

Секреты большого семейства шлыковит—родезит—гюнтерблассит

Р.К.Расцветова¹, С.М.Аксенов¹

¹Институт кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН (Москва, Россия)

Слоистые силикаты широко распространены в природе и характеризуются большим структурным разнообразием. Особый интерес представляют минералы со структурами на основе топологии апофиллитовых сеток $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$, состоящих из четырех- и восьмичленных колец тетраэдров в отношении 1:1. Одианные тетраэдрические слои в этих минералах различаются ориентацией тетраэдров. Ф.Либау описал 17 топологически возможных способов объединения четырехчленных колец с разной ориентацией тетраэдров в 29 типах одинарных слоев. Расшифровка структуры шлыковита и криптофиллита показала, что в их сетках свободная вершина одного из четырех тетраэдров обращена в противоположную по отношению к плоскости сетки сторону и эта ориентация колец одинакова в обоих направлениях. Полимеризация силикатных слоев приводит к образованию сдвоенных $[\text{Si}_8\text{O}_{19}]^{6-}$ -слоев в группе минералов родезитового семейства. При дальнейшей полимеризации образуются минералы семейства гюнтерблассита с тройными $[\text{Si}_{13}\text{O}_{29}]^{6-}$ -слоями. Прогнозируется, что при дальнейшей полимеризации слоев возможны минералы с каркасами цеолитного типа. В данном обзоре обобщены новейшие данные о структуре и кристаллохимических особенностях микропористых гетерополиэдрических силикатов семейства шлыковит—родезит—гюнтерблассит.

Ключевые слова: слоистые силикаты, кристаллическая структура, топология слоя, ориентация тетраэдров, одно-, двух- и трехслойные силикаты.

Слоистые силикаты и алюмосиликаты составляют обширную группу минералов и синтетических соединений. Наиболее известные и широко распространенные среди минералов — слюды (флогопит, биотит, мусковит), глины (каолинит, монтмориллонит, хлорит), тальк и пиррофиллит. Однако мало кто знает, как разнообразны в них слоистые фрагменты из кремнекислородных тетраэдров. Многочисленные способы их объединения приводят к различным формам колец (петель) — четырех-, пяти-, шести-, восьми- и даже двенадцатичленным. Но только шестичленные кольца могут построить сетку целиком (в слюдах, глинах, тальке и пиррофиллите), а в других сетках комбинируются кольца нескольких типов. Символ сеток, содержащих четырех- и восьмичленные кольца записывается как (4^18^1) , а для состоящих из двух пятичленных и одного восьмичленного кольца — (5^28^1) . Сетки с тремя типами колец (четырех-, шести- и восьмичленных) обозначаются как $(4^16^18^1)$



Рамиза Кераровна Расцветова, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник Института кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН, соавтор открытий 80 минералов. Область научных интересов — структурная минералогия, кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ. Постоянный автор «Природы».



Сергей Михайлович Аксенов, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник того же института. Специалист в области кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа. Неоднократно публиковался в «Природе».

и соответственно с четырьмя типами — как $(4^15^16^18^1)$. Все типы колец могут различаться ориентацией тетраэдров по отношению к плоскости сетки, что приводит к еще большему разнообразию. Сетки по-разному располагаются относительно друг друга, а часть Si-тетраэдров может за-

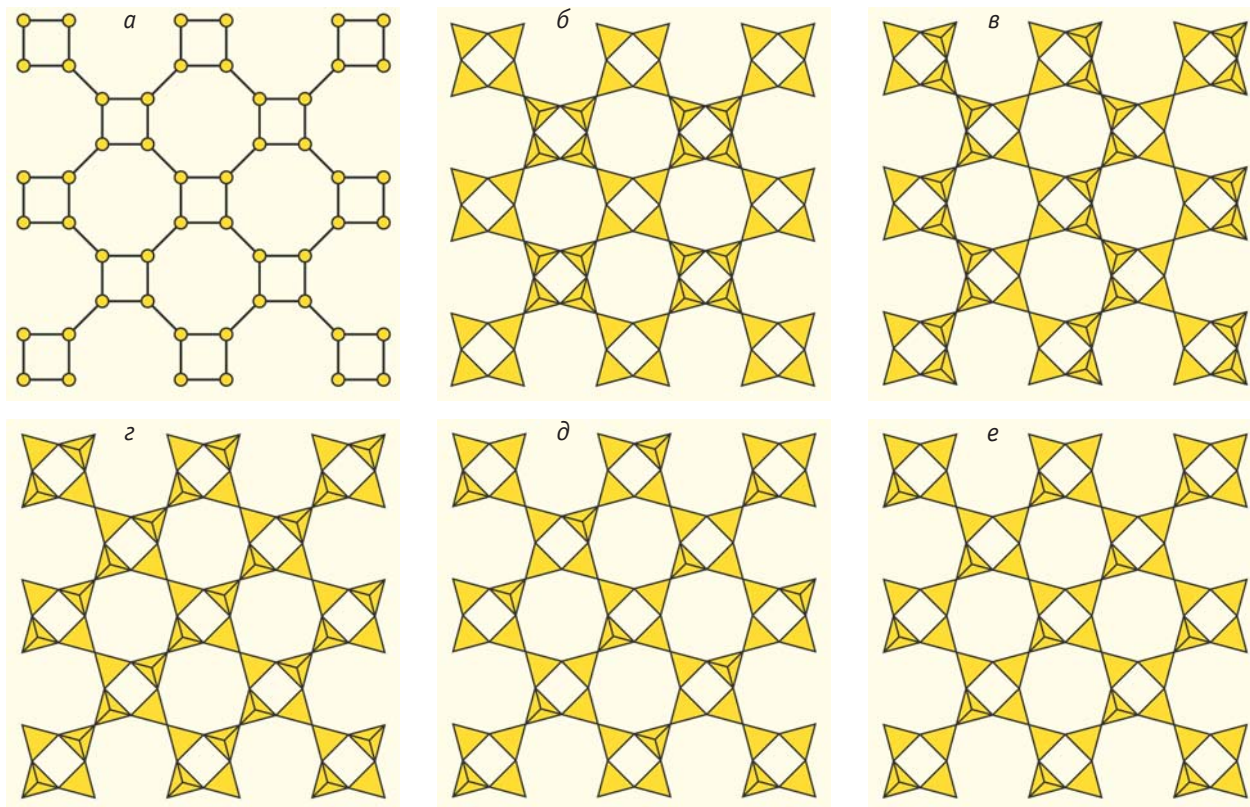


Рис.1. Схематическое изображение $(4'8')$ -сетки (а) и геометрические изомеры $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ -слоев в структурах апофиллита (б), каванита (в), сейдита-(Сс) (з), маунтинита (д), шлыковита-криптофиллита (е) [2–6].

мещаться на Al-тетраэдры и Ti-октаэдры (химический и полиэдрический изоморфизм). И, наконец, состав, заряд и расположение катионов, объединяющих однотипные сетки, а также заполняющих каналы, довершают картину многообразия минерального мира слоистых силикатов.

