

# Силикатные сюрпризы: открытие двух новых минералов со слоистой структурой

Р. К. Расцветаева<sup>1</sup>, В. М. Гридчина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт кристаллографии имени А. В. Шубникова Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» РАН (Москва, Россия)

В статье рассказывается об открытии двух новых минералов семейства слоистых силикатов – калюжнит-(Ce) и летниковит-(Ce). Они найдены в щелочном массиве Дарай-Пиоз в горах Тянь-Шаня (Таджикистан). В структурах этих минералов содержатся новые типы слоев из кремнекислородных тетраэдров – калюжнитовый двойной слой  $[\text{Si}_8\text{O}_{21}]^{10-}$  и летниковитовый слой  $[\text{Si}_7\text{O}_{17}(\text{OH})]^{7-}$ . Описаны их особенности в сравнении с близкородственными слоистыми силикатами. Оба минерала с широкими каналами в структурах могут служить прототипами для синтеза технологически полезных микропористых материалов.

**Ключевые слова:** калюжнит-(Ce), летниковит-(Ce), новый минерал, кристаллическая структура, калюжнитовый двойной слой  $[\text{Si}_8\text{O}_{21}]^{10-}$ , летниковитовый слой  $[\text{Si}_7\text{O}_{17}(\text{OH})]^{7-}$ .

Слоистые силикаты содержат бесконечные в двух направлениях кремнекислородные радикалы из  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров, соединенных кислородными вершинами. В слоях образуются петли различных размеров, содержащие от 3 до 10 тетраэдров. Встречаются и более крупные петли из 12, 14 и даже 18 тетраэдров. Слои отличаются не только размерами, но и формой петель. Наиболее распространены кольцевые или овальные петли из шести и восьми тетраэдров, но бывают петли и сложной конфигурации. Например, структура плюмбосиликата **хиттшеита**  $\text{Pb}_{18}\text{Ba}_2\text{Ca}_5\text{Mn}_2\text{Fe}_2\text{Si}_{30}\text{O}_{90}\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [1] содержит слои с петлями экзотической формы из 18 тетраэдров (рис. 1).

Разнообразие слоистых радикалов достигается также за счет комбинирования петель двух или трех типов. Дальнейшие различия слоистых фрагментов обусловлены ориентацией свободных (висячих) вершин  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров вверх или вниз по отношению к плоскости слоя. Кроме того, слои могут объединяться через общие кислородные вершины в пакеты разной толщины – чаще всего двойные. Найденные в природных и синтетических соединениях типы кремнекислородных слоев рассмотрены в обзоре Ф. С. Хоторна с соавторами [2]. Казалось бы, все тайны слоистых силикатов уже раскрыты. И вот они снова доказывают свою неисчерпаемость. Почти одновременно появились сообщения об открытии



**Рамиза Кераровна Расцветаева**, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник Института кристаллографии 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; rascystal.ru



**Василиса Михайловна Гридчина**, аспирант отдела рентгеновских и синхротронных исследований того же института. Круг научных интересов охватывает вопросы кристаллохимии неорганических соединений и рентгеноструктурного анализа.

e-mail: gridchina@crys.ras.ru

двух новых минералов, в структуре которых обнаружены неизвестные ранее кремнекислородные слои.

Новые минералы **калюжнит-(Ce)**  $\text{NaKCaSrCeTi}(\text{Si}_8\text{O}_{21})\text{OF}(\text{H}_2\text{O})_3$  и **летниковит-(Ce)**  $(\text{Na}\square)\text{Ca}_2\text{Ce}_2[\text{Si}_7\text{O}_{17}(\text{OH})]\text{F}_4(\text{H}_2\text{O})_4$  [3, 4] в виде мелких (доли миллиметра) бесцветных кристаллов призматиче-

