

Палысепиолы: о новом минерале семейства палыгорскит—сепиолит

Р.К.Расцветаева

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

Слоистые силикаты, в основе которых лежат трехслойные блоки протяженностью от бесконечных двумерных до бесконечных одномерных, широко распространены в природе. Здесь рассмотрены семейства с гибридными блоками, которые сочетают двумерные фрагменты с одномерными. Кристаллохимическое многообразие представителей семейства палысепиолов, объединяющего минералы группы палыгорскит, сепиолит и промежуточных между ними, обусловлено вариациями химического состава блоков, их геометрических характеристик, а также топологии и симметрии их расположения в структуре. Мы выполнили рентгеноструктурное исследование нового представителя палысепиолов — Са-туперссуатсиаита из Намибии. Приводится его сравнение с другими минералами этого семейства.

Ключевые слова: глинистые минералы, палысепиолы, кристаллическая структура, Са-туперссуатсиаит.

Казалось бы, что может быть общего между кристаллической структурой минерала из Намибии, селевыми потоками и Сахалином? А в нашей истории они объединились чудесным образом. И вот как это произошло.

Я давно мечтала побывать на самом краю земли. Конечно, представление о нашем Дальнем Востоке у меня было — благодаря конференции во Владивостоке. Мне повезло: я даже посетила Японию (тоже на конференции). А вот Камчатка и Сахалин казались недосыгаемыми даже в смелых мечтах. И тут подвернулся-таки случай.

Летом 2014 г. мне позвонила сокурсница по географическому факультету Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова и сообщила, что приглашена с докладом в Южно-Сахалинск на конференцию по селевым потокам. Она пояснила, что по инициативе Селевой ассоциации продолжается традиция проведения в России международных научно-практических селевых конференций, и III Международная конференция «Селевые потоки: катастрофы, риск, прогноз, защита» состоится как раз в Южно-Сахалинске. А потом прибавила, что и я могла бы поехать туда с докла-



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

дом. Это предложение я восприняла как шутку. С каким докладом? Я давно не занимаюсь географией, а кристаллохимия никак не связана ни с какими потоками, в том числе селевыми. К тому же эта затея мне не по карману — перелет стоит очень дорого, и нам уже давно не платят командировочные. Но она и тут все предусмотрела и разузнала про «программу субсидированных перевозок», которая как раз предназначалась для пенсионеров и молодежи. Теперь отступать было некуда.

Но что же придумать? Я порылась в Интернете, чтобы узнать хотя бы что-то по поводу селевых потоков, и поняла, что сель (в переводе с арабского — бурный поток) — внезапно формирующийся стремительный русловой поток, который состоит из смеси воды и обломков горных пород. Главная

особенность таких потоков — высокая насыщенность обломочным материалом. Одно из условий формирования именно связных селевых потоков — наличие достаточного количества продуктов выветривания горных пород, особенно в виде тонкодисперсных глинистых фракций. И тут меня осенило: интенсивность селевых потоков может быть обусловлена строением составляющих эти фракции минералов и содержанием в их составе воды. Можно предположить, что если доля таких минералов в глинистой фракции достаточно велика, то вероятность формирования селевых потоков будет более высокой. Незадолго до этого я как раз занималась структурой нового минерала из Намибии с трудно выговариваемым названием Са-туперссуатсиаит [1]. Он относится к семейству палысепиолов — глинистых минералов, характерных для осадочных пород, как древних, так и современных. И, к моему удивлению, оргкомитет конференции мой доклад по структуре этого минерала принял в качестве устного.

Я успела воспользоваться программой и выкупить билеты за 14 тыс. руб. (туда и обратно). Мои коллеги и знакомые, заинтригованные такой дешевой, интересовались, уж не в багажном ли отделении я полечу. Но полетела, как все, в салоне, и после 11-часового беспосадочного перелета прибыла в Южно-Сахалинск. Организаторы конференции встречали нас, москвичей, как дорогих гостей.

Конференция открылась 22 сентября 2014 г., организована она была блестяще. На ней присутствовали и зарубежные ученые, в основном из Китая, Кореи и Японии. Я рассказала, что глины представляют собой полиминеральные породы, в состав которых входят минералы — продукты выветривания преимущественно алюмосиликатов и силикатов магматических и метаморфических горных пород. По характеру кристаллической структуры глинистые минералы относятся к слоистым силикатам, основу которых составляют слои кремнекислородных тетраэдров и расположенные между ними слои октаэдров металлов. Тетраэдрические слои и слои реберно-связанных октаэдров соединяются вершинами и плотно прилегают друг к другу, в результате чего молекулы воды не могут входить в межслоевое пространство. Другое дело минералы, в которых слои октаэдров распадаются на ленты. Такие структуры становятся рыхлыми и способны химически связывать воду, из-за этого минерал сильно набухает. К ним относятся минералы группы палыгорскита, сепиолита и промежуточные, близкие к ним по строению. Дж.Феррарис объединил их в полисоматическое семейство под названием палысепиолы [2]. К этому семейству относится и исследован-

ный нами минерал из Намибии, но он отличается от других его представителей рядом структурных особенностей. Если доля таких минералов в глинистой фракции достаточно велика, то данный аспект (среди многих других) необходимо учитывать при моделировании вероятности формирования селевых потоков. Мой доклад слушали с большим вниманием, ведь раньше никому даже в голову не приходило, что инженерные проблемы по сдерживанию селевых потоков могут быть связаны с атомным строением глинистых минералов.

Самим докладам посвятили три дня, а завершилась большая научно-практическая конференция полевыми экскурсиями в селеопасные горные массивы юга Сахалина. К экскурсиям, где эти потоки изучались и куда нас возили организованно, я заказала несколько дополнительных индивидуальных походов по Сахалину. Вместе с молодым гидом мне пришлось карабкаться по сопкам, вброд по морю обходить отвесные скалы, бегать по грязевым вулканам, спасать застрявшего в расщелине нерпенка. Я наслаждалась морскими ветрами и морозящей погодой. Поездка на Сахалин оставила неизгладимое впечатление. Прошло несколько лет, но по-прежнему в памяти живы картины этой дикой красоты, запах соленого океанического ветра, вкус невероятно больших крабов, которыми нас угощали организаторы на берегу океана...

А мою статью «Структурные особенности глинистых минералов группы палыгорскита — сепиолита и их влияние на формирование связных селевых потоков» опубликовали в престижном международном журнале «Геориск» АИИС (Ассоциация «Инженерные изыскания в строительстве») [3].

Но что же так заинтересовало в моем докладе инженеров-селевиков, которые ранее никогда не имели дела с кристаллохимией?

Какие они, эти палысепиолы?