Особый интерес (кристаллохимический, минералогический и технологический) вызывают силикаты и алюмосиликаты с сетками $(4'8')$. Полиморфизм таких силикатов детально рассмотрел Ф.Либау [1]. Он описал 17 топологически различных способов объединения четырехчленных колец с разной ориентацией тетраэдров в 29 типах одинарных слоев. Впервые силикатные слои $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$, состоящие из 4- и 8-членных колец тетраэдров в отношении 1:1, были описаны в структуре апофиллита (рис.1) [2]. С тех пор открыты и изучены новые минералы, структуры которых основаны на силикатных слоях с топологией апофиллита и различной ориентацией тетраэдров [3–7]. Однослойные и многослойные фрагменты соединяются одиночными или реберносвязанными октаэдрами, образуя полиэдрические пакеты *ТОТ* (*T* – тетраэдрический, *O* – октаэдрический слой). Объединение самих пакетов осуществляется более слабыми связями через крупные катионы и молекулы воды, что приводит к сохранению слоистого характера всей структуры.

Минералы с апофиллитовой топологией слоев образуют полисоматическую серию шлыковит–родезит–гюнтерблассит, в которой увеличивается количество силикатных слоев: один в группе шлыковита, два в группе родезита и три в группе гюнтерблассита. Можно предположить, что дальнейший рост числа слоев приведет к образованию каркасных структур, подобных структурам классических тетраэдрических цеолитов. Цеолитоподобные материалы обсуждаемого нами семейства (табл.) характеризуются значительным структурным многообразием, что служит причиной разнообразия их физических и химических свойств. Эти минералы находят применение в промышленности и сельском хозяйстве благодаря своим сорбционным, ионообменным и каталитическим характеристикам.

Однослойные силикаты

Расшифровка кристаллической структуры шлыковита, криптофиллита, а также ранее открытого маунтинита [5, 6, 8] привела к выделению группы однослойных силикатов с апофиллитовой топологией силикатного слоя (см. табл.).

Интересно, что слои с ориентацией тетраэдров, показанных на рис.1,е, впервые обнаружили

Таблица

Силикатные минералы с однослойными и многослойными структурами на основе сеток [T₈X₂₀]

Минерал / Формула	Пространственная группа	Параметры ячейки			Источник
		a, Å α, °	b, Å β, °	c, Å γ, °	
Однослойные					
маунтинит KNa ₂ Ca ₂ [Si ₈ O ₁₉ (OH)]·6H ₂ O	P2/c	13.704	6.576 105.752	13.751	[5]
шльковит K ₂ Ca ₂ [Si ₈ O ₁₈ (OH) ₂]·6H ₂ O	P2 ₁ /c	6.4897	6.9969 94.597	26.714	[6, 8]
криптофиллит K ₁ Ca ₂ [Si ₈ O ₂₀]·10H ₂ O	P2 ₁ /n	6.4934	6.9919 94.680	32.087	[6, 8]
Двухслойные группа родезита					
родезит KCa ₂ [Si ₈ O ₁₈ (OH)]·6H ₂ O	Pmat	23.416	6.555	7.050	[10]
макдональдит BaCa ₄ [Si ₈ O ₁₈ (OH) ₂]·10H ₂ O	Cmcm	14.081	13.109	23.560	[11]
монтереджианит-(Y) KNa ₂ Y[Si ₈ O ₁₉]·5H ₂ O	P2 ₁ /n	9.512	23.956 93.85	9.617	[12]
группа дельхайелита					
дельхайелит K ₁ Na ₂ Ca ₂ [AlSi ₇ O ₁₉]F ₂ Cl	Pmmn	24.579	7.0575	6.5811	[13]
фивегит K ₁ Ca ₂ [AlSi ₇ O ₁₇ (O _{2-x} , OH _x)][(H ₂ O) _{2-x} OH _x]Cl	Pm2 ₁ n	24.335	7.0375	6.5400	[14]
гидродельхайелит KCa ₂ [AlSi ₇ O ₁₇ (OH) ₂]·(6-x)H ₂ O	Pn2 ₁ m	6.648	23.846	7.073	[13]
Трехслойные					
гюнтерблассит (K,Ca) _{3-3x} Fe[(Si,Al) ₁₃ O ₂₅ (OH,O) ₄]·7H ₂ O	Pm2 ₁ n	6.970	37.216	6.528	[21, 22]
умбрианит K ₁ Na ₂ Ca ₂ [Al ₃ Si ₁₀ O ₂₀]F ₂ Cl ₂	Pmmm	7.062	38.420	6.574	[23]
хиллесхаймит (K,Ca,П) ₂ (Mg,Fe,Ca,П) ₁ [(Si,Al) ₁₃ O ₂₃ (OH) ₆]OH·8H ₂ O	Pmmm	6.979	37.182	6.530	[24]

как часть двойного слоя в родезите, а затем нашли в однослойных силикатах шльковите и криптофиллите.

Шльковит и криптофиллит — водные калий-кальциевые слоистые силикаты, схожие между собой по набору химических компонентов, но разные по соотношению Ca:K (1:1 в шльковите и 1:2 в криптофиллите).

Шльковит назван в память о российском ученом В.Г.Шлькове — преподавателе геологического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова. Имя криптофиллита, имеющего листоватый характер кристаллов, происходит от греческих слов *κρυφός* (скрытый) и *φύλλον* (лист). Оба минерала найдены в карьере апатитового рудника Центральный на горе Расвумчорр Хибинского щелочного массива (Кольский п-ов). Прозрачные, бесцветные или слабо окрашенные в светлые желтоватые тона кристаллы шльковита и криптофиллита визуально неотличимы друг от друга. Нередко они образуют тесные сростания, причем если пластинчатые кристаллы шльковита могут обособиться, то криптофиллит встречается только в сростках со шльковитом.

В криптофиллите тетраэдрические T-слои имеют состав [Si₄O₁₀], а в шльковите — [Si₄O₉(OH)]. Слои обоих минералов образуют тройные TOT-пакеты, в которых центральный O-фрагмент представлен прямыми колоннами реберно связанных CaO₅(H₂O)-октаэдров. Тетраэдрические слои сдвинуты относительно друг друга на 1/2 (рис.2). Пространство между TOT-пакетами занято только молекулами воды в шльковите и молекулами воды и атомами калия — в криптофиллите. Присутствие крупного щелочного катиона в межпакетном пространстве структуры последнего приводит к увеличению расстояния между TOT-пакетами. Предполагается, что именно по этой причине криптофиллит менее стабилен и зарождается лишь на кристаллах своего более стабильного собрата [8].

Маунтинит — гидратированный силикат с хорошо ограниченными кристаллами белого цвета длиной до 2 мм — назван в честь минералога Э.Д.Маунтина.

