

УДК 548.736.6

## НОВЫЕ ДАННЫЕ О МИНЕРАЛАХ НАДГРУППЫ АСТРОФИЛЛИТА: КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ТРИКЛИННОЙ И МОНОКЛИННОЙ СТРУКТУР

© 2022 г. Н. А. Ямнова<sup>1,\*</sup>, С. М. Аксенов<sup>2,3,\*\*</sup><sup>1</sup>Московский государственный университет, Москва, Россия<sup>2</sup>ФИЦ “Кольский научный центр” РАН, Апатиты, Россия<sup>3</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

\*E-mail: natalia-yamnova@yandex.ru

\*\*E-mail: aks.crys@gmail.com

Поступила в редакцию 03.06.2020 г.

После доработки 27.01.2021 г.

Принята к публикации 28.01.2021 г.

Кристаллохимические механизмы образования триклинной и моноклинной разновидностей минералов надгруппы астрофиллита рассмотрены с позиций концепции смешанных анионных комплексов и модулярного подхода, а также с учетом особенностей состава, строения и симметрии комплексов с 1*D*- и 2*D*-периодичностью. Основа структур минералов надгруппы астрофиллита – трехслойные *НОН*-пакеты, где *O* – слой из октаэдров, *H* – слои из цепочек  $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_\infty^{8-}$  и *D*-полиэдров ( $^{[6,5]}D = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Zr}, \text{Fe}^{3+}$ ). В межпакетном пространстве расположены крупные катионы, преимущественно  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ . В *НОН*-пакетах выделены комплексы с 1*D*-периодичностью вдоль кратчайшего (~5.3 Å) параметра, периферийные части которых образованы блоками  $(\text{Si}_2\text{O}_6)_\infty^{4-}$  (I) и  $(\text{TiSi}_2\text{O}_6\text{O})_\infty^{2-}$  (II), а центральная часть – лентами из октаэдров. Формирование двух типов *НОН*-пакетов, принципиально различающихся в триклинной и моноклинной структурах, определяется способом объединения октаэдров *O*-слоя с блоками I и II *H*-слоев.

DOI: 10.31857/S0023476122020278

### ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Детали строения триклинной и моноклинной разновидностей

1.1. Триклинная разновидность

1.2. Моноклинная разновидность

2. Механизмы формирования двух типов *НОН*-пакетов

2.1. Основные принципы

2.2. Топология *НОН*-пакета в триклинной структуре2.3. Топология *НОН*-пакета в моноклинной структуре2.4. Сравнительная характеристика октаэдрических позиций *O*-слоев в триклинных и моноклинных структурах минералов надгруппы астрофиллита3. Особенности симметрии *НОН*-пакетов и механизмы формирования триклинной и моноклинной структур3.1. Симметрия *H*- и *O*-слоев в триклинной и моноклинной структурах

3.2. Механизмы формирования триклинной и моноклинной структур

Заключение

### ВВЕДЕНИЕ

Обнаруженный в Норвегии в середине XIX века минерал, названный “коричневой слюдой”, а позднее немецким минералогом Теодором Шеерером [1] “астрофиллитом” по звездчато-лучистому характеру сростков пластинчатых кристаллов, уже более полутора веков привлекает внимание исследователей. Спустя столетие после открытия минерала в [2, 3] были определены модели структур моноклинной  $\text{K}_2\text{Na}_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_3\text{Mg}_2\text{Ti}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2(\text{O}, \text{OH})_3(\text{OH}, \text{F})_4$  и триклинной  $(\text{K}, \text{Na})_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_7\text{Ti}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2(\text{O}, \text{OH})_3(\text{OH}, \text{F})_4$  [3] разновидностей минерала. В данных работах представлены проекции структур обеих разновидностей (для моноклинной модели приведены координаты атомов) и дано их

описание. Открытый в [2, 3] новый тип одномерного кремнекислородного мотива, охарактеризованного в [4] как открыто разветвленная двухзвенная цепочка из Si-тетраэдров с формулой  $\{oB, 1_{\infty}^1\} [^2Si_4O_{12}]_2$ , стал фигурировать под названием “*астрофиллитовая лента*”. Полная модель триклинной структуры астрофиллита была получена в [5], однако в данной работе некоторые координаты атомов приведены как приблизительные, а соответствующий им итоговый фактор надежности остался высоким ( $R \sim 10\%$ ). Это послужило стимулом для дальнейшего уточнения структур обеих разновидностей астрофиллита, выполненного в [6, 7] при участии одного из авторов настоящей работы с использованием образцов минералов, обнаруженных А.П. Хомяковым в Хибинском щелочном массиве.