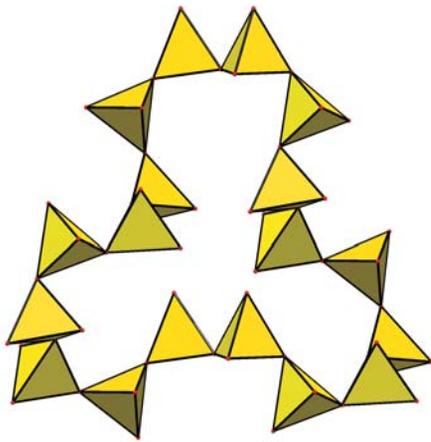


Рис. 1. Фрагмент слоя из 18  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров в структуре хиттшеита.

ской формы найдены в породах хорошо изученного щелочного массива Дарай-Пиоз в горах Тянь-Шаня (Таджикистан) в ассоциации с кварцем, флюоритом, эгирином, нептунином, менделеевитом-(Ce), зервшанитом и рядом других минералов. Оба минерала моноклинные с параметрами ячеек:  $a = 18.647(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.214(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.642(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 129.55(3)^\circ$ ,  $V = 2360.9(11) \text{ \AA}^3$  и  $a = 7.4726(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 22.9196(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.9360(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105.550(5)^\circ$ ,  $V = 2299.43(17) \text{ \AA}^3$ , пространственные группы  $P2/c$  и  $C2/m$  соответственно.

Кремнекислородный слой  $[\text{Si}_8\text{O}_{21}]^{10-}$  калюжныита-(Ce) содержит петли в виде колец из 10 тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , что само по себе встречается довольно редко (рис. 2, а). Они обнаружены в структурах еще двух минералов — пенквилксита  $\text{Na}_2\text{TiSi}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [5] и тумчаита  $\text{Na}_2(\text{Zr},\text{Sn})\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [6]. Однако в их гофрированных слоях состава  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$  кольца не округлой, а овальной формы, и уложены они не параллельно друг другу, как в калюжныите-(Ce), а скомпонованы так, что их длинные оси взаимно перпендикулярны (рис. 2, б). Но главное отличие слоев калюжныита-(Ce) в том, что они не одинарные, а попарно соединенные в двухслойный пакет. Десятичленные кольца этих пакетов находятся одно под другим на уровнях  $y \approx +0.265$  и  $y \approx -0.265$  и соединяются двумя мостиковыми  $\text{SiO}_4$ -тетраэдрами с образованием диортогрупп  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ .

Внутри двойного слоя вдоль оси  $c$  идут широкие каналы, заполненные Na, Ca и молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , а в центре 10-членных колец находятся крупные катионы Pb, Sr, Cs и K. Между тетраэдрическими пакетами располагаются октаэдры Ti и более крупные полиэдры Ce, Sr и Na, которые, соединяясь через вершины, образуют катионный слой. Эти гетерополиэдрические слои чередуются с тетраэдрическими вдоль оси  $b$  и объединяются вершинами тетраэдров в трехмерную постройку слоистого типа (рис. 3).