Палысепиолы образуются в результате твердофазных реакций в коре выветривания осадочных и изверженных пород и играют существенную роль в некоторых глинах. Их структуры — промежуточные между слоистыми (слюдами) и ленточными (амфиболами). Основу их каркаса составляет гофрированный слой $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ — тетраэдрическая сетка из шестичленных колец противоположно ориентированных тетраэдров — и объединяющие их амфиболовые ленты из реберно-связанных октаэдров [4]. Такие трехэтажные модули — одни из наиболее устойчивых структурных фрагментов в природных условиях, а содержащие их минералы обладают высокой микропористостью, кото-

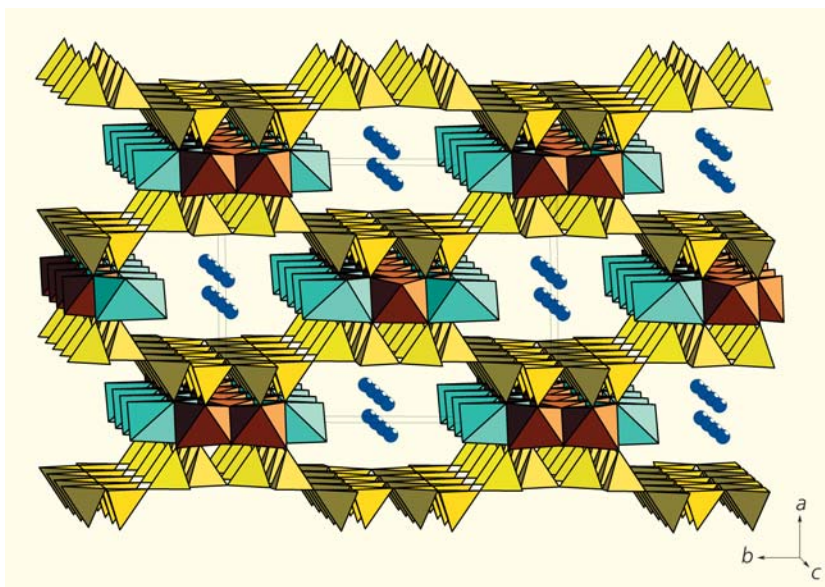


Рис.1. Микропористая структура палысепиолов.

рая и определяет особенности их физико-химических свойств (рис.1).

Октаэдрические ленты (*О-ленты*) располагаются между сетками в шахматном порядке, имеют разную ширину и содержат Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Cr³⁺, Ti⁴⁺, Li и более крупные катионы — Na и Ca. Каналы между ними, идущие вдоль направления [001], заполнены цеолитными молекулами воды, а также катионами K и Na.

Разнообразие химического состава обуславливает размеры ячеек, пространственные группы, симметрию и структурные особенности палысепи-

олов (табл.). Их изучение связано с трудностями из-за отсутствия подходящих для рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Как правило, палысепиолы плохо раскristализованы или образуют игольчатые (толщиной несколько микрометров) кристаллики от 1 до 10 мм в длину, собранные в радиально лучистые агрегаты.

Многие минералы в таблице — моноклинные с пространственной группой *C2/m*. Параметры их ячеек изменяются в пределах: $a = 12.8-15.1$, $b = 17.6-18.4$, $c = 5.0-5.3$ Å; $\beta = 91-107^\circ$. Наименьший параметр $c \approx 5$ Å соответствует периоду повторяемости вдоль *О-ленты*. Максимальное значение $b \approx 18$ Å опре-

деляет расстояние между трансляционно-идентичными *О-лентами* в слое, в то время как параметр a соответствует расстоянию между ними перпендикулярно слою.

Крайние члены семейства палысепиолов — палыгорскит и сепиолит — широко распространенные глинистые минералы, которые характерны для осадочных пород, как древних, так и современных. Оба минерала магниевые, но сетки в их структурах различаются соотношением числа противоположно ориентированных цепочек Si-тетраэдров — 2:2 и 3:3 соответственно.

Таблица

Состав и строение палысепиолов

Минерал	Кристаллохимическая формула	Тип <i>О-ленты</i>	Пространственная группа	Ссылка
Палыгорскит	$[(Mg,Al)_5]([Si,Al]_8O_{20})(OH)_2 \cdot 8H_2O$	[2×3]	<i>C2/m</i>	[5]
Йофортьерит*	$Mn_5Si_8O_{20}(OH)_2 \cdot 8-9H_2O$?	<i>Pn?</i>	[6]
Туперссуатсиаит*	$NaFe^3[Si_8O_{20}](OH)_2 \cdot 2H_2O$?	<i>C2/m</i>	[7]
Mn-туперссуатсиаит	$[Na_2(Mn,Fe)_2(Fe,Mn)] [Si_8O_{20}](OH)_2 \cdot 6H_2O$	[2×3]	<i>C2/m</i>	[8]
Сепиолит	$[Mg_8][Si_{12}O_{30}](OH)_4 \cdot 12H_2O$	[4×4]	<i>Pncn</i>	[9]
Феррисепиолит*	$[(Fe^{3+},Fe^{2+},Mg)_8]([Si,Fe^{3+}]_{12}O_{30})(O,OH)_4 \cdot 12H_2O$?	<i>Pncn</i>	[10]
Лохлинит*	$Na_2Mg_3Si_6O_{16} \cdot 8H_2O$?	?	[11]
Фалкондоит*	$(Ni,Mg)_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$?	?	[12]
Виндхукит	$Ca_2Fe^3[(Si,Al)_8O_{20}](OH)_4 \cdot 10H_2O$	[3×4]	<i>C2/m</i>	[13]
Калиферсит	$(K,Na)_5[Fe^{3+}][Fe^{3+}][Si_{20}O_{50}](OH)_6 \cdot 12H_2O$	[1×2] + [3×3]	<i>P-1</i>	[14]
Раит	$Na_2[Mn_4^2+Na_2][Si_8O_{20}](OH)_4 \cdot 10H_2O$	[2×3]	<i>C2/m</i>	[15]
Интерсилит	$Na_6MnTi[Si_{10}O_{24}(OH)](OH)_3 \cdot 4H_2O$	[3×4]	<i>I2/m</i>	[16]
Плюмбофиллит	$[Pb_4][Si_8O_{20}] \cdot 2H_2O$	[2×2]	<i>Pbcn</i>	[17]
Са-туперссуатсиаит	$Na[Ca(Fe^{2+},Al,Mn)_3][Si_8O_{19}(OH)](OH) \cdot 5H_2O$	[2×2] + [4×4]	<i>P-1</i>	[1]

* Структура не изучена, формула идеализированная.

Группа палыгорскита

Палыгорскит назван по месту находки в Пермском крае, на участке Палыгорская дистанция около р. Поповки. Как продукт изменения магниевых силикатов он встречается в осадочных породах в ассоциации с кальцитом, тальком, хлоритом, кварцем, монтмориллонитом в разных регионах: США (в штатах Вашингтон, Джорджия, Нью-Мексико, Калифорния, а также на Аляске), в Англии, в Индии (на месторождении Хайдерабад). Основу его структуры составляют слои из тетраэдров кремния, объединенных в шестерные кольца и образующих цепочки двух ориентаций в равной пропорции 2:2 [5]. Октаэдрические ленты в палыгорските состоят из Mg-октаэдров, которые объединяются ребрами в пары и тройки и чередуются друг с другом в соотношении 2:3 (рис.2, 3).

В группу палыгорскита входят три минерала — йофортьерит, туперссуатсиаит и Mn-туперссуатсиаит — с общей формулой каркаса $[M_5(\text{OH})_2(\text{T}_3\text{O}_{20})]$ (см. табл.). Они образуют игольчатые кристаллы от коричневатого-желтого до зеленого цвета и визуально плохо различимы. Все члены этой группы — моноклинные, с параметрами ячеек в пределах: $a = 12.75\text{--}13.14$, $b = 17.85\text{--}18.06$, $c = 5.12\text{--}5.24$ Å; $\beta = 91.1\text{--}107.0^\circ$, пространственная группа $C2/m$. Из-за отсутствия подходящих монокристаллов, только один из них (Mn-туперссуатсиаит) исследован структурно — методом порошковой дифракции.