Изученный в [6] образец триклинной разновидности астрофиллита с идеализированной формулой  $K_2NaFe_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$  ( $a = 5.365$ ,  $b = 11.88$ ,  $c = 21.03$  Å,  $\alpha = 84.87^\circ$ ,  $\beta = 92.25^\circ$ ,  $\gamma = 103.01^\circ$ , пр. гр.  $A\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $d = 3.29$  г/см<sup>3</sup>) в сравнении с другими хибинскими астрофиллитами являлся самым высокожелезистым, но бедным примесями Mn и Al. Полученная модель аналогична предложенной в [3], дополненной в [5] и уточненной позднее в [8, 9] в рамках соответственно ацентричной и centrosимметричной примитивной триклинной ячейки с параметрами ( $a = 5.387$ ,  $b = 11.882$ ,  $c = 11.679$  Å,  $\alpha = 113.02^\circ$ ,  $\beta = 94.58^\circ$ ,  $\gamma = 103.12^\circ$ , пр. гр.  $P\bar{1}$ ), связанными с полученными в [6] матрицей перехода:  $(1\ 0\ 0 / 0\ 1\ 0 / 0\ -1/2\ 1/2)$ . Структура моноклинного *магнезиоастрофиллита*<sup>1</sup> – минерала, отличавшегося от триклинного астрофиллита повышенным содержанием Na и Mg, уточнена в [7], в результате была подтверждена описанная в [2] модель и представлена формула<sup>2</sup>  $K_2NaNa(Fe, Mn)_4Mg_2Ti_2[Si_4O_{12}]_2O_2(OH)_4$  минерала.

Основу структур изученных триклинной и моноклинной разновидностей астрофиллита, как и других представителей надгруппы астрофиллита, составляют трехслойные *НОН*-пакеты, центральная часть которых – плотноупакованный *O*-слой из октаэдров, периферийные – гетерополиэдрические *H*-слои из чередующихся цепочек  $[Si_4O_{12}]_{\infty}^{8-}$ , вытянутых вдоль кратчайшего параметра ( $\sim 5.3$  или  $5.4$  Å) элементарной ячейки, и Ti-октаэдров (или полуоктаэдров). Межпакетное пространство заполнено крупными катионами, преимущественно  $K^+$  и  $Na^+$ . Принципиальным

различием двух разновидностей астрофиллита является расположение периферийных *H*-слоев относительно центрального *O*-слоя трехслойного *НОН*-пакета: в триклинной структуре *H*-слои связаны центром инверсии, в моноклинной – поворотной осью второго порядка, проходящей через плоскость *O*-слоя, в результате чего возникает иной тип трехслойного *НОН*-пакета. Благодаря близости *НОН*-пакета в структуре астрофиллита к *НОН*-пакетам в структурах родственных слоистых и псевдокаркасных титаносиликатов минералы надгруппы астрофиллита рассматриваются как члены единого структурного семейства гетерофиллосиликатов [10–12].