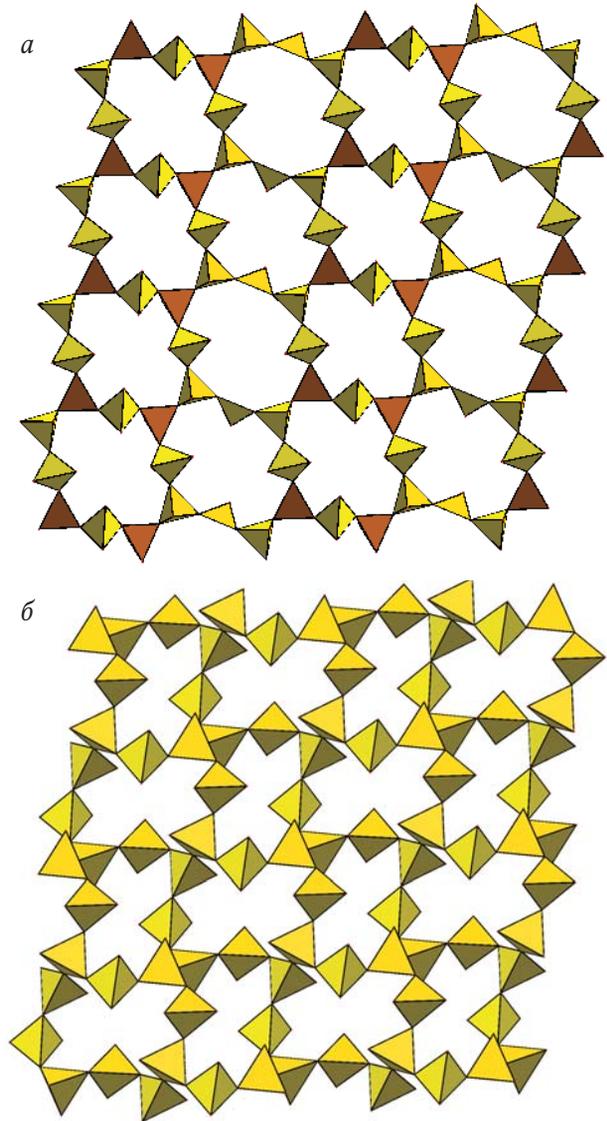


Рис. 2. Один слой пакета в структуре калюжныита (оранжевым цветом выделены мостиковые тетраэдры) (а) и одинарный слой тумчаита (б).

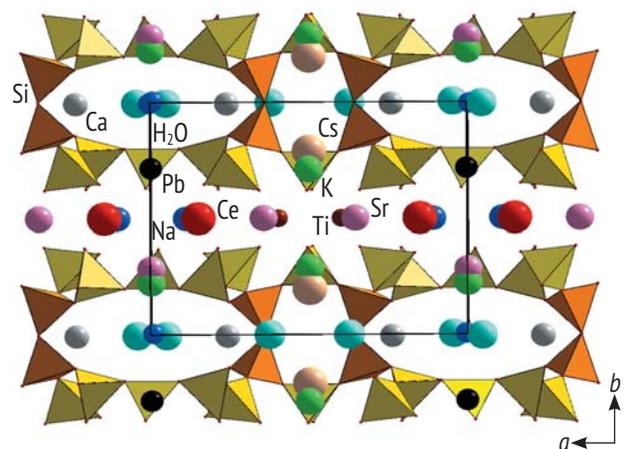


Рис. 3. Общий вид структуры калюжныита-(Ce).  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -диортогруппы показаны оранжевым цветом.