Кристаллическая структура маунтинита изучалась на образце из пегматита жилы Юбилейной (гора Карнасурт, Ловозеро, Кольский п-ов) [5]. Порошковая программа показала полное его сходство с описанным более 50 лет назад, но структурно не ис-

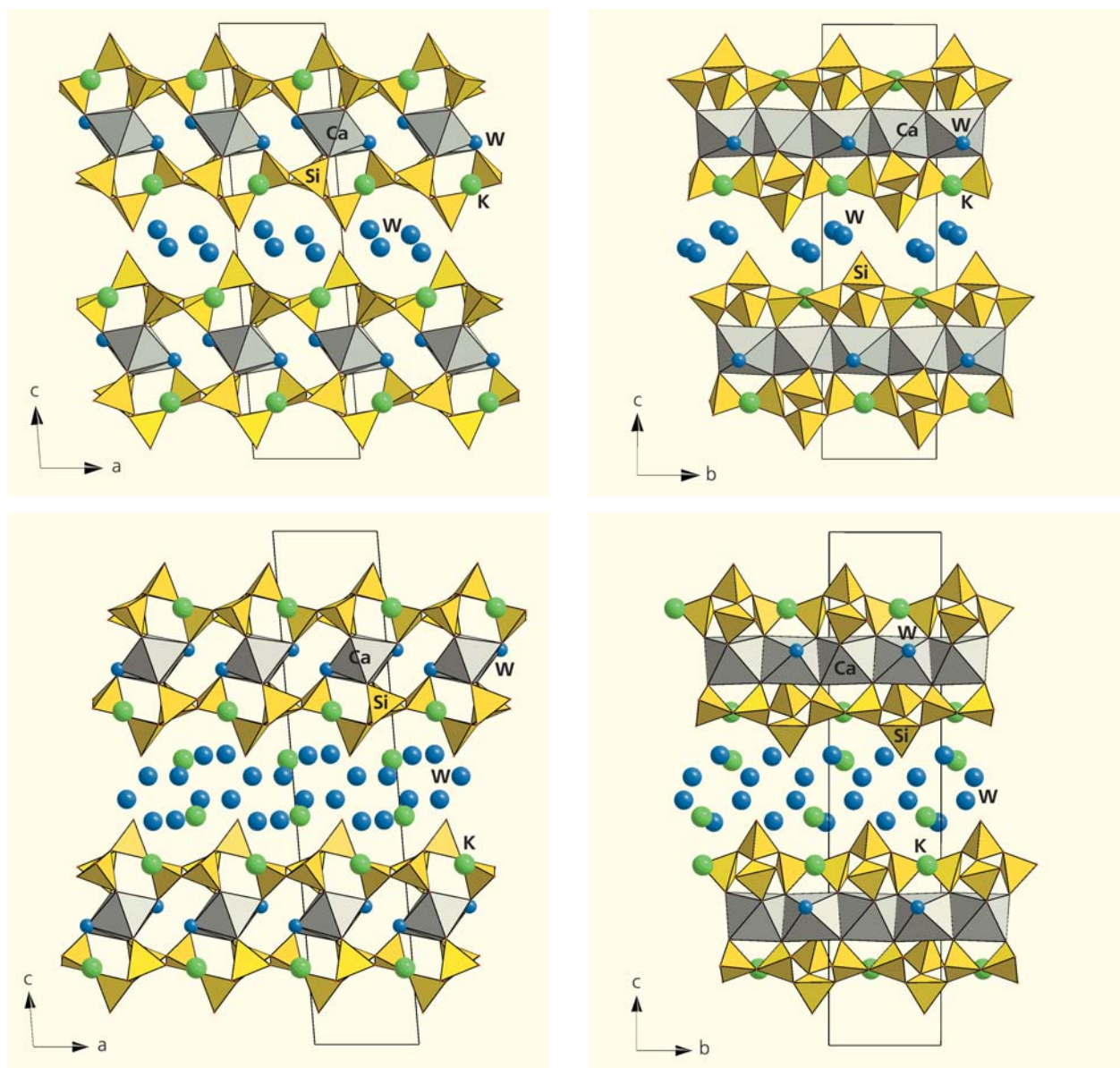


Рис.2. Кристаллическая структура однослойных силикатов в двух проекциях: шлыквита (вверху) и криптофиллита.

следованным маунтинитом из месторождения Кимберли в ЮАР [9].

В *T*-слое состава $[\text{Si}_4\text{O}_9(\text{O},\text{OH})]$, как и в шлыквите—криптофиллите, в каждом четырехчленном кольце содержится один тетраэдр с противоположно ориентированной апикальной вершиной. Однако в шлыквите и криптофиллите ориентация четырехчленных колец одинакова в обоих направлениях, в то время как в маунтините она изменяется на противоположную вдоль осей *b* и *c*. Различаются эти минералы и строением *O*-слоя. В структуре маунтинита он состоит из зигзагообразных колонок $\text{CaO}_3(\text{OH})$ -октаэдров, а Si-кольца соединены то с одним, то с другим октаэдром (см. рис.3,а,б). В крупных полостях расположены К-десятивершинники и молекулы воды.

Из-за отличия в строении силикатного слоя маунтинит, хотя и близкий родственник шлыквита и криптофиллита, но не принадлежит их группе.

Двухслойные силикаты

Двухслойные силикаты с топологией шлыквита и криптофиллита (см. табл.) образуют группы родзита и дельхайелита. Они называются «меротипными», так как одинаковые силикатные модули (*T*-слой) чередуются с разным октаэдрическим фрагментом (*O*-слой), который представлен изолированными октаэдрами либо колоннами (или чередованием бесконечных и фрагментарных колонок), а также слоями из реберносвязанных окта-