В последние десятилетия установлено шесть (включая астрофиллит) Fe-доминантных аналогов астрофиллита, структуры которых уточнены в рамках примитивной триклинной centrosимметричной ячейки с близкими параметрами ( $a \sim 5.4$ ,  $b \sim 11.9$ ,  $c \sim 11.7$  Å,  $\alpha \sim 113^\circ$ ,  $\beta \sim 95^\circ$ ,  $\gamma = 103^\circ$ ): ниобифиллит  $K_2NaFe_7^{2+}(Nb, Ti)_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4(O, F)$  [9], циркофиллит  $K_2NaFe_7^{2+}Zr_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$  [13], тарбагатаит  $(K\Box)CaFe_7^{2+}Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_5$  [14], наливкинит  $Li_2NaFe_7^{2+}Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F(H_2O)_2$  [15], булгакиит  $Li_2(Ca, Na)Fe_7^{2+}Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4(O, F)(H_2O)_2$  [15]. Данный список дополняют шесть минералов с преобладанием Mn в октаэдрических позициях: куплетскит-1*A* и куплетскит-2*M* (моноклинный аналог куплетскита-1*A* с учетверенной ячейкой) с общей формулой  $K_2NaMn_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$  [16], ниобокуплетскит  $K_2NaMn_7(Nb, Ti)_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4(O, F)$  [17], куплетскит-(Cs)  $Cs_2NaMn_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$  [11], хейердалит  $Na_2NaMn_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F(H_2O)$  [18], лаверовит  $K_2NaMn_7Zr_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$  [19]. Как видно из приведенных формул, триклинные минералы со структурным типом астрофиллита различаются по составу катионов в позициях трехслойных *НОН*-пакетов и каналов межпакетного пространства.

В первых работах по определению структурных моделей астрофиллитов [2, 3] отмечена особая роль присутствия Mg в одной из октаэдрических позиций *O*-слоя как важного фактора в образовании моноклинной разновидности астрофиллита. В качестве центрального стержня астрофиллитовой ленты  $[Si_4O_{12}]_{\infty}^{8-}$  выделена бесконечная вдоль кратчайшего параметра ( $\sim 5.3$  Å) цепочка пироксенового типа  $[Si_2O_6]_{\infty}^{4-}$ , связанная, как и в структурах минералов семейства пироксенов, через общие вершины с вытянутой в том же направлении зигзагообразной лентой из Mg-октаэдров, которая является составной частью октаэдрического слоя. Именно поэтому моноклинная разновидность была названа *магнезиоастрофиллитом*.

<sup>1</sup> Употребляемое в оригинальных работах и минералогических справочниках условное название минерала.

<sup>2</sup> Соответствующая опубликованной в [7] структурным параметрам скорректированная формула в отличие от приведенной в [7], где была допущена опечатка в написании ее анионной части.

В этих же работах отмечено, что образование моноклинной или триклинной структуры зависит от катионного состава октаэдрических позиций *O*-слоя. Данное предположение подтвердилось в результате выполненного в [7] уточнения структуры *магнезиоастрофиллита* и, в частности, впервые зафиксированным полным заселением Na одной из октаэдрических позиций и доминированием Mg – в другой. В [7] также впервые описана различная топология трехслойных пакетов в триклинной и моноклинной разновидностях *астрофиллита*. К сожалению, минерал с названием *магнезиоастрофиллит* так и не был утвержден в качестве нового минерального вида. Полученная в [7] структурная модель минерала подтвердилась в результате проведенного позднее повторного уточнения структуры *магнезиоастрофиллита* [20], после которого данный минерал получил статус нового минерального вида с новым названием *лобановит* [21].

Особенности строения и основные принципы систематики минералов со структурным типом *астрофиллита* рассматривались неоднократно [22–26]. Согласно [22] общая формула минералов надгруппы *астрофиллита* может быть записана в виде:  $A_{2p}B_rC_7D_2(Si_4O_{12})_2IX_{D_2}^O X_{A_4}^O X_{D_n}^P W_{A_2}$ , где *C* – катионы октаэдрического *O*-слоя ( $^{16}C = Fe^{2+}, Mn, Na, Mg, Zn, Fe^{3+}, Ca, Zr, Li$ ); *D* – катионы гетерополиэдрического *H*-слоя ( $^{16,51}D = Ti, Nb, Zr, Sn^{4+}, ^{151}Fe^{3+}, Mg, Al$ );  $A_{2p}B_rIW_{A_2}$  – состав межслоевого пакетного пространства, где  $A = K, Cs, Ba, H_2O, Li, Pb^{2+}, Na, \square$ ;  $p = 1, 2$ ;  $B = Na, Ca, Ba, H_2O, \square$ ;  $r = 1, 2$ ;  $X_D^O = O$ ;  $X_A^O = OH, F$ ;  $X_{D_n}^P = O, OH, F, H_2O, \square$ ;  $n = 0, 1, 2$ ;  $W_A = H_2O, \square$ ; *I* (в структуре *девитоита*) =  $(PO_4)_2(CO_3)$ . В [20, 22, 26] роль в образовании нового типа *НОН*-пакета, реализованного в моноклинной структуре, отведена исключительно Na, при этом влияние Mg полностью игнорируется, а употребляемое в течение многих лет условное название *магнезиоастрофиллит* отвергается как не соответствующее ведущей роли Na в структуре. Однако в нашем представлении, которое совпадает с приведенным в [2, 3], главным фактором в формировании типа связи *O*- и *H*-слоев в *НОН*-пакете и образовании моноклинной структуры является доминирование именно Mg в части октаэдрических позиций *O*-слоя.