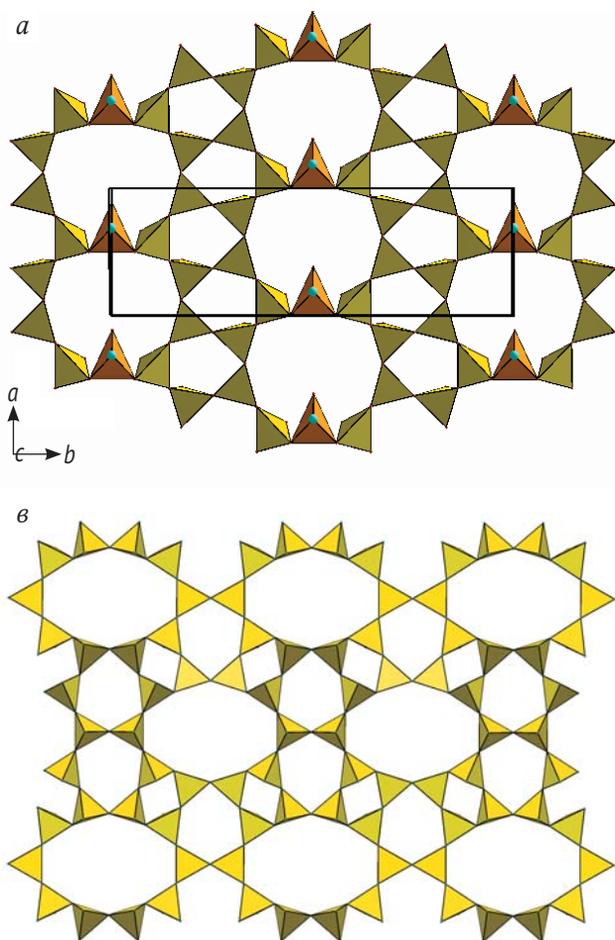
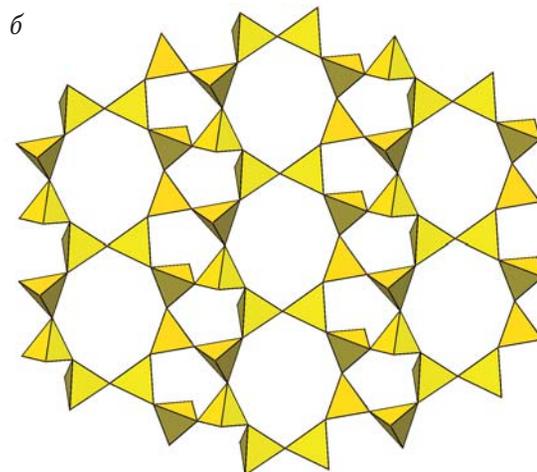


Рис. 4. Кремнекислородные слои в структурах летниковита-(Ce) (а), окенита (б) и варренсита (в). Оранжевым цветом выделены  $[\text{SiO}_3(\text{OH})]$ -тетраэдры, голубыми шарами показаны OH-группы.



Структура летниковита-(Ce), на первый взгляд, похожа на структуру калюжньита-(Ce), но на самом деле они различаются. Хотя в кремнекислородных слоях летниковита-(Ce) также есть 10-членные кольца, однако соединяются они друг с другом только в одном направлении (вдоль короткого параметра  $a = 7.47 \text{ \AA}$ ), а вдоль другого направления отделяются друг от друга цепочками пятичленных колец (рис. 4, а), что удлиняет период  $b$  практически в два раза ( $22.92 \text{ \AA}$  против  $11.21 \text{ \AA}$ ). Подобное чередование цепочек (рис. 4, б) есть и в структурах некоита  $\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{15}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , окенита  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_{18}\text{O}_{46}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$  и зеравшанита  $\text{Cs}_4\text{Na}_2\text{Zr}_3\text{Si}_{18}\text{O}_{45}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [7–9]. В них цепочки тянутся также вдоль коротких параметров:  $c = 7.339 \text{ \AA}$  в некоите,  $b = 7.28 \text{ \AA}$  в окените и  $b = 7.5464 \text{ \AA}$  в зеравшаните. Однако в топологически сходных слоях этих минералов 10-членные кольца заменены на 8-членные, и состав слоя, таким образом, не  $[\text{Si}_7\text{O}_{17}(\text{OH})]^{7-}$ , как в летниковите, а  $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]^{6-}$ . В другом же минерале — варренсита  $\text{Na}_8\text{Mn}_2(\text{Si}_{10}\text{O}_{25})(\text{OH},\text{Cl})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  — 10-членные кольца сохраняются [10]. Но они не объединяются в цепочки ни в одном направлении, а изолированы друг от друга 5- и 4-членными кольцами. Формула такого слоя  $[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}]^{10-}$  (рис. 4, в).