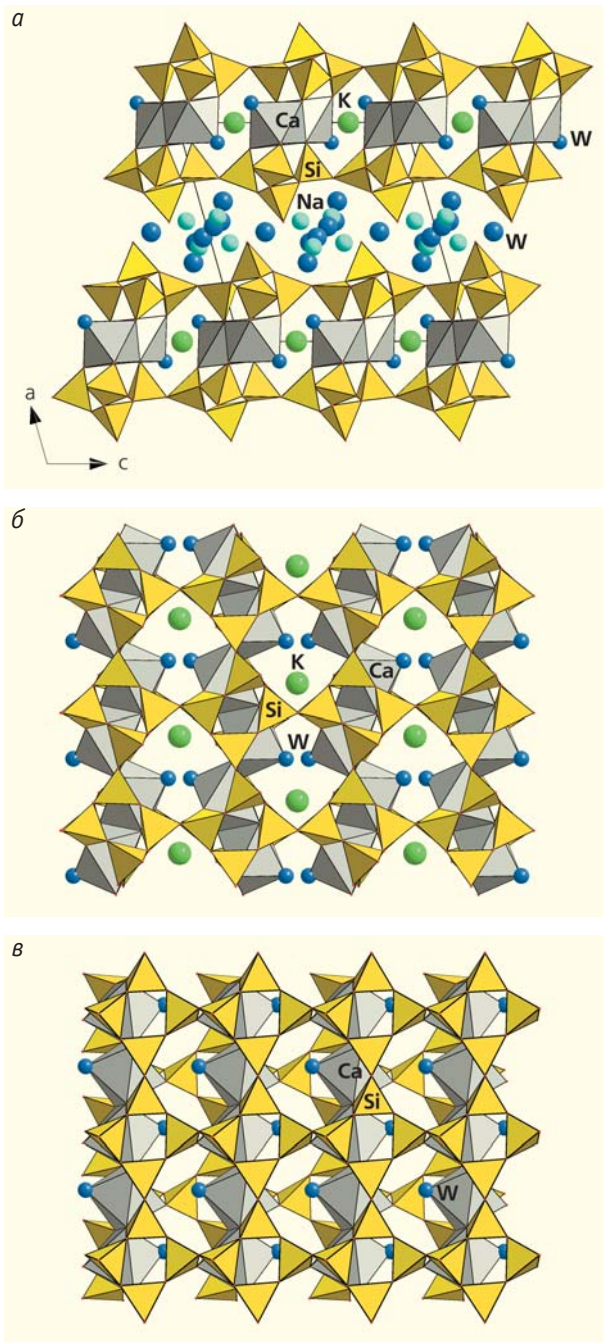


Рис.3. Кристаллическая структура маунтинита (а). Показаны TOT-пакеты маунтинита (б), шлыквита и криптофиллита (в), в которых видны зигзагообразные и прямые колонны Ca-октаэдров.

эдров. Двухслойные силикаты достаточно стабильны [15], и только присутствие крупных катионов в O-слое (например, Sr^{2+}) сильно влияет на конфигурацию двойного слоя, сжимая каналы вдоль направления [001].

Члены данного семейства характеризуются гетерополиэдрическими каркасами и могут рассматриваться в качестве микропористых [4]. Двойной

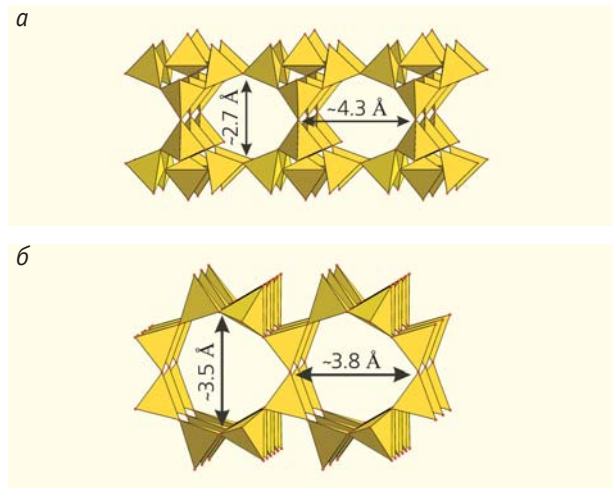


Рис.4. Системы взаимопроникающих каналов из восьми-членных колец в двухслойных структурах родезитового типа: канал I (а) и канал II (б).

слой $[Si_{16}O_{38}]$ содержит две системы взаимно проникающих каналов, которые идут вдоль двух коротких параметров ячейки. В сечении каналы образуют восьмичленные кольца. Первый тип (канал I) обладает эллипсоидальным сечением с эффективной шириной 2.7–4.3 Å, в то время как канал второго типа (канал II) имеет довольно правильную форму с сечением 3.5–3.8 Å (рис.4). В каналах размещаются атомы K и молекулы воды.

Родезит — белый волокнистый минерал, названный в честь С.Дж.Родса, основателя британской горнодобывающей компании, а также университета Родса в Грэхэмстоуне (ЮАР), где минерал исследовали. Нашел его на месторождении Бултфонтейн (ЮАР) все тот же Маунтин (в честь которого назван маунтинит).

Слоистые микропористые минералы, принадлежащие группе родезита, хорошо известны и привлекают внимание своими важными технологическими характеристиками [12, 16]. Их система каналов обеспечивает каталитические и сорбционные свойства. Экспериментально было показано, что дегидратированные синтетические монтереджанин и родезит можно снова гидратировать [16]. Эти вещества использовались в качестве катализаторов для изомеризации D-глюкозы в D-фруктозу [17]. Родезитовая группа соединений с редкоземельными элементами обладает фотолюминесцентными свойствами [18]. (Na,Ca)-двухслойные минералы рассматриваются как потенциальный компонент цементов и бетонов [19].

Кристаллическая структура родезита (рис.5, см. табл.) содержит пакеты из сдвоенных тетраэдрических слоев и колонок реберно связанных кальциевых октаэдров. Поворотная ось 2, проходящая вдоль октаэдрической колонки, связывает верхний и нижний тетраэдрические слои пакетов, и диортогруппы находятся друг под другом.

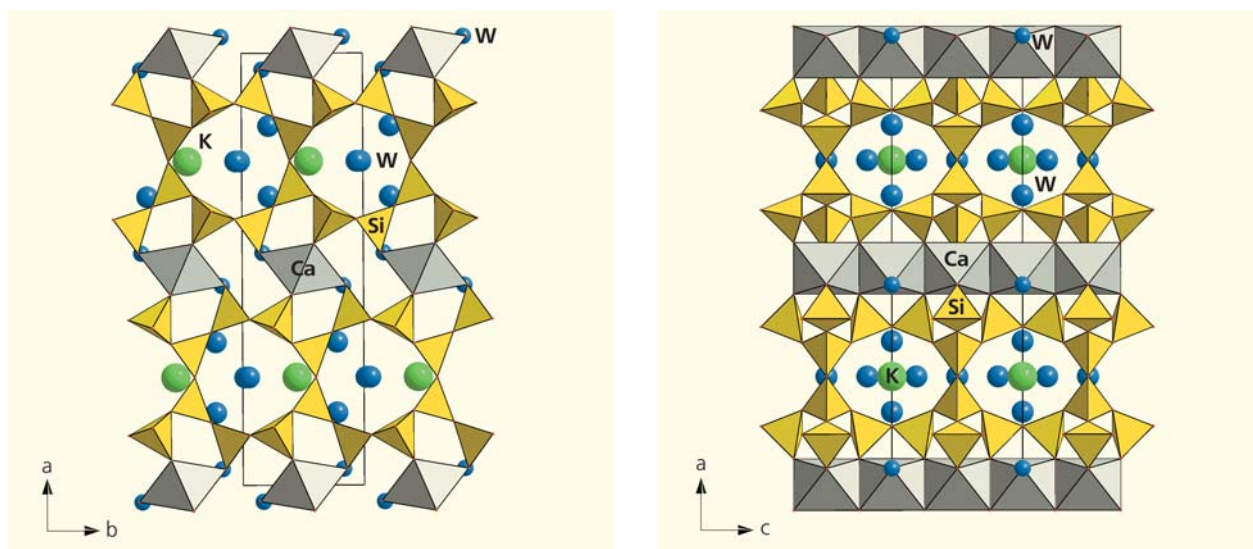


Рис.5. Кристаллические структуры минералов со структурным типом родезита, в двух проекциях.

На ячейку приходится два независимых пакета — исходный и энантиоморфный (зеркальный).