Исследование кристаллохимических механизмов формирования двух типов трехслойных *НОН*-пакетов и образования триклинной и моноклинной структур минералов надгруппы *астрофиллита* определило цель настоящей работы.

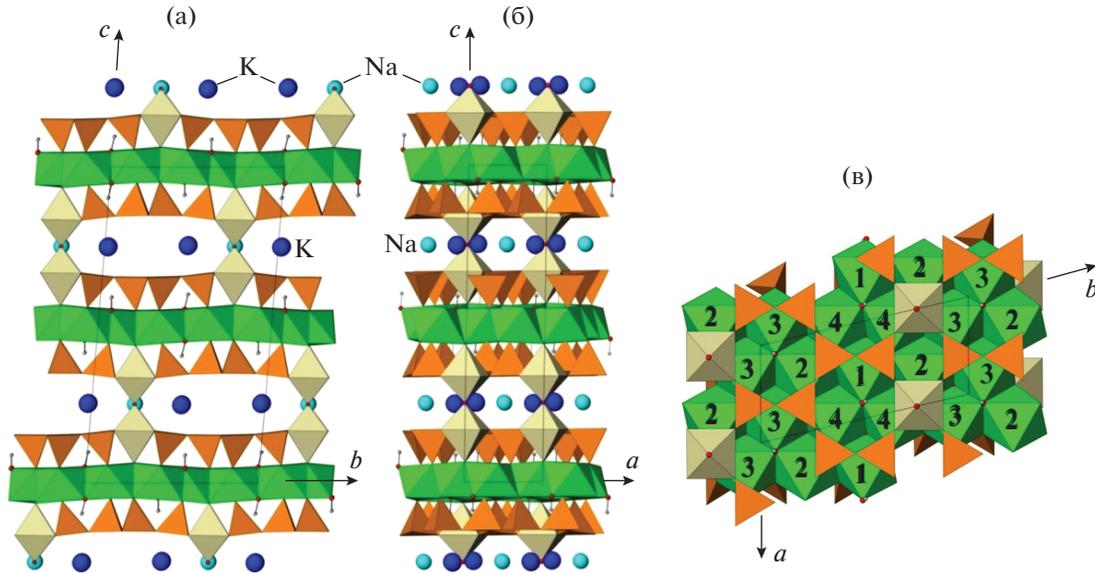
## 1. ДЕТАЛИ СТРОЕНИЯ ТРИКЛИННОЙ И МОНОКЛИННОЙ РАЗНОВИДНОСТЕЙ

### 1.1. Триклинная разновидность

В структуре изученного в [6] триклинного высокожелезистого *астрофиллита*  $K_2NaFe_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$  (рис. 1) трехслойные *НОН*-пакеты образованы центральным *O*-слоем из Fe(1,2,3,4)-октаэдров и периферийными *H*-слоями из Si-тетраэдров и Ti-октаэдров. В октаэдрическом слое атомы Fe занимают четыре независимые позиции с расстояниями Fe–O (Å, O = O, OH), равными: Fe1–O 2.077–2.168, ⟨2.125⟩; Fe2–O 2.154–2.225, ⟨2.186⟩; Fe3–O 2.080–2.241, ⟨2.153⟩; Fe4–O 2.100–2.218, ⟨2.138⟩. В позиции Fe1 возможно частичное (~25%) замещение Fe<sup>2+</sup> на Fe<sup>3+</sup>, позиция Fe2 занята Fe<sup>2+</sup> (50%), приблизительно в равных долях Mn и Ca (Σ45%) и незначительным количеством Na (5%), а позиции Fe3 и Fe4 заселены преимущественно Fe<sup>2+</sup> (84%) и Mg (16%). Параллельные плоскости (001) *H*-слои образованы вытянутыми вдоль кратчайшего *a*-параметра (5.365 Å) элементарной ячейки цепочками  $[Si_4O_{12}]_8^-$  и  $TiO_6$ -октаэдрами. Четыре независимых Si-атома расположены в тетраэдрах со стандартными значениями расстояний Si–O (Å) в пределах 1.598–1.649 при средних значениях, равных: 1.619, 1.614, 1.622, 1.629 для Si1-, Si2-, Si3- и Si4-тетраэдров соответственно. Атом Ti локализован в искаженном октаэдре: расстояния Ti–O (Å, O = O, OH, F) составляют 1.780–2.117, ⟨1.954⟩, причем максимальной приближенной является O4-вершина, общая для трех Fe-октаэдров и Ti-октаэдра, а