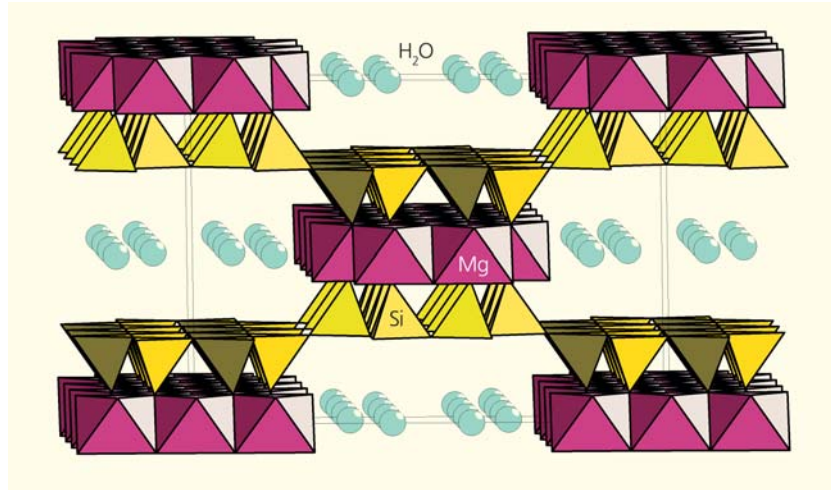


Рис.2. Общий вид структуры палыгорскита в проекции на (100).

Йофортьерит — марганцевый аналог палыгорскита [6]. Он назван в честь Ив Оскара Фортье, бывшего директора Геологической службы Канады. Это гидротермальный минерал, образованный на поздней стадии в пегматитовых прожилках в нефелиновых сиенитах и в интрузиях щелочного комплекса Монт-Сент-Илер (Канада), а также на горе Карнасурт Ловозерского массива (Кольский п-ов) в ассоциации с анальцимом, эвдиалитом, эгирином, альбитом и микроклином. Параметры моноклинной ячейки: $a = 12.759$, $b = 18.369$, $c = 5.024$ Å; $\beta = 91.98^\circ$. Пространственная группа не установлена, и структура не определена.

Туперссуатсиаит — Na,Fe-аналог палыгорскита. Он назван по месту находки в бухте Туперссуатсиаит щелочного комплекса Илимаусак (Южная Гренландия) [7]. Это гидротермальный минерал,

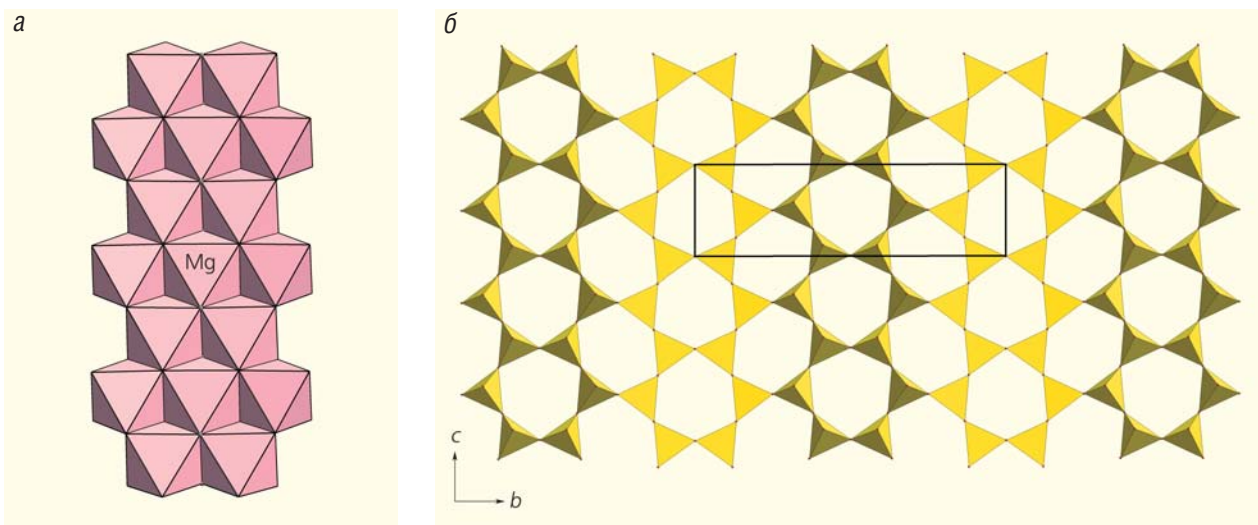


Рис.3. Октаэдрическая Mg-лента (а) и тетраэдрический Si-слой (б).

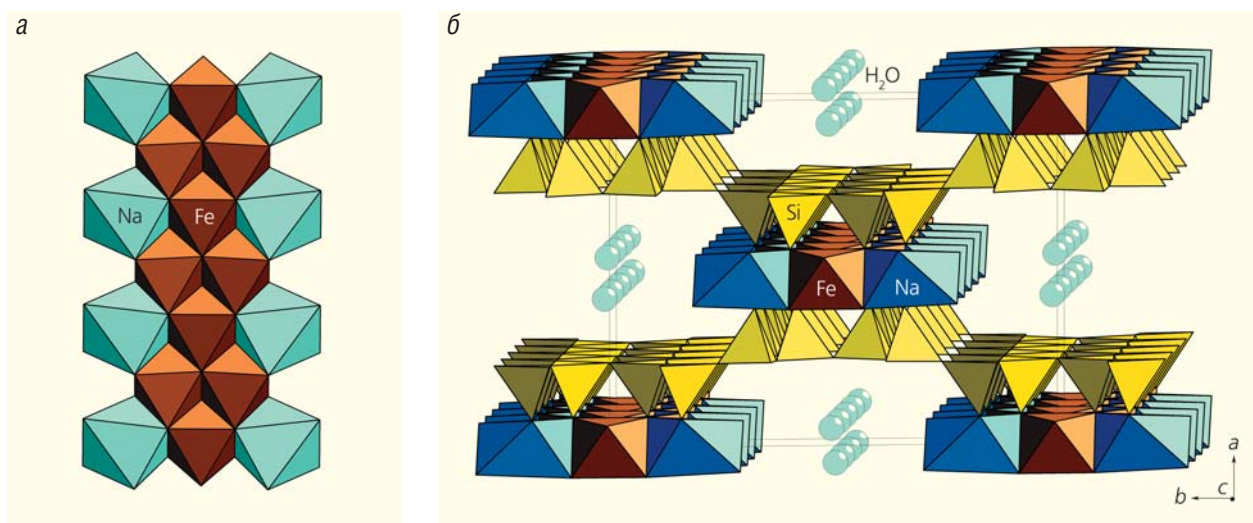


Рис.4. Гибридная октаэдрическая *O*-лента предположительно [2×3]-типа (а) и кристаллическая структура туперссуатсиаита (б) в проекции на плоскость (001).

образовавшийся на поздних низкотемпературных стадиях кристаллизации в прожилках, секущих нефелиновые сиениты и пегматиты в Гренландии и в Виндхуке (Намибия) в ассоциации с натролитом, эгирином, микроклином, кварцем, флюоритом, анальцимом, сфалеритом, содалитом, титанитом и рядом других минералов. Его находят и в Канаде (близ Квебека). Хотя структура минерала не определялась, модель построена на основе ее идентичности палыгорскиту, с учетом близости параметров их моноклинных ячеек ($a = 13.92$, $b = 17.70$, $c = 5.30$ Å; $\beta = 104.78^\circ$; рис.4), и на предположении, что реберно-связанные Fe-октаэдры образуют ленту, в которой чередуется один октаэдр с двумя, а с учетом октаэдров натрия — [2×3].