Макдональдит из месторождения Биг Крик (Калифорния, США) носит имя американского вулканолога Г.А.Макдональда [11], а **монтереджианит-(Y)** назван по месту находки в холмах Монтереджиан (Квебек, Канада) [12]. Оба минерала не устойчивы на воздухе, их дегидратация начинается при комнатной температуре, а заканчивается при 400°C. По структуре они близки к родезиту, но различаются составом и строением O-фрагмента. Если в макдональдите реберносвязанные Ca-октаэдры формируют (как и в родезите) колонки, то особенность монтереджианита — O-слой из реберносвязанных октаэдров $[YO_6]$ и $[NaO_4(H_2O)_2]$,

которые образуют октаэдрические смешанные восьмичленные кольца из двух маленьких правильной формы Y-октаэдров и шести крупных искаженных Na-октаэдров. В макдональдите в больших каналах двойного слоя находятся крупные Ва-полиэдры, а в структуре монтереджианита — 10-вершинники калия и молекулы воды.

Дельхайелит и члены его группы (см.табл.) отличаются от родезита присутствием Al в одной из Si-позиций. Из-за замещения $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ одинарные слои в их структурах соединяются через $(Al,Si)_2O_7$ -диортогруппы (рис.6).

История открытия и изучения дельхайелита насчитывает, как это нередко случается, десятилетия. В середине прошлого века М.Д.Дорфман

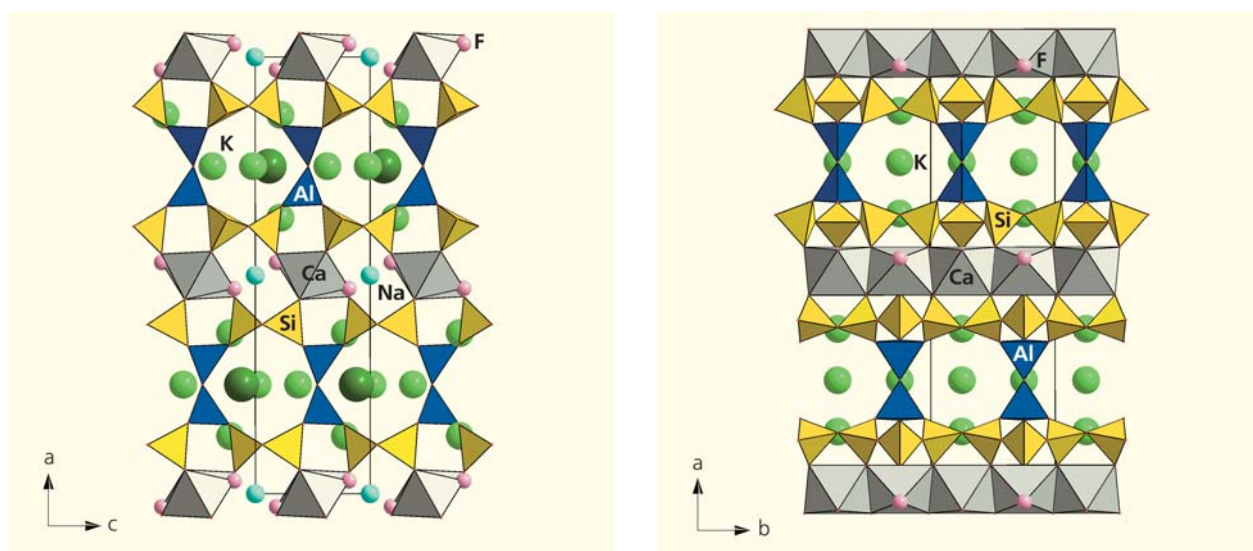


Рис.6. Кристаллические структуры минералов со структурным типом дельхайелита. В дельхайелите (справа) видны сдвиги T-слоев относительно O-колонки.

нашел в Хибинском массиве минерал и описал его как «минерал №3». А годом позднее близкий по составу, рентгеновским и оптическим данным минерал из лав вулкана Шахеру (Бельгийское Конго) назвали дельхайелитом в честь бельгийского геолога Ф.Дельхайе [19]. В дальнейшем похожие на дельхайелит призматические кристаллы длиной до 10 см, которые находили на горе Кукисвумчорр в Хибинском массиве [20], неоднократно изучались химически и структурно, но результаты приводили к различным формулам и симметрии. Причем, если содержание Na и Cl в минералах достаточно стабильно, то количества Ca и K варьируют. А содержание F в образцах из щелочных лав вулкана Олдоинио-Ленгаи в Танзании близко к 4 атомам на формулу, тогда как в большинстве хибинских образцов оно около 2.5 атомов. Причина таких вариаций до сих пор не установлена.

Дельхайелит очень нестабилен в постмагматических водных растворах (особенно слабощелочных). За счет выноса Na и F из межмодульного пространства он переходит в фивегит и далее в **гидродельхайелит**. Этот переход сопровождается гидратацией с протонированием вершин Si-тетраэдров и включением H₂O-молекул и OH-групп в позиции фтора.

Структурное отличие TOT-пакетов (см. рис.6) в минералах группы дельхайелита заключается в том, что тетраэдрические слои сдвинуты относительно друг друга на 1/2. Мелкие ионы Na⁺ и F⁻ занимают пространство между пакетами, где их удерживают слабые связи, и потому они вымываются раньше, чем крупные K⁺ и Cl⁻, которые находятся в каналах внутри наиболее прочной части двойного слоя — тетраэдрического блока [14].

Фивегит найден в апатитовом руднике Центральный на горе Расвумчорр Хибинского щелочного массива. Он назван в честь российского геолога и горного инженера М.П.Фивеге, первым изучившего апатитовые месторождения в южной части Хибин.

Недавние детальные исследования дельхайелита из Кировского рудника на горе Кукисвумчорр, нового минерала фивегита с горы Расвумчорр, а также гидродельхайелита позволили разобраться в широком изоморфизме химического состава и кристаллохимии этих минералов. Все они характеризуются одинаковыми элементарными ячейками (см. табл.). Структуры их также похожи и содержат пакеты из двух одинаковых слоев апофиллитового типа. Однако тетраэдр, ориентированный свободной вершиной внутрь пакета и соединяющийся с аналогичным тетраэдром второго слоя, заселен Al и Si (см. рис.6). В связи с этим двухслойные тетраэдрические пакеты в фивегите и гидродельхайелите искажены, что приводит к понижению их симметрии (см. табл.).

Внутри тетраэдрического пакета [T₁₆O₃₈] вдоль осей *b* и *c* тянутся цеолитные каналы, в которых

находятся K и Cl. Между пакетами располагаются «стенки» из октаэдров [CaO₃F] и восьмивершинников [NaO₆F₂].