наиболее удаленной – (OH, F)-вершина, общая для двух Ti-октаэдров. Связь трехслойных пакетов в единую псевдокаркасную постройку осуществляется через общие (OH, F)-вершины  $TiO_6$ -октаэдров соседних пакетов, а межпакетное пространство при этом разбивается на взаимно перпендикулярные сквозные каналы двух типов: широкие с овальным сечением вдоль [100] и узкие с шестиугольным сечением вдоль [001], в которых размещаются крупные катионы K<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup>. Две связанные центром инверсии позиции в широких каналах заселены преимущественно K (85%) и частично Na (15%), а частная centrosymmetric позиция в каналах второго типа – в основном Na (73%) и в меньшей степени K (27%). В первом случае атом K окружен девятью лигандами с расстояниями K–O (Å, O = O, OH, F) 2.849–3.401, ⟨3.119⟩; во втором – атом Na окружен десятью лигандами с расстояниями Na–O (Å, O = O, OH, F) 2.560–2.682, ⟨2.601⟩.

### 1.2. Моноклинная разновидность

В моноклинной структуре *H*-слои связаны поворотной осью второго порядка, проходящей че-



**Рис. 1.** Структура триклинного высокожелезистого астрофиллита [6, 46] в проекциях на плоскости: (100) (а), (010) (б), (001) (в). Малыми кружками показаны ОН-вершины Fe-октаэдров, ОН, F-вершины Ti-октаэдров, атомы Н, крупными – атомы Na и K в позициях межпакетного пространства. Цифры – позиции Fe-атомов в центрах октаэдров O-слоя НОН-пакета.

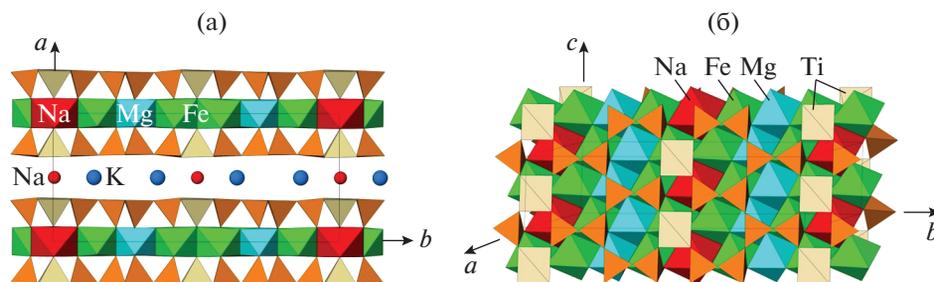
рез плоскость O-слоя, в отличие от триклинной структуры, где H-слои связаны центром инверсии. В результате образуется новый тип НОН-пакета с симметрией слоя в стандартной установке  $c2/m$  (плоскость  $m$  может быть псевдоплоскостью  $m'$  в случае понижения симметрии из-за особенностей катионного упорядочения).