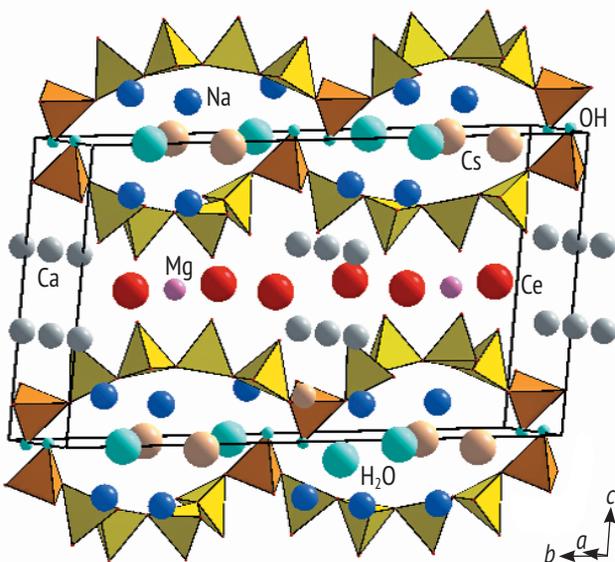


Рис. 5. Общий вид структуры летниковита-(Ce). Оранжевым цветом выделены  $[\text{SiO}_3(\text{OH})]$ -тетраэдры.

Еще одно важное отличие слоев летниковита-(Ce) от калюжньитовых состоит в том, что они не сдвинуты. Хотя эти слои попарно расположены один над другим на уровне  $z \approx 0.69$  и  $z \approx 1.21$ , они сдвинуты относительно друг друга вдоль  $a$ -параметра. При этом тетраэдры, ориентированные свободной вершиной вниз в верхнем слое и вверх в нижнем, не смыкаются, и их висячие вершины, занятые OH-группами, находятся на расстоянии  $2.88 \text{ \AA}$  друг от друга, а слои соединяются слабыми водородными связями, которые образуются между этими группами (рис. 5).

Внутри спаренных тетраэдрических слоев летниковита-(Ce) широкие каналы заполнены поли-

эдрами Na и Cs, а также молекулами воды. Атомы Ce, как и в калюжныите-(Ce), располагаются между тетраэдрическими слоями, где они формируют 9-вершинники наряду с 7-вершинниками Ca и более мелкими октаэдрами Mg. Как и в калюжныите-(Ce), полиэдры разнообразных катионов, соединяясь ребрами и вершинами, образуют гетерополиэдрический слой, а через вершины SiO<sub>4</sub>-тетраэдров объединяются в трехмерную постройку слоистого типа (см. рис. 5).

Новый минерал калюжныит-(Ce) назван в честь известного геолога Василия Авксентьевича Калюжного (1899–1993) за его вклад в геологию месторождений республики Коми и минералогии гранитных пегматитов Таджикистана. Он был также участником знаменитой Памиро-Таджикской

геологической экспедиции (1934–1937). Новый минерал летниковит-(Ce) носит имя академика Феликса Артемьевича Летникова (1934 г.р.) за его выдающийся вклад в петрологию и геохимию докембрийских пород. Оба минерала утверждены Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (IMA 2022-133) и (IMA 2022-132). Их голотипные образцы хранятся в Минералогическом музее имени А.Е. Ферсмана РАН в Москве (№ 98144 и № 98145 соответственно).

Новые открытия пополнили список минеральных видов класса силикатов, а новые типы кремнекислородных слоев вошли в кристаллохимическую систематику силикатов под собственными названиями — калюжныитовых и летниковитовых.