Mn-туперссуатсиаит найден в карьере, где добывался материал для строительства дорог и железнодорожных путей. Он образовался в породах фонолитового массива Арис в центральной Намибии [8]. Параметры его моноклинной ячейки следующие: $a = 14.034(7)$, $b = 17.841(7)$, $c = 5.265(2)$ Å; $\beta = 103.67(4)^\circ$. Из-за отсутствия подходящего монокристалла структура решена порошковым методом, с использованием аналогии с палыгорскитом. От модели туперссуатсиаита с *O*-лентой [2×3] лента его Mn-аналога отличается более сложным составом из трех элементов с доминированием Mn, а по краям она также обрамлена Na-октаэдрами (см. рис.4).

Группа сепиолита

Сепиолит — гидратированный Mg-силикат (рис.5). Его название происходит от названия рыбы сепии, поскольку легкий и пористый минерал напоминает ее кость. Он в небольших количествах образует плохо раскристаллизованные массы в осадочных породах и серпентинитах, в ассоциации с опалом и доломитом.

Сепиолит распространен во многих месторождениях западной Гренландии, Испании (близ Мадрида и Толедо), на Мадагаскаре, в Мексике, США (штаты Калифорния и Нью-Йорк), в Танзании (оз.Натрон), в Турции и в Японии. Этот микропористый минерал находит широкое применение более чем в 100 коммерческих областях — в фармацевтике, как удобрение, в производстве пестицидов, для адсорбирования органики, в качестве катализатора, молекулярного сита, неорганической мембраны для фильтрации и др.

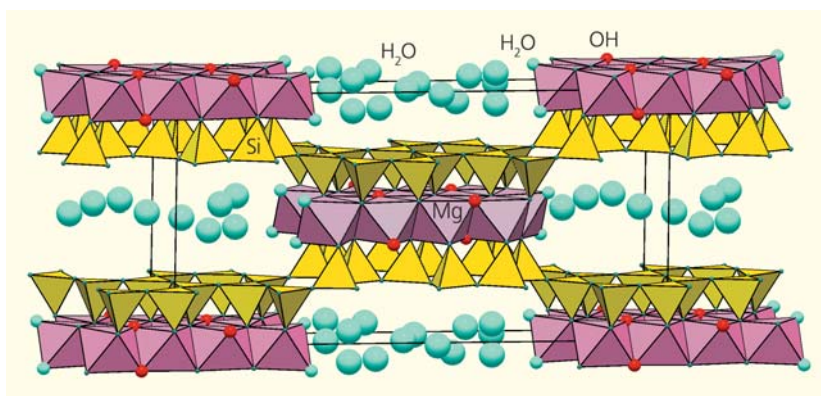


Рис.5. Структура сепиолита в проекции на (100).

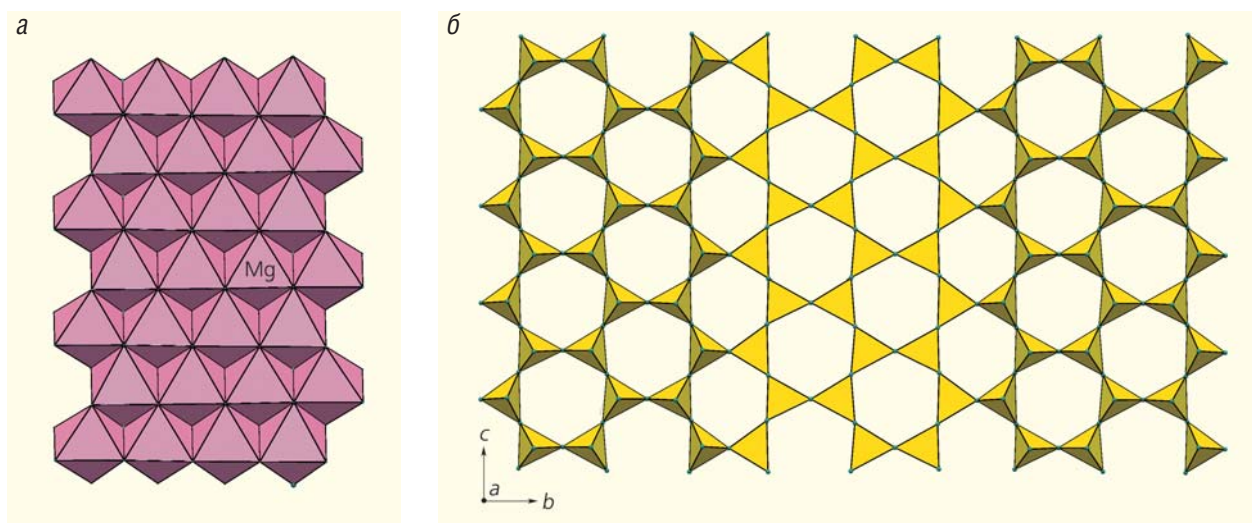


Рис.6. Октаэдрическая Mg-лента типа [4×4] (а) и тетраэдрический Si-слой с цепочками двух ориентаций в пропорции 4:4 (б) в структуре сепиолита.

Параметры ромбической ячейки: $a = 13.4$, $b = 27.0$, $c = 5.37$ Å; пространственная группа *Pncn*. Структура сепиолита отличается от палыгорскитовой удвоенным количеством разноориентированных цепочек в Si-слое и широкой Mg-лентой [4×4], с чем связано увеличение b -параметра (рис.6). Большие каналы (в сечении 3.7×10.6 Å) идут параллельно Mg-лентам и заполнены молекулами воды. Такие же четырехрядные ленты предположительно находятся и в трех структурно не исследованных минералах: **феррисепиолите** — аналоге сепиолита, содержащем трехвалентное железо, **фалкондоите**, названном в честь горнодобывающей компании, которая разрабатывает латериты в Бонао (Доминиканская Республика) и **лохлините**, названном в честь главного геолога Геологической службы США Г.Ф.Лохлина [10–12].

Гибридные палысепиолы

В семействе палысепиолов Ca-минералы встречаются крайне редко. Один из них — Ca-Fe-доминантный минерал **виндхукит** [13], названный по имени столицы Намибии — г.Виндхук, где в интрузии Арис, расположенной в этой стране, его впервые нашли. Минерал образует прозрачные, от желто-коричневых до коричневых, кристаллы призматической формы, размером в сечении около 0.15 мм и длиной до 4 мм (рис.7).

Параметры его моноклинной ячейки следующие: $a = 14.319(5)$, $b = 17.825(4)$, $c = 5.242(1)$ Å; $\beta = 103.5(2)^\circ$, пространственная группа *C2/m*. Они сопоставимы с палыгорскитовыми. Хотя структура виндхукита — производная от структуры палы-

горскита и тесно связана со структурами его группы, в ней присутствуют O-ленты из Fe^{3+} -октаэдров и Ca-октаэдров двух типов. Одна лента шириной в три октаэдра аналогична палыгорскитовым, вторая состоит из четырех октаэдров, как в минералах группы сепиолита.