В моноклинной структуре исследованного в [7] магнезиоастрофиллита  $K_2NaNa(Fe, Mn)_4Mg_2Ti_2[Si_4O_{12}]_2O_2(OH)_4$  (рис. 2) центральная часть трехслойных НОН-пакетов также, как и в триклинной структуре астрофиллита, образована плотноупакованным O-слоем из октаэдров. Атомы в центрах октаэдров O-слоя занимают семь независимых позиций, расположенных на поворотных осях 2-го порядка. Три пары связанных псевдоплоскостью  $m'$  октаэдров заселены следующим образом: позиции Fe1 и Fe2 – преимущественно Fe с небольшой примесью Mn (10 и 5%); позиции Fe3 и Fe4, так же как и Mg1 и Mg2, – совместно Fe и Mg с преобладанием Fe в Fe(3,4)-октаэдрах (70 и 55%) и Mg в Mg(1,2)-октаэдрах (60 и 55%). Средние значения расстояний (Å) катион–анион равны  $\langle 2.166 \rangle$ ,  $\langle 2.169 \rangle$ ,  $\langle 2.108 \rangle$ ,  $\langle 2.118 \rangle$ ,  $\langle 2.123 \rangle$ ,  $\langle 2.061 \rangle$  соответственно для Fe1-, Fe2-, Fe3-, Fe4-, Mg1- и Mg2-октаэдров. Позиция Na1 расположена в центре крупного октаэдра с большим по сравнению с Fe- и Mg-октаэдрами средним значением расстояний катион–анион ( $\langle 2.368 \rangle$  Å), что предполагало вхождение в эту позицию катиона с большим по сравнению с Fe и Mg ионным радиусом ( $rNa^+ = 1.02$ ,  $rFe^{2+} = 0.78$ ,  $rMg^{2+} = 0.72$  Å [27]). Исходя из результатов химического анализа

предположили, что данная позиция заселена полностью Na, что подтвердилось в ходе уточнения позиционного и тепловых параметров. Периферийные компоненты трехслойных НОН-пакетов – параллельные плоскости (100) H-слои образованы вытянутыми вдоль кратчайшего  $c$ -параметра (5.322 Å) элементарной ячейки цепочками  $[Si_4O_{12}]_\infty^{8-}$  и  $TiO_5$ -полуоктаэдрами.

В структуре исследованного в [7] магнезиоастрофиллита в отличие от триклинной структуры астрофиллита атом Ti имеет в своем окружении пять атомов O с расстояниями Ti–O (Å), равными 1.755–1.948,  $\langle 1.902 \rangle$ , причем ближайшей является O1-вершина, общая для трех октаэдров O-слоя и Ti-полуоктаэдра, а отсутствие шестой вершины приводит к разрыву связи между соседними НОН-пакетами. Четыре независимых Si-атома расположены в тетраэдрах со стандартными значениями расстояний Si–O (Å) в пределах 1.584–1.688 при средних значениях, равных  $\langle 1.636 \rangle$ ,  $\langle 1.614 \rangle$ ,  $\langle 1.615 \rangle$  и  $\langle 1.631 \rangle$  соответственно для Si1-, Si2-, Si3- и Si4-тетраэдров.

Образец магнезиоастрофиллита, исследованный в [20], по химическому составу и основным структурным характеристикам (табл. 1, 2) является centrosymmetricheskim аналогом изученного в [7] образца магнезиоастрофиллита  $K_2NaNa(Fe, Mn)_4Mg_2Ti_2[Si_4O_{12}]_2O_2(OH)_4$ . Кроме наличия центра инверсии в структуре исследованный в [20] минерал (впоследствии лобановит [21]) отличается повышенным содержанием Mn (0.75 атома на формулу) по сравнению с прежними



**Рис. 2.** Структура моноклинного *магнезиоастрофиллита* (лобановита) [7, 46]: чередование трехслойных *HOH*-пакетов и межпакетного пространства вдоль оси *a* в проекции на плоскость (001) (а); фрагмент *HOH*-пакета в аксонометрической проекции (б). Кружками показаны атомы Na и K в позициях межпакетного пространства.

ми [7] данными (0.15 атома), а также присутствием небольшого количества фтора (~17%) в дополнительной *X*-позиции межпакетного пространства, достраивающей  $TiO_5$ -полуоктаэдр до  $TiO_6$ -октаэдра (расстояние  $Ti-X = 2.178 \text{ \AA}$ ). Данная позиция является общей для двух *Ti*-октаэдров соседних трехслойных пакетов, что при условии большей ее заселенности приведет к объединению трехслойных *HOH*-пакетов и формированию псевдокаркасной структуры. Учитывая близость состава и структурных характеристик исследованных в [7] и [20] образцов, далее будут одновременно употребляться “старое” (*магнезиоастрофиллит*) и “новое” (лобановит) названия моноклинного минерала, как относящиеся к одному и тому же соединению.