Фивегит, представляющий собой вторичный минерал, формируется на гидротермальной стадии по дельхайелиту. В дальнейшем под воздействием поздних гидротермальных растворов водно-прозрачные бесцветные тонкопластинчатые кристаллы фивегита превращаются в белые или бледно-сиреневые агрегаты гидродельхайелита. От дельхайелита фивегит отличается низким содержанием Na и F (до его полного отсутствия) и повышенным — H₂O. В гидродельхайелите (продукте выщелачивания межпакетного пространства дельхайелита и фивегита) из щелочных катионов в значительном количестве присутствует только K, галогены вовсе отсутствуют, а процесс выщелачивания сопровождается вхождением большого количества H₂O. Таким образом, переход дельхайелита в гидродельхайелит (который известен пока только в Хибинах) связан с выносом слабосвязанных компонентов F, Cl, Na и части K и замещением их на молекулы воды.

Можно считать, что фивегит — типичный трансформационный минерал, не способный самостоятельно кристаллизоваться из жидкой или газовой фазы (как и гидродельхайелит, происходящий из дельхайелита через стадию фивегита).

Существуют такие минералы, в которых двойные слои образуются на основе апофиллитовых сеток, но с ориентацией тетраэдров по другому типу. Например, сейдит-(Ce) и карлетонит [4, 7]. В их структурах половина тетраэдров четверных колец обращена в противоположную сторону (см. рис.1,2). Из-за этого мы не считаем ни сейдит-(Ce), ни карлетонит членами полисоматической серии шлыквит—родезит.

Трехслойные силикаты

Дальнейшая полимеризация силикатных слоев [Si₈O₁₈] шлыквит—криптофиллитового типа реализована в структурах минералов группы гюнтерблассита с тройными слоями [Si₁₃O₂₉]⁶⁻ (см. табл.).

Гюнтерблассит — представитель нового структурного типа [21, 22]. Основной фрагмент его структуры — трехслойный блок. Впервые обнаруженный в карьере горы Ротер Коф (земля Рейнланд-Пфальц, Германия) он назван в честь Гюнтера Бласса — известного немецкого исследователя, выполнившего большое количество анализов минералов. Об истории открытия гюнтерблассита и его строения мы уже писали в «Природе»*. Существование такого сложного тетраэдрического кремнекислородного слоя стало для всех полной неожиданностью. Минералоги ожидали,

* Расцветова П.К. Родезит или гюнтерблассит? // Природа. 2012. №3. С.46–49.

что структура этого минерала будет подобна двухслойному родезиту, и отказывались верить структурщикам. Нам пришлось доказывать, что, хотя в основе гюнттерблассита и лежат такие же апофиллитовые слои, как в родезите, в нем они объединились не по два, а по три.

Строго говоря, гюнттербласситовый слой (рис.7) не образовался в результате формального утроения одинарного слоя. Внешние слои блока $[T_4O_{10}]$ топологически идентичны слоям в структурах шлыковита—криптофиллита и родезита—дельхайелита. Внутренний же слой содержит дополнительный тетраэдр, через который объединяются внешние слои, и, таким образом, он имеет состав $[Si_5O_{11}]$. Эти громоздкие пакеты связаны между собой семивершинниками, заполненными Fe, Mg и Ca.

Хиллесхаймит назван по месту находки в карьере Грауляй близ г.Хиллесхайм в Германии. Его уплощенные, прозрачные, желто-коричневые кри-

сталлы достигают в длину 1.5 мм. В структуре минерала такие же трехслойные блоки, как в гюнттерблассите, связаны колонками из реберносоединенных октаэдров, которые заняты в основном Mg. Особенность состава хиллесхаймита — высокое содержание молекул H_2O .

Умбрианит назван по месту находки на вулкане Пиан-ди-Челле в Умбрии (центральная Италия). Его бесцветные прозрачные кристаллы неустойчивы и в постмагматических гидротермальных условиях превращаются в гидратированную фазу, обогащенную Ba. На основе химического состава умбрианит сначала был описан как подобный дельхайелиту. И только после открытия гюнттерблассита его отнесли (как и хиллесхаймит) к структурному типу гюнттерблассита [23]. Это третий представитель группы. Основой его структуры также служит тройной кремнекислородный слой. Отличается он от своих соседей по группе составом и строением O-слоя, в умбрианите представленного колонками из реберносвязанных октаэдров $[CaO_3F]$, которые соединены восьмивершинниками Na.

Все постмагматические минералы группы гюнттерблассит—хиллесхаймит—умбрианит образовались из молодых вулканических пород, обогащенных калием. Поэтому в каналах их структур располагаются 10-вершинники K и атомы Cl.

Н.В.Чуканов с соавторами предполагают, что хиллесхаймит представляет собой трансформационный минерал, образовавшийся в результате гидратации и выщелачивания исходного безводного высококатионного минерала типа умбрианита с трехслойным алюмосиликатным пакетом [24].

Вместо заключения

Этот небольшой обзор минералов из различных регионов, но принадлежащих семейству родственных структур, показывает единство их строения при наличии структурного разнообразия тетраэдрических слоев. Причины такого разнообразия, по мнению некоторых исследователей, — химизм среды (в частности, избыток кремнезема приводит к возникновению структур с тройными и более сложными слоями и даже каркасами), температура, давление и скорость остывания природных растворов [25]. Для формирования простейших слоев достаточны более низкие температуры и медленные скорости образования, и наоборот, высокие температуры и быстрая кристаллизация способствуют формированию более сложных структур.

Семейство шлыковит—родезит—гюнттерблассит образует ряды с однослойными, двухслойными и трехслойными тетраэдрическими фрагментами (рис.8). Это — слоистые минералы, если TOT-пакеты в них не соединены между собой непосредственно и не создают смешанного каркаса. Но при дальнейшей полимеризации кремнекис-

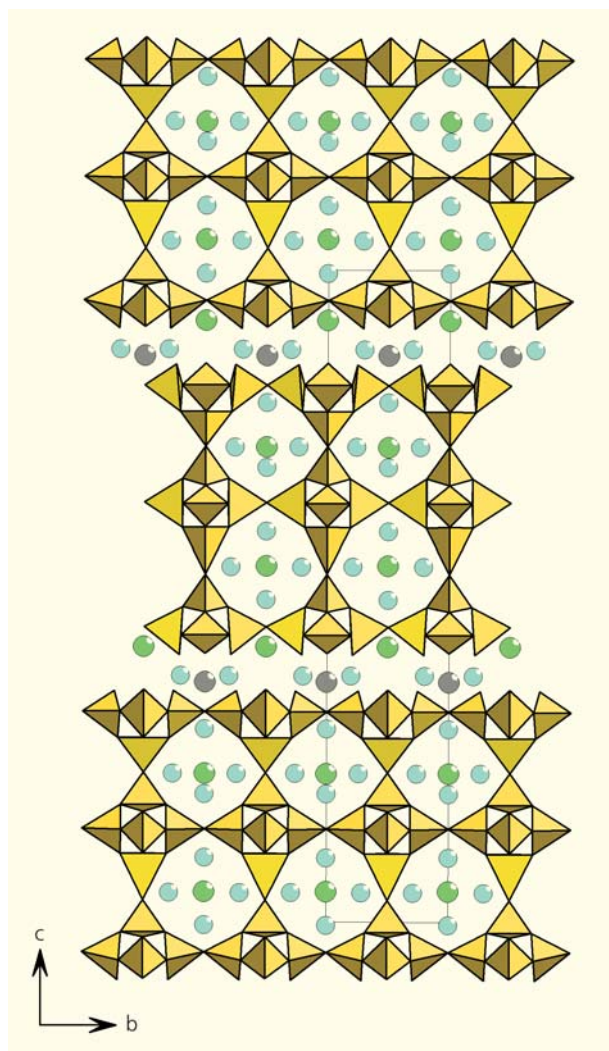


Рис.7. Трехслойные пакеты из тетраэдров SiO_4 . В структуре гюнттерблассита между ними располагаются атомы Fe, Mg и Ca.