Калиферсит — член серии палыгорскит–сепиолит. Параметры его триклинной ячейки a и c близки как к сепиолиту, так и к палыгорскиту, в то время как размер ячейки вдоль b — средний между ними: $a = 14.86$, $b = 20.54$, $c = 5.29$ Å; $\alpha = 98.6$, $\beta = 92.3$, $\gamma = 94.4^\circ$ [14]. Тетраэдрическая сетка состоит из сильно искаженных шестерных колец, которые объединяются в цепочки двух ориентаций, чередующихся в соотношении 2:1. Структура — гибридная между сепиолитом и палыгорскитом с двумя типами O-лент: в узкой чередуются два октаэдр-



Рис.7. Игольчатые кристаллы виндхукита [13].

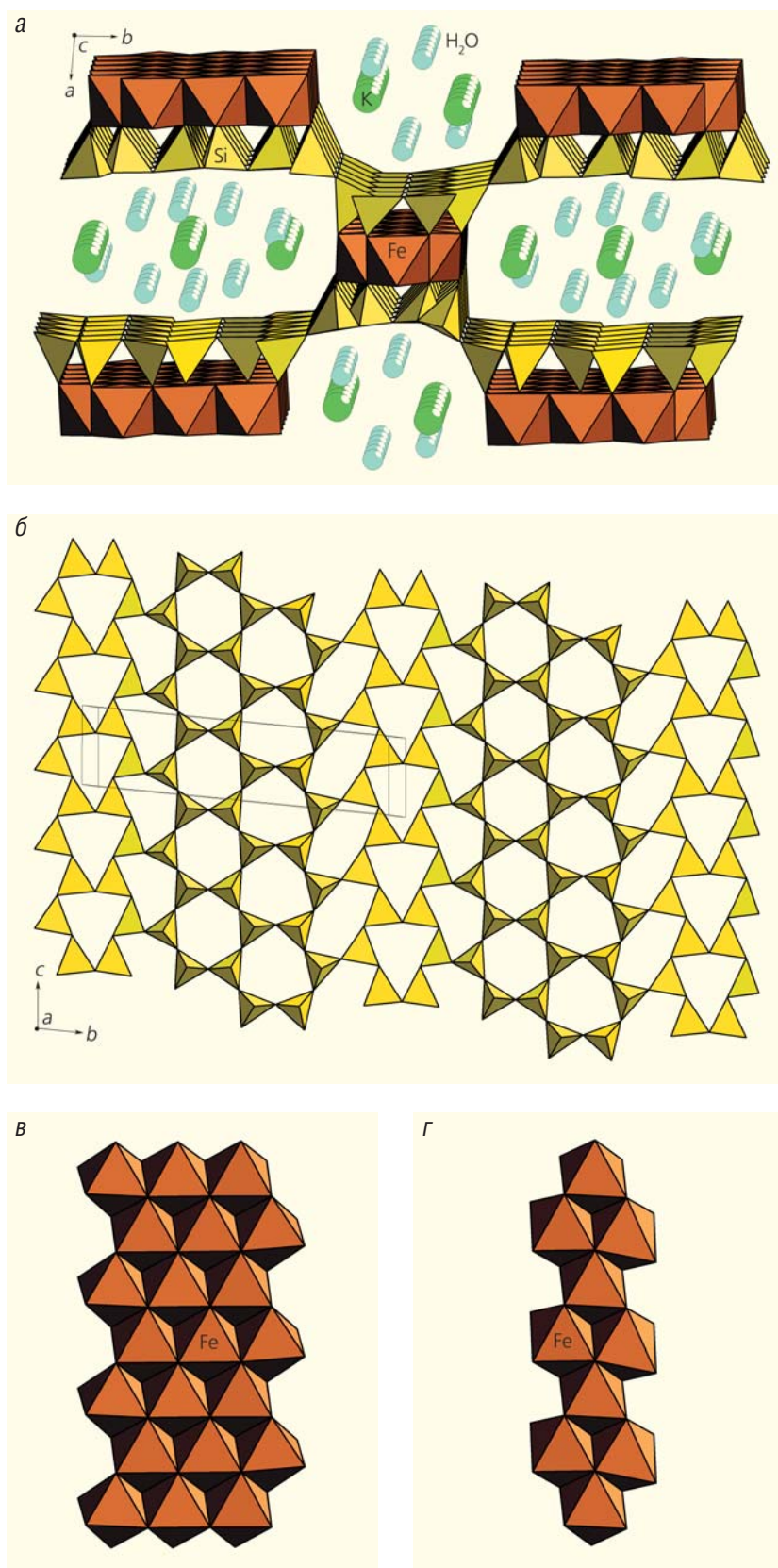


Рис.8. Кристаллическая структура калиферсита (а) в проекции на плоскость (001), тетраэдрическая сетка (б) и два типа октаэдрических лент из Fe-атомов (в, г).

ра с одним, а широкая состоит из трех октаэдров в поперечнике. Между лентами образуются узкие и широкие каналы, заполненные молекулами воды, а также атомами калия (рис.8).

Раит назван в честь не одного (как обычно) человека, а нескольких — коллектива ученых, участвовавших в плавании на парусной лодке «Ра» (1969–1970) под руководством Тура Хейердала [15]. Минерал образует кристаллы на стенках полостей в щелочных пегматитах горы Карнасурт Ловозерского массива в ассоциации с нефелином, эгирином, натролитом. Раит находят также в Монт-Сент-Илере. Его структура напоминает каркас палыгорскита, но его О-лента более широкая [3×4] и содержит три разных элемента — Mn, Ti и Na. Параметры моноклинной ячейки увеличены благодаря большому содержанию натрия: $a = 15.1$, $b = 17.60$, $c = 5.290$ Å; $\beta = 100.5^\circ$, пространственная группа $C2/m$. В каналах каркаса находятся молекулы воды, а также атомы натрия (рис.9).

Наиболее сложный случай наблюдается в структуре высоконатриевого **интерсилита**, в котором кремнекислородная сетка содержит цепочки со смешанной ориентацией тетраэдров, и наряду с 6-членными в ней присутствуют 5- и 8-членные кольца [16]. Минерал назван с учетом этой особенности структуры, делающей его промежуточным между слоистыми и ленточными силикатами (рис.10, 11). О-лента состоит в основном из полиэдров натрия, который входит также в каналы вместе с небольшим количеством атомов K и молекул воды. Хотя минерал ромбический, симметрия и параметр c -ячейки отличаются от сепиолитовых: $a = 13.033$, $b = 18.717$, $c = 12.264$ Å; $\beta = 99.62^\circ$. Интерсилит открыт в ультраагпаитовом