## 2. МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ДВУХ ТИПОВ *HOH*-ПАКЕТОВ

### 2.1. Основные принципы

В структурах триклинной и моноклинной разновидностей минералов надгруппы астрофиллита объединение центрального *O*-слоя с двумя периферийными *H*-слоями происходит через вершины треугольных граней октаэдров, параллельных плоскости *O*-слоя, которые являются одновременно апикальными вершинами Si- и Ti-полиэдров. При этом соблюдается принцип соразмерности [4, 28] длин ребер октаэдров и расстояний между апикальными вершинами примыкающих к ним Si-тетраэдров *H*-слоев, что имеет принципиальное значение при формировании типа трехслойного пакета.

На данном принципе основан анализ топологии *HOH*-пакетов в [20] и [26]. При выделении в качестве основных элементов астрофиллитовой ленты мостиковой (“*bridging*”) группы  $Si_2O_7$  вдоль кратчайшего параметра и терминальной (“*terminal*”) группы  $Si_2O_7$  – в перпендикулярном направлении в [20] определены два способа объединения *O*- и *H*-слоев. Первый тип (“*linkage A*”) – связь октаэдров *O*-слоя через два противополож-

ных (“*trans*”) ребра с терминальными  $Si_2O_7$ -группами двух *H*-слоев, второй тип (“*linkage B*”) – связь октаэдров с терминальной группой одного *H*-слоя и *D*-полиэдром другого *H*-слоя. В рамках указанных терминов в моноклинной структуре реализуется тип “*linkage A*”, а в триклинных – оба типа – “*linkage A*” и “*linkage B*”, однако в данном подходе не отражена роль мостиковой (“*bridging*”) группы  $Si_2O_7$ , апикальные вершины тетраэдров которой также участвуют в объединении *O*- и *H*-слоев как в моноклинной, так и триклинной структурах. В более детальном анализе [26] рассмотрена соразмерность ребер *M*-октаэдров, образующих ряды, перпендикулярные кратчайшему параметру, и расстояний между апикальными *O*-вершинами терминальных групп  $Si_2O_7$ , а характер связи *M*-октаэдров через *O*-вершины, общие с *D*-полиэдрами и (или) с одним из тетраэдров мостиковых групп  $Si_2O_7$ , не анализируется. В результате причина формирования нового типа *HOH*-пакета в [26] заключается в несоответствии большого размера *M1*-октаэдра (из-за присутствия Na в *M1*-позиции) с терминальной группой  $Si_2O_7$  астрофиллитовой ленты, что приводит к объединению лент *H*-слоев исключительно с *M3*- и *M4*-октаэдрами меньшего размера. На основании этого предлагается другое название для моноклинного минерала надгруппы астрофиллита –

**Таблица 1.** Сравнительные характеристики изученных в [7] и [20] образцов *магнезиоастрофиллита* (лобановита)

Параметр	Данные [7]	Данные [20]
<i>a, b, c, \AA</i>	10.370(3), 23.129(5), 5.332(1)	5.3327(2), 23.1535(9), 10.3775(4)
$\beta$ , град	99.55(2)	99.615(1)
<i>V, \AA</i> <sup>3</sup>	1258.8(5)	1263.3(1)
Пр. гр.	<i>A2</i>	<i>C2/m</i>
<i>Z</i>	2	2
<i>D<sub>x</sub></i> , г/см <sup>3</sup>	3.173	3.161

**Таблица 2.** Заселенность катионных позиций и средние значения ( $\text{\AA}$ ) расстояний  $\langle M-O \rangle$  ( $O = O, OH, F$ ) в структуре *магнезиоастрофиллита* (лобановита)