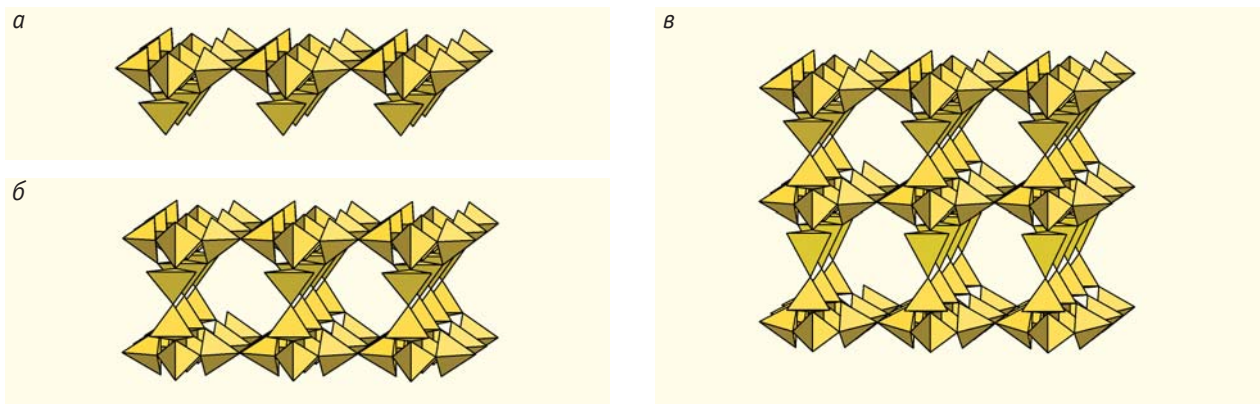


Рис.8. Тетраэдрические слои в структурах: однослойных шлыквита—криптофиллита (а), двухслойных родезита—дельхайелита (б), трехслойных гюнтерблассита—умбрианита (в).

лородных слоев можно ожидать появление гипотетических структур, в которых трехслойные фрагменты будут объединены либо через дополнительные тетраэдры с формированием кремнекислородного каркаса цеолитного типа, либо через O-слои с образованием цеолитоподобного полиэдрического каркаса смешанного типа. В пер-

вом случае из-за отсутствия свободных вершин у тетраэдров формула каркаса очень простая — $[TO_2]_n$. Внедрение катионов в полости такого каркаса будет сопровождаться частичной заменой кремния Si^{4+} на алюминий Al^{3+} , что характерно для классических цеолитов. Но это совсем другой класс соединений и другая история. ■

Литература / References

1. *Либаву Ф.* Структурная химия силикатов. М., 1988. [*Liebau F.* Structural chemistry of silicates. Structure, bonding and classification. Springer, 1985.]
2. *Marriner G.F., Tarney J., Langford J.I.* Apophyllite group: effect of chemical substitutions on dehydration behaviour, recrystallization products and cell parameters. *Miner. Mag.* 1990; 54: 567–577.
3. *Соловьев М.В., Расцветоваева Р.К., Пушчаровский Д.Ю.* Уточненная структура кавансита. *Кристаллография.* 1993; 38(2): 264–267. [*Solov'ev M.V., Rastsvetaeva R.K., Pushcharovskii D.Yu.* Refined crystal structure of cavansite. *Crystallogr. Rep.* 1993; 38: 274–275.]
4. *Ferraris G., Belluso E., Gula A., Kibomyakov A. et al.* The crystal structure of seidite-(Ce), $Na_4(Ce,Sr)_2[Ti(OH)_2(Si_8O_{18})](O,OH,F)_4 \cdot 5H_2O$, a modular microporous titanosilicate of the rhodesite group. *Can. Mineral.* 2003; 41: 1183–1192.
5. *Zubkova N.V., Pekov I.V., Pushcharovsky D.Yu., Chukanov N.V.* The crystal structure and refined formula of mountainite, $KNa_2Ca_2[Si_8O_{19}(OH)] \cdot 6H_2O$. *Z. Kristallogr.* 2009; 224: 389–396.
6. *Zubkova N.V., Filinchuk Y.E., Pekov I.V. et al.* Crystal structure of shlykovite and cryptophyllite: comparative crystal chemistry of phyllosilicate minerals of the mountainite family. *Eur. J. Mineral.* 2010; 22: 547–555.
7. *Chao G.Y.* The crystal structure of carletonite $KNa_4Ca_4Si_8O_{18}(CO_3)_4(OH,F) \cdot H_2O$, a double-sheet silicate. *Amer. Mineral.* 1972; 57: 765–778.
8. *Пеков И.В., Зубкова Н.В., Филинчук А.Е. и др.* Шлыквит $KCa[Si_4O_9(OH)] \cdot 3H_2O$ и криптофиллит $K_2Ca[Si_4O_{10}] \cdot 5H_2O$ — новые минералы из Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров, Россия). *ЗРМО.* 2010(1): 37–50. [*Pekov I.V., Zubkova N.V., Filinchuk Ya.E.* Shlykovite $KCa[Si_4O_9(OH)] \cdot 3H_2O$ and cryptophyllite $K_2Ca[Si_4O_{10}] \cdot 5H_2O$, a new mineral species from the Khibiny alkaline pluton, Kola peninsula, Russia. *Geology of Ore Deposits.* 2010; 52: 767–777.]
9. *Gard J.A., Taylor H.F.W., Chalmers R.A.* An investigation of two new minerals: rhodesite and mountainite. *Miner. Mag.* 1957; 31: 611–623.
10. *Hesse K.-F., Liebau F., Merlino S.* Crystal structure of rhodesite, $HK_{1-x}Na_{x+2y}Ca_{2-y}\{1B,3,2^2\}[Si_8O_{19}] \cdot (6-z)H_2O$, from three localities and its relation to other silicate with dreier double layers. *Z. Krist.* 1992; 199: 25–48.
11. *Cannillo E., Rossi G., Ungaretti L.* The crystal structure of macdonaldite. *Atti Accad. Naz. Lincei Classe Sci. Fis.* 1968; 45: 399–414.
12. *Ghose S., Sen Gupta P.K., Campana C.F.* Symmetry and crystal structure of monteregianite, $K_2Na_4Y_2Si_{16}O_{38} \cdot 10H_2O$, a double-sheet silicate with zeolitic properties. *Amer. Mineral.* 1987; 72: 365–374.
13. *Пеков И.В., Зубкова Н.В., Чуканов Н.В. и др.* Кристаллохимия дельхайелита и гидродельхайелита. *Докл. АН.* 2009; 428(4): 519–525. [*Pekov I.V., Zubkova N.V., Chukanov N.V. et al.* Crystal chemistry of delhayelite and hydrodelhayelite. *Doklady Earth Sciences.* 2009; 428: 1216–1221.]