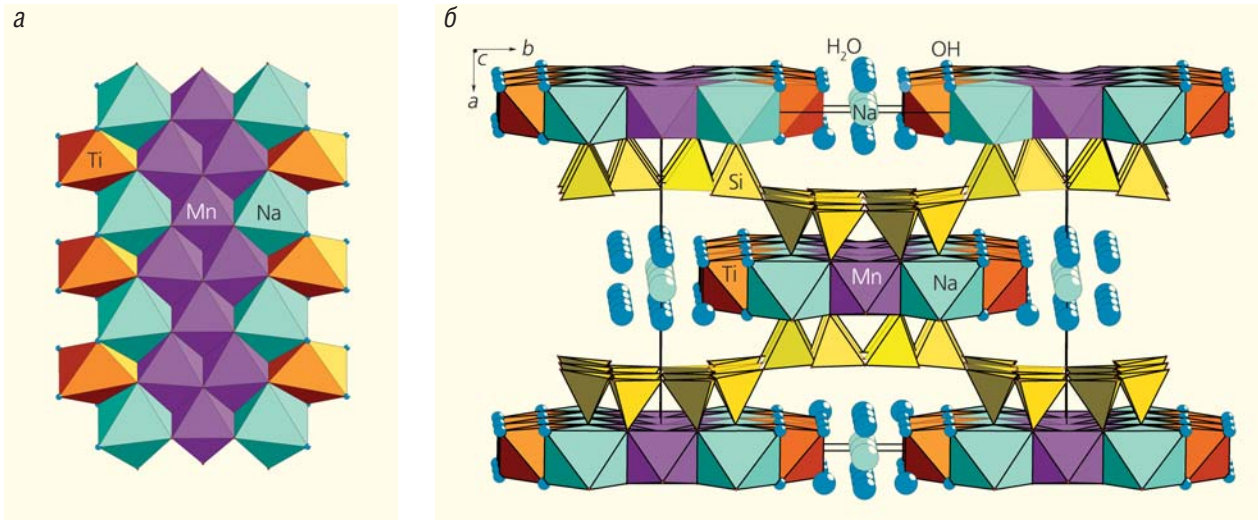


Рис.9. Гибридная октаэдрическая лента (а) и кристаллическая структура райта (б) в проекции на плоскость (001).

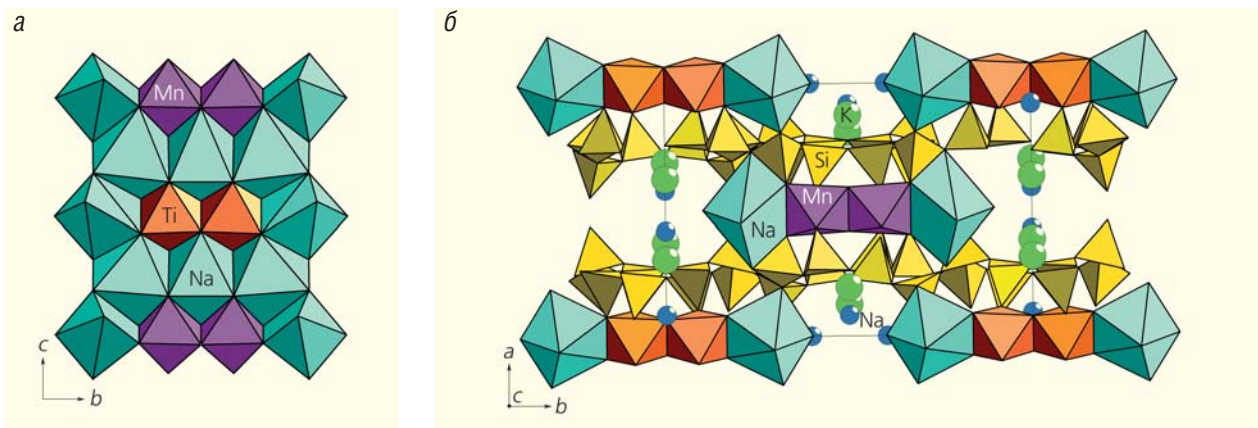


Рис.10. Гибридная октаэдрическая лента (а) и кристаллическая структура интерсилита (б) в проекции на плоскость (001).

пегматите на горе Аллуайв, где образует ярко-желтые и розовые просвечивающие зерна длиной до 2 мм, которые вырастают в усингит и ассоциируют с макатитом, виллиомитом, эгирином, ломоносвитом, серандитом и стенструпином.

Плюмбофиллит — еще один представитель семейства палысепиолов с ромбической симметрией. Он встречается в виде бесцветных или бледно-голубых призматических кристаллов длиной до 3 мм в трещинах и узких прожилках пород Сан-Бернардино (Калифорния, США), в ассоциации с церусситом, хризоколой, флюоритом, гипсом, квар-

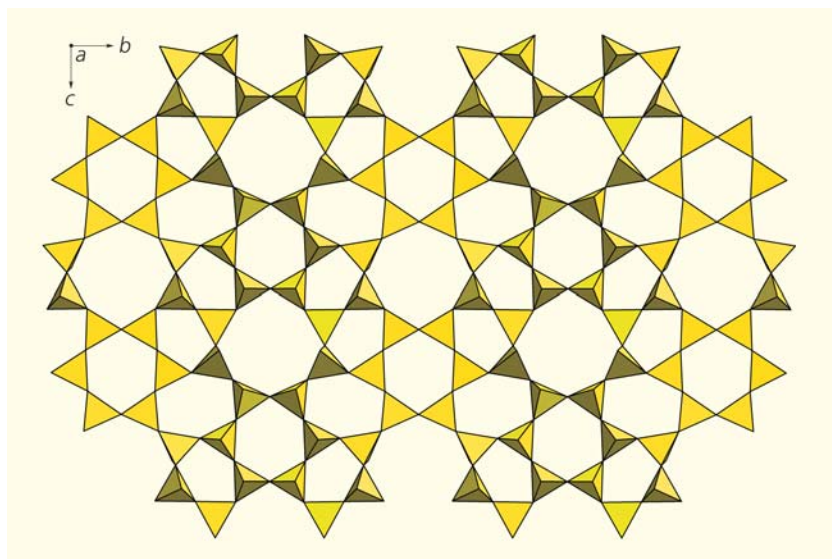


Рис.11. Тетраэдрическая сетка интерсилита.

цем, сепиолитом и рядом других минералов [17]. Минерал нестабилен даже в слабокислой среде. В его названии отражено присутствие свинца и слоистый характер структуры. Параметры ромбической ячейки: $a = 13.2083(4)$, $b = 9.7832(3)$, $c = 8.6545(2)$ Å; пространственная группа $Pbcn$. Тетраэдры сетки образуют цепочки, которые поочередно ориентированы в противоположные стороны, как в структуре Са-силиката пентагонита с сеткой $[Si_2O_5]$, но плюмбофиллитовые сетки сильно гофрированы, а шестичленные кольца в них искажены. Между тетраэдрическими сетками находятся атомы Pb и каналы, содержащие молекулы воды.

Исследование Са-туперссуатсиаита

Как уже говорилось, в семействе палысепиолов присутствует единственный минерал, содержащий кальций, — виндохукит из Намибии (см. табл.). И мы были заинтересованы изучить еще один обогащенный Са минерал из этого семейства. Образец нам предоставили коллеги, нашедшие его там же, в Намибии, в породах из поздней ассоциации, которая сформировалась в полости эффузивной породы карьера Арис. В отличие от виндохукита, он содержал натрий и кальций в равных пропорциях, и, таким образом, по составу стал промежуточным между виндохукитом и туперссуатсиаитом. Однако надежды на успех структурного исследования у нас практически не было: иголочку толщиной с волосок приклеить торцом к держателю очень проблематично. После многократных попыток все же удалось найти и приклеить подходящий образец и получить дифракционный эксперимент в полной сфере обратного пространства на дифрактометре Xcalibur Oxford Diffraction, с CCD-детектором. После усреднения эквивалентных отра-

жений в наборе их содержалось 6481 при $I > 7\sigma(I)$. Параметры элементарной ячейки оказались близкими к моноклинным, найденным в других моноклинных минералах семейства: $a = 13.727(1)$, $b = 17.901(1)$, $c = 5.253(1)$ Å; $\alpha = 89.95(1)$, $\beta = 97.28(1)$, $\gamma = 90.02(1)^\circ$. И тут нас ждал сюрприз. Симметрия моноклинных палысепиолов описывается пространственной группой $C2/m$ (см. табл.), однако анализ дифракционных отражений полностью отвергал C-центрировку. Отсутствие погасаний свидетельствовало о примитивности ячейки с пространственной группой $P2/m$, $P2$ или Pm , но поиск и уточнение структурной модели в рамках этих групп не давали результата. Только переход в триклинную симметрию с пространственной группой $P-1$ позволил решить структуру [1] с использованием комплекса программ AREN [18]. Это был первый минерал семейства палысепиолов с псевдомоноклинной ячейкой и пространственной группой $P-1$.

