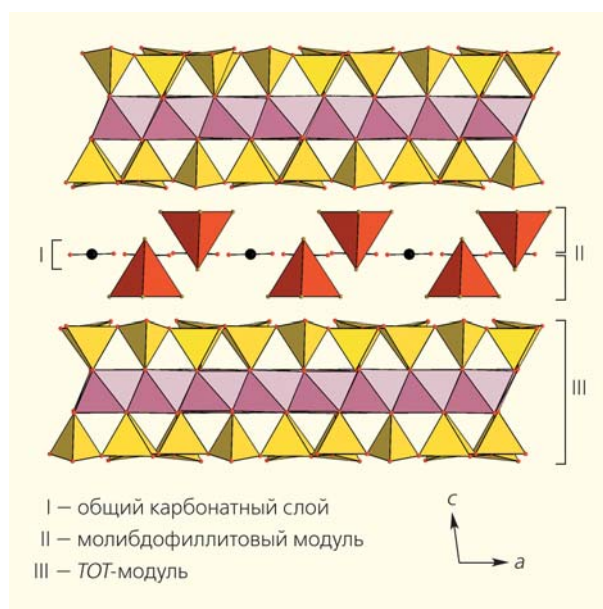


Рис.6. Модулярная структура молибдофиллита.

бритвинита (рис.7) и роймиллерита (см. рис.5). Наряду с  $(\text{OPb}_4)$ -тетраэдрами и  $(\text{TO}_3)$ -треугольниками, каждый молибдофиллитовый модуль содержит дополнительную А-позицию (см. рис.4,а), которая занята молекулой воды (в молибдофиллите) или Pb (в бритвините и роймиллерите). Таким образом, идеализированную формулу молибдофиллитового модуля можно записать как  $\{(\text{OPb}_4)\text{A}(\text{TO}_3)_3\}$ . Наличие молибдофиллитовых модулей в трех структурах не исключает присутствия дополнительных слоев. Так, в I-блоке бритвинита [5] молибдофиллитовые модули чередуются с фрагментом  $\{(\text{O},\text{OH})_4\text{Pb}_4\}$ , в котором присутствуют сильно разупорядоченные атомы свинца и кислорода (см. рис.7). Колитч уточнил структуру бритвинита и установил состав центрального блока как  $\{(\text{O}(\text{OH})_3\text{Pb}_3)\}$ , в котором нет двух атомов Pb в А позиции [6].

В случае роймиллерита к молибдофиллитовым модулям добавляются чередующиеся с ними плюмбонакритовые  $[(\text{O}(\text{OH})_3\text{Pb}_3)(\text{TO}_3)_3]$ , которые содержат гетерополиэдрические кластеры и  $(\text{TO}_3)$ -группы (см. рис.5).

\* \* \*

Открытие роймиллерита позволило по-новому взглянуть на структурно-химические модули в свинец-содержащих минералах. И хотя сейчас серия молибдофиллит—бритвинит—роймилле-

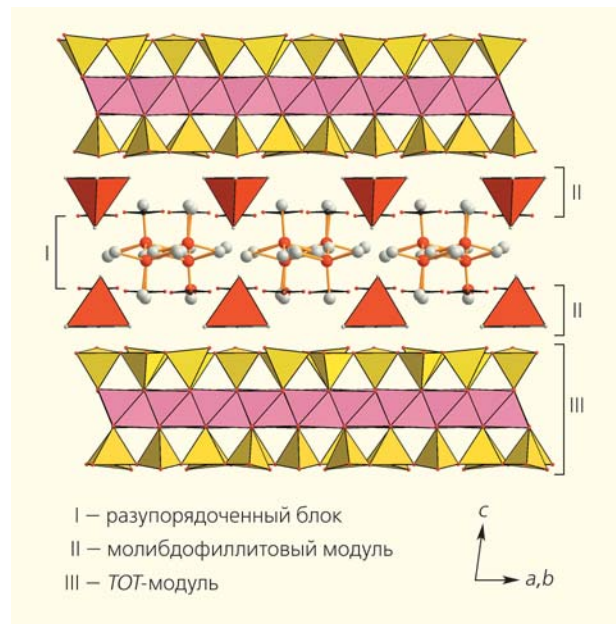


Рис.7. Модулярная структура бритвинита.

рит содержит всего три члена, можно ожидать находки новых представителей этой серии с иным количеством свинца и карбоната и другими типами модулей. ■

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект МК-8033.2016.5).

## Литература

1. Innes J., Chaplin R.C. Ore bodies of the Kombat mine, South West Africa/Namibia // Mineral deposits of southern Africa / Eds. C.R.Anheusser, S.Maske. Johannesburg, 1986. P.1789–1805.
2. Chukanov N.V., Johnsson E., Aksenov S.M., Britvin S.N., Rastsvetaeva R.K. et al. A new mineral roymillerite,  $\text{Pb}_{24}\text{Mg}_9(\text{Si}_{10}\text{O}_{28})(\text{CO}_3)_{10}(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)(\text{OH})_{15}\text{O}_5$ : mineralogical characterization, crystal chemistry and physical properties // Phys. Chem. Minerals. 2017. Doi:10.1007/s00269-017-0893-2.
3. Palatinus L., Chapuis G. SuperFlip — a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions // J. Appl. Crystallog. 2007. V.40. P.786–790.
4. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Jana 2006. Structure determination software programs. Praha, 2006.
5. Якубович О.В., Масса М., Чуканов Н.В. Кристаллическая структура бритвинита  $[\text{Pb}_3(\text{OH})_3\text{F}(\text{BO}_3)_2(\text{CO}_3)][\text{Mg}_{4.5}(\text{OH})_3(\text{Si}_5\text{O}_{14})]$  — нового слоистого силиката с оригинальным типом кремнекислородных сеток // Кристаллография. 2008. Т.53. №2. С.233.
6. Kolitsch U., Merlino S., Holtstam D. Molybdophyllite: crystal chemistry, crystal structure, OD character and modular relationships with britvinite // Mineral. Mag. 2012. V.76. P.493–516.
7. Krivovichev S.V., Mentré O., Sjödra O.I. et al. Anion-Centered Tetrahedra in Inorganic Compounds // Chem. Revs. 2013. V.113. P.6459–6535.
8. Krivovichev S.V., Burns P.C. Crystal chemistry of basic lead carbonates. II. Crystal structure of synthetic plumbonacrite // Mineral. Mag. 2000. V.64. P.1069–1075.
9. Чуканов Н.В., Якубович О.В., Пеков И.В. и др. Бритвинит,  $\text{Pb}_{15}\text{Mg}_9(\text{Si}_{10}\text{O}_{28})(\text{BO}_3)_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{12}\text{O}_2$  — новый минерал из Лонгбана, Швеция // Записки РМО. 2008. Т.136. №6. С.18.
10. Makovicky E. Modularity — different types and approaches // Modular aspects of minerals / Ed. S.Merlino. Budapest, 1997. P.315–343.