## Литература / References

1. Grew E. S., Peacor D. R., Rouse R. C. et al. Hyttsoite, a new, complex layered plumbosilicate with unique tetrahedral sheets from Langban, Sweden. *American Mineralogist*. 1996; 81: 743–753. DOI:10.2138/am-1996-5-621.
2. Hawthorne F. C., Uvarova Yu. A., Sokolova E. A structure hierarchy for silicate minerals: sheet silicates. *Mineralogical Magazine*. 2019; 83(1): 3–55. DOI:10.1180/mgm.2018.152.
3. Agakhanov A. A., Sokolova E., Karpenko V. Yu. et al. Kalyuzhnyite-(Ce), NaKCaSrCeTi(Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub>)OF(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, a new mineral from the Darai-Pioz alkaline massif, Tien-Shan mountains, Tajikistan: mineral description, crystal structure and a new double (Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub>) sheet. Cambridge, 2023. Preprint. DOI:10.1180/mgm.2023a.74.
4. Agakhanov A. A., Sokolova E., Cámara F. et al. Letnikovite-(Ce), (Na□)Ca<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>[Si<sub>7</sub>O<sub>17</sub>(OH)]F<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>, a new mineral from the Darai-Pioz alkaline massif, Tajikistan: mineral description, crystal structure and a new single [Si<sub>7</sub>O<sub>17</sub>(OH)] sheet. Cambridge, 2023. Preprint. DOI:10.1180/mgm.2023b.65.
5. Cadoni M., Ferraris G. Penkvilksite-2O: Na<sub>2</sub>TiSi<sub>4</sub>O<sub>11</sub> · 2H<sub>2</sub>O. *Acta Crystallographica*. 2008; C64: i87–i90. DOI:10.1107/S0108270108031806.
6. Subbotin V. V., Merlino S., Pushcharovsky D. Yu. et al. Tumchaite Na<sub>2</sub>(Zr,Sn)Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub> · 2H<sub>2</sub>O — a new mineral from carbonatites of the Vuoriyarvi alkali-ultrabasic massif, Murmansk region, Russia. *American Mineralogist*. 2000; 85(10): 1516–1520. DOI:10.2138/am-2000-1024.
7. Alberti A. A., Galli E. The structure of nekoite, Ca<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>15</sub>□<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O, a new type of sheet silicate. *American Mineralogist*. 1980; 65: 1270–1276.
8. Merlino S. Okenite, Ca<sub>10</sub>Si<sub>18</sub>O<sub>46</sub>□<sub>18</sub> · H<sub>2</sub>O: the first example of a chain and sheet silicate. *American Mineralogist*. 1983; 68: 614–622.
9. Uvarova Y. A., Sokolova E., Hawthorne F. C., Pautov L. A. A novel [Si<sub>18</sub>O<sub>45</sub>]<sup>18-</sup> sheet in the crystal structure of zeravshanite, Cs<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>Zr<sub>3</sub>[Si<sub>18</sub>O<sub>45</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. *Canadian Mineralogist*, 2004; 42: 125–134. DOI:10.2113/gscanmin.42.1.125.
10. Grice J. D., Gault R. A. Varennesite, a new species of hydrated Na-Mn silicate with a unique monophyllosilicate structure. *Canadian Mineralogist*. 1995; 33: 1073–1081.

## Silicate Surprises: the Discovery of Two New Minerals with a Layered Structure

R. K. Rastsvetaeva<sup>1</sup>, V. M. Gridchina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics”, Russian Academy of Sciences (Moscow, Russia)

This paper reports on the discovering of two new layered-silicate mineral species, kalyuzhnyite-(Ce) NaKCaSrCeTi(Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub>)OF(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> and letnikovite-(Ce) (Na□)Ca<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>[Si<sub>7</sub>O<sub>17</sub>(OH)]F<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>. They are found in the Darai-Pioz alkaline massif in the Tien-Shan mountains of Tajikistan. The structure of these minerals includes two new types of layers formed by SiO<sub>4</sub>-tetrahedra, the kalyuzhnyite double [Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub>]<sup>10-</sup>-sheet and letnikovite [Si<sub>7</sub>O<sub>17</sub>(OH)]<sup>7-</sup>-sheet. The specific features of these minerals are described and compared with related layered minerals. Both of minerals with large channels potentially can be used as a model for synthesis of microporous materials of industrial interest.

**Keywords:** kalyuzhnyite-(Ce), letnikovite-(Ce), new mineral, crystal structure, kalyuzhnyite (Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub>)<sup>10-</sup>-double sheet, letnikovite [Si<sub>7</sub>O<sub>17</sub>(OH)]<sup>7-</sup>-sheet.