Основные особенности состава и структуры изученного минерала отражены в его кристаллохимической формуле ($Z = 1$): $Na_2[Ca_2Fe_6^{2+}(OH)_7(H_2O)_4][Fe_4^{2+}(OH)_4(H_2O)_3][Si_{16}O_{37}(OH)_3] \cdot 6H_2O$, где квадратными скобками выделен состав двух октаэдрических лент и слоя из Si-тетраэдров. В целом структура минерала идентична другим представителям группы палыгорскита. Однако и тут не обошлось без неожиданностей. Позиции некоторых атомов Si оказались на укороченном расстоянии друг от друга: $Si6a-Si6b = 1.22(1)$, $Si7a-Si7b = 1.264(8)$ и $Si8a-Si8b = 1.00(1)$ Å. Такое расщепление позиций с заселенностью ~ 0.5 в структурах семейства ранее не отмечалось и означало, что тетраэдры в кремнекислородном слое распределены статистически. В результате в структуре присутствуют два статистически реализующихся варианта слоя

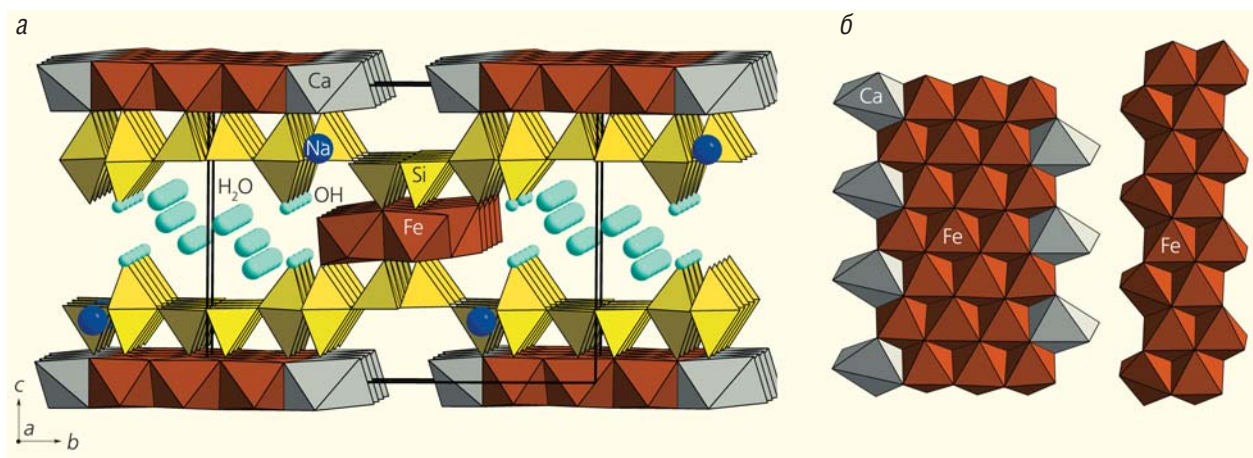


Рис. 12. Кристаллическая структура Са-туперссуатсиаита (а) в проекции на плоскость (100) и два типа октаэдрических лент (б).

с Si-тетраэдрами двух ориентаций (рис.12, 13). Причем по характеру гофрировки второй слой представляет собой уникальный элемент структуры, который не был встречен среди представителей этого семейства.

Отличительная черта этого минерала — наличие двух типов лент из октаэдров Fe и Ca, что формально его связывает с калиферситом. Одна его лента, которую образуют атомы железа, — широкая ($\approx 10.59 \text{ \AA}$). Она состоит из трех зигзагообразных цепочек реберно-связанных октаэдров, как и широкая лента калиферсита. Но в изученном минерале по ее краям поочередно с каждой стороны располагаются октаэдры кальция, наращивая ширину ленты до размеров (4×4) . Вторая лента — узкая ($\approx 7.66 \text{ \AA}$), и в ней чередуются пары Fe-октаэдров $[2 \times 2]$, чего ранее не наблюдалось в других минералах (см. рис.12).

Атомы натрия располагаются в полостях структуры и не участвуют в построении октаэдрических лент. Молекулы воды заполняют каналы, поперечное сечение которых варьирует от 4.64×6.94 до $6.94 \times 9.16 \text{ \AA}$, что связано с расщеплением трех кремниевых позиций.

По аналогии с уже известными представителями группы идеализированная формула Ca-туперссуатсиаита может быть записана в виде ($Z = 2$): $\text{NaCaFe}_5^{2+}[\text{Si}_8\text{O}_{18.5}(\text{OH})_{1.5}](\text{OH})_{5.5} \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$.

* * *

Итак, палысепиолы отличаются разнообразием химического состава. Преобладание магния характерно для палыгорскита, сепиолита и лохлинита; железо доминирует в туперссуатсиаите, калиферсите и феррисепиолите; марганец — в йофортъерите, раите и Mn-содержащем туперссуатсиаите; свинец — в плюмбофиллите. Потенциально новый минерал семейства — Ca-туперссуатсиаит —

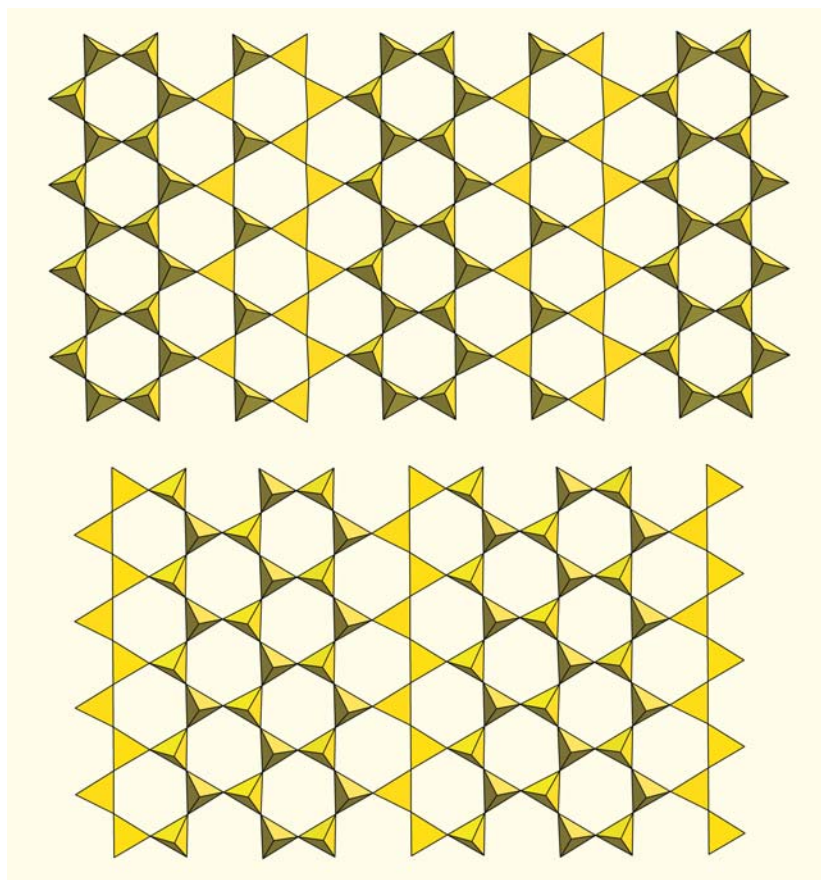


Рис.13. Два типа тетраэдрических сеток в структуре Ca-туперссуатсиаита.