14. Пеков И.В., Зубкова Н.В., Чуканов Н.В. и др. Фивегит $K_4Ca_2[AlSi_7O_{17}O_{2-x}OH_x]Cl$ — новый минерал из Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров, Россия). ЗРМО. 2010; (4): 47–63. [Pekov I.V., Zubkova N.V., Chukanov N.V. et al. Fivegite $K_4Ca_2[AlSi_7O_{17}(O_{2-x}OH_x)](H_2O)_{2-x}OH_xCl$: a new mineral species from the Khibiny alkaline pluton of the Kola peninsula in Russia. *Geology of Ore Deposits*. 2011; 53: 591–603.]
15. Cadoni M., Ferraris G. Two new members of the rhodesite mero-pleisotype series close to delhayelite and hydrodelhayelite: synthesis and crystal structure. *Eur. J. Mineral*. 2009; 21: 485–493.
16. Lima S., Dias A.S., Lin Z. et al. Isomerization of D-glucose to D-fructose over metallosilicate solid bases. *Appl. Catal. A-Gen*. 2008; 339: 21–27.
17. Rocha J., Ananias D., Paz F.A.A. Photoluminescent zeolite-type lanthanide silicates. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, from *Comprehensive Inorganic Chemistry II* (Second Edition). 2013; 2: 87–110.
18. Richardson I. G. The calcium silicate hydrates. *Cement Concrete Res*. 2008; 38: 137–158.
19. Sabata Th.G., Hytonen K. Delhayelite, a new silicate from the Belgian Congo. *Miner. Mag*. 1959; 32: 6–8.
20. Дорфман М.Д., Белова Е.Н., Неронова Н.Н. Дельхайелит из Хибин. Труды Мин. Музея АН СССР. 1961; (12): 146–164. [Dorfman M.D., Belova E.N., Neronova N.N. Delhayelite from, Khibiny. *Tr. Miner. Muzeya AN SSSR*. 1961; (12): 146–164. (In Russ.)]
21. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В. Кристаллическая структура гюнтерблассита — первого минерала с трехслойным тетраэдрическим пакетом. Доклады АН. 2012; 442(6): 766–770. [Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M., Chukanov N.V. Crystal structure of günterblässite, a new mineral with a triple tetrahedral layer. *Doklady Earth Sciences*. 2012; 442: 57–62.]
22. Чуканов Н.В., Расцветаева Р.К., Аксенов С.М. и др. Гюнтерблассит $(K,Ca)_{3-x}Fe[(Si,Al)_{13}O_{25}(OH,O)_4] \cdot 7H_2O$ — новый минерал, первый филлосиликат с тройным тетраэдрическим слоем. ЗРМО. 2012; 141(1): 71–72. [Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M. et al. Günterblässite, $(K,Ca)_{3-x}Fe[(Si,Al)_{13}O_{25}(OH,O)_4] \cdot 7H_2O$, a new mineral, the first phyllosilicate with triple tetrahedral layer. *Geology of Ore Deposits*. 2012; 54: 656–662.]
23. Sharygin V.V., Pekov I.V., Zubkova N.V. et al. Umbrianite, $K_7Na_2Ca_2[Al_3Si_{10}O_{29}]F_2Cl_3$, a new mineral species from melilitite of the Pian di Celle volcano, Umbria, Italy. *Eur. J. Mineral*. 2013; 25: 655–669.
24. Чуканов Н.В., Зубкова Н.В., Пеков И.В. и др. Хиллесхаймит $(K,Ca,□)_2(Mg,Fe,Ca,□)[(Si,Al)_{13}O_{25}(OH)_6]OH \cdot 8H_2O$ — новый слоистый силикат группы гюнтерблассита. ЗРМО. 2012; (3): 29–39. [Chukanov N.V., Zubkova N.V., Pekov I.V. et al. Hillesheimite, $(K,Ca,□)_2(Mg,Fe,Ca,□)[(Si,Al)_{13}O_{25}(OH)_6]OH \cdot 8H_2O$, a new phyllosilicate mineral of the günterblässite group. *Geology of Ore Deposits*. 2013; 55: 549–557.]
25. Белоконева Е.Л., Топникова А.П., Димитрова О.В., Волков А.С. Новый слоевой силикат $KNa_2Tm[Si_8O_{19}] \cdot 4H_2O$, родственный родезиту—шлыкковиту—дельхайелиту—умбрианиту—гюнтербласситу—хиллесхаймиту: тополого-симметричный анализ OD-семейства и предсказание структур. Кристаллография. 2014; 59(4): 578–588. [Belokoneva E.L., Topnikova A.P., Dimitrova O.V., Volkov A.S. $KNa_2Tm[Si_8O_{19}] \cdot 4H_2O$, a new layered silicate related to rhodesite—shlykovite—delhayelite—umbrianite—günterblässite—hillesheimite: Topology-symmetry analysis of the OD-family and structure prediction. *Crystallography Reports*. 2014; 59: 513–522.]

Secrets of the large family shlykovite-rhodesite-günterblässite

R.K.Rastsvetaeva¹, S.M.Aksenov¹

¹A.V.Shubnikov Institute of Crystallography, RAS (Moscow, Russia)

The layered silicate minerals are widespread in nature and are characterized by large diversity of their structures. Particular interest represent minerals with the structures based on silicate $[Si_8O_{19}]^{6-}$ -sheets with the apophyllite-topology which consists of four- and eight-membered rings of tetrahedra presented in the 1:1 ratio. This topology combines several types of sheets differ by the orientation of tetrahedra. The polymorphism of single-layered silicates was considered in details by Liebau which described 17 topologically different ways to link four-membered rings with different orientation of tetrahedra into 29 types of single layers. The solving of the crystal structure of shlykovite and cryptophyllite shows that their single layers have the topology of silicate sheet where one tetrahedron apical vertex looks in opposite direction with respect to the other three tetrahedra. This orientation of the four-membered rings is the same in both directions. The polymerization of these silicate sheets forms the rhodesite family minerals with $[Si_8O_{19}]^{6-}$ -double layers. Further polymerization of such silicate sheets realized in the structures of minerals of günterblässite family with $[Si_{13}O_{25}]^{6-}$ -triple layers. It can be supposed that a further increase in the number of layers will result in the formation of framework structures similar to those of tetrahedral zeolites. In this review was summarized the latest data about crystal structures and crystal chemical features of shlykovite—rhodesite—günterblässite polysomatic family of microporous heteropolyhedral silicates.

Keywords: layered silicates, crystal structure, topology of layer, orientation of tetrahedra, single-, double- and triple-layer silicates.