характеризуется преобладанием Ca над Na в собственной структурной позиции и пониженной симметрией, которая обусловлена высокой упорядоченностью структуры, что свидетельствует о специфических условиях его образования и о наибольшей уязвимости к воздействию воды. Наше структурное исследование этого нового представителя вносит существенный вклад в кристаллохимию палысепиолов и в понимание механизмов их химического разнообразия. Микропористый характер палысепиолов вызывает повышенный интерес к ним и к их применению в промышленности в качестве ионообменников и сорбентов. Возможно, информация о строении палысепиолов будет полезна также в мероприятиях по предотвращению схода селей, которые представляют большую опасность для человека и наносят существенный урон хозяйству. ■

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, в части «рентгеноструктурного анализа», и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-29-12005), в части «кристаллохимического анализа микропористых минералов группы палыгорскита–сепиолита». Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62119X0035).

Литература / References

1. *Расцветоваева Р.К., Аксенов С.М., Верин И.А.* Кристаллическая структура минерала $\text{NaCaFe}_2^{2+}[\text{Si}_8\text{O}_{18.5}(\text{OH})_{1.5}](\text{OH})_{5.5} \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ — нового представителя группы палыгорскита. Кристаллография. 2012; 57(1): 50–55. [*Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M., Verin I.A.* Crystal structure of the $\text{NaCa}(\text{Fe}^{2+}\text{Al,MN})_5[\text{Si}_8\text{O}_{18.5}(\text{OH})](\text{OH})_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mineral — a new representative of the palygorskite group. Crystallography Reports. 2012. 57(1): 43–48.]
2. *Ferraris G., Gula A.* Polysomatic aspects of microporous minerals — heterophyllosilicates, palysepioles and rhodesiterelated structures. Microporous Mesoporous Miner. Phases. Rev. Mineral. Geochem. 2005; 57: 69–104.
3. *Расцветоваева Р.К., Аксенов С.М.* Структурные особенности глинистых минералов группы палыгорскита—сепиолита и их влияние на формирование связанных селевых потоков. Геориск. 2014; 3: 38–40. [*Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M.* Structural features of clay minerals of the palygorskite—sepiolite group and their influence on the formation of coherent mudflows. Georisk. 2014; 3: 38–40. (In Russ.)]
4. *Расцветоваева 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.]
5. *Artioli G., Galli E.* The crystal structures of orthorhombic and monoclinic palygorskite. Mater. Sci. Forum. 1994; 166–169: 647–652.
6. *Hawthorne F.C., Abdu Y.A., Tait K.T., Back M.E.* The crystal structure of Y-ofortierite. Canadian Mineralogist. 2013; 51: 243–251.
7. *Karup-Mueller S., Petersen O.V.* Taperssuatsiaite, a new mineral species from the Ilmaussaq intrusion in South Greenland. Neues Jahrbuch für Mineralogie (Monatshefte). 1984; 501–512.
8. *Camara F., Garvie L.A.J., Devouard B. et al.* The structure of Mn-rich taperssuatsiaite: A palygorskite-related mineral. Am. Mineral. 2002; 87: 1458–1463.
9. *Post J.E., Bish D.L., Heane P.J.* Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of sepiolite. American Mineralogist. 2007; 92: 91–97.
10. *Williams P.A., Hatert F., Pasero M., Mills S.J.* New minerals and nomenclature modifications approved in 2010. Mineral. Mag. 2010; 75: 27–31.
11. *Springer G.* Falcondoite, nickel analogue of sepiolite. Can. Min. 1976; 14: 407–409.
12. *Biedl A., Preisinger A.* Die Struktur des Loughlinit (Natrium-Sepiolith). Fortschr. Mineral. 1962; 40: 50.
13. *Chukanov N.V., Britvin S.N., Blass G. et al.* Windhoekite $\text{Ca}_2\text{Fe}_3^{2+}[(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, a new palygorskite-group mineral from the Aris phonolite, Namibia. European Journal of Mineralogy. 2012; 24: 171–179.
14. *Ferraris G., Khomyakov A.P., Belluso E., Soboleva S.V.* Kalifersite, a new alkaline silicate from Kola Peninsula (Russia) based on a palygorskite—sepiolite polysomatic series. Eur. J. Mineral. 1998; 10: 865–874.
15. *Пуцаровский Д.Ю., Пеков И.В., Плас Дж.Дж. и др.* Раит, маеганонгидит-Се и ферронордит-(Се) из массива Ловозеро: кристаллические структуры и минералогическая геохимия. Кристаллография. 1999; 44: 565–574. [*Pushcharovsky D.Y., Pekov I.V., Pluth J.J. et al.* Raite, manganonordite-(Ce), and ferrownordite-(Ce) from the Lovozero massif: Crystal structures and mineralogical geochemistry. Crystallography Reports. 1999; 44: 565–574.]
16. *Хомьяков А.П., Робертс А., Нечелюстов Г.Н. и др.* Интерсилит $\text{Na}_6\text{MnTi}[\text{Si}_{10}\text{O}_{24}(\text{OH})](\text{OH})_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — новый минерал с новым типом ленточно-слоистого кремнекислородного радикала. Записки РМО. 1996; 125(4): 79–85. [*Khomyakov A.P., Roberts A., Nchelyustov G.N. et al.* Intersilite $\text{Na}_6\text{MnTi}[\text{Si}_{10}\text{O}_{24}(\text{OH})](\text{OH})_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — a new mineral with a new type of ribbon-layered silicon-oxygen radical. Notes of the RMO. 1996; 125(4): 79–85. (In Russ.)]
17. *Kampf A.R., Rossman G.R., Housley R.M.* Plumbophyllite, a new species from the Blue Bell claims near Baker, San Bernardino County, California. Am. Mineral. 2009; 94: 1198–1204.
18. *Андрианов В.И.* AREN-85 — система кристаллографических программ «Рентген» на ЭВМ NORD, SM-4 и ЕС. Кристаллография. 1987; 32(1): 228–232. [*Andrianov V.I.* AREN-85 — system of crystallographical programs Rentgen for EVM NORD, SM-4 and EC. Crystallography Reports. 1987; 32(1): 228–232.]

Palysepioles: about a New Mineral of the Palygorskite—Sepiolite Family

R.K.Rastsvetaeva

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

Layer silicates with a core of three layered endless two- and one-dimensional blocks are widespread in nature. This paper considers families with hybrid blocks that combine two- and one-dimensional fragments. The Palysepiole family unites minerals of the Palygorskite and Sepiolite groups, as well as their transitional groups. The crystallochemical diversity of the members of the Palysepiole family results from the variations in the chemical composition of blocks, their geometric characteristics, as well as the topology and symmetry of their structural arrangements. A sample of a new representative of the Palysepiole family, Ca-Taperssuatsiaite from Namibia, has been studied by single crystal X-ray diffraction. The new mineral is compared with others members of this family.

Keywords: Clay minerals, Palysepiole, crystal structure, Ca-Taperssuatsiaite.