Данные [7]			Данные [20]		
Позиция	Заселенность	$\langle M-O \rangle$	Позиция	Заселенность	$\langle M-O \rangle$
Na1	1.00Na	2.368	M1	1.00Na	2.372
Fe1'	0.90Fe + 0.10Mn	2.166	M2	1.25Fe <sup>2+</sup> + 0.75Mn	2.166
Fe2''	0.95Fe + 0.05Mn	2.169	M3	1.20Fe <sup>2+</sup> + 0.80Mg	2.113
Fe3'	0.70Fe + 0.30Mg	2.108	M4	1.25Mg + 0.75Fe <sup>2+</sup>	2.094
Fe4''	0.55Fe + 0.45Mg	2.118	[ <sup>5</sup> ]Ti	1.97Ti + 0.03Nb	1.907
Mg1'	0.60Mg + 0.40Fe	2.123	[ <sup>10</sup> ]K1'	1.96K + 0.01Ba + 0.03□	3.120
Mg2''	0.55Mg + 0.45Fe	2.061	[ <sup>12</sup> ]K2''	1.00K	3.152
[ <sup>15</sup> ]Ti	2.00Ti	1.902	[ <sup>18</sup> ]Na2	1.00Na	2.529
[ <sup>10</sup> ]K1'	0.90K + 0.10Na	3.125	[ <sup>18</sup> ]B	0.65Na + 0.14Ca + 0.21□	2.536
[ <sup>12</sup> ]K2''	1.00K	3.152	F	0.83□ + 0.17F	
[ <sup>18</sup> ]Na2	1.00Na	2.529			

Примечание. Значками ' и '' отмечены связанные псевдоплоскостью  $m'$  пары позиций в структуре образца [7], соответствующие  $M$ -,  $A$ - и  $B$ -позициям образца [20].

“*содиумастрофиллит*” вместо “*магнезиоастрофиллит*”, так как, согласно [26], именно Na, а не Mg обеспечивает отличную от триклинных структур топологию *НОН*-пакета. В предложенных в [20, 26] механизмах формирования нового типа *НОН*-пакета не учитывается важная особенность структур всех минералов надгруппы астрофиллита, а именно: присутствие комплексов с  $1D$ -периодичностью вдоль кратчайшего параметра ( $\sim 5.3 \text{\AA}$ ). К таким комплексам относятся, например, центральный стержень астрофиллитовой ленты – цепочка пироксенового типа из Si-тетраэдров, а также связанная с ними лента из  $M$ -октаэдров.

Механизмы формирования двух типов *НОН*-пакетов изучены нами с позиций концепции смешанных анионных комплексов, основным принципом которой является выделение в качестве доминирующих структурных фрагментов комплексных анионов, образованных полиэдрами разного типа и имеющих наиболее прочные межатомные связи. Данный подход, впервые примененный для описания структуры бафертисита [29], широко используется при анализе структур слоистых [30] и каркасных силикатов [31–34], а также минералов с микропористыми структурами [35–38].

## 2.2. Топология *НОН*-пакета в триклинной структуре

Способ объединения  $O$ -слоя с двумя  $H$ -слоями в триклинной структуре изученного в [6] высокожелезистого астрофиллита  $K_2NaFe_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$  показан на рис. 3 и охарактеризован в

табл. 3. Отметим, что на рис. 3 позиции  $M4$ ,  $M1$ ,  $M2$  и  $M3$  соответствуют обозначенным в тексте и табл. 3 позициям Fe1, Fe2, Fe3 и Fe4 соответственно.

По аналогии с используемым в [10–12] для описания структур силикатов с гетерополиэдрическими комплексами модулярным подходом  $H$ -слой астрофиллитовой структуры (рис. 3в) можно рассматривать как результат конденсации двух блоков с  $1D$ -периодичностью. Блок **I** состава  $(Si_2O_6)_\infty^{4-}$  – пироксеновая цепочка, а блок **II** – параллельная ей цепочка смешанного состава  $(TiSi_2O_6)_\infty^{2-}$  – фрагмент титаносиликатного слоя бафертиситового типа. В блоке **I** вдоль [100] чередуются Si3- и Si4-тетраэдры с расстояниями между их апикальными вершинами (O1–O3), равными ( $\text{\AA}$ ) 3.063 и 3.130, а в блоке **II** общими с октаэдрами  $O$ -слоя становятся три  $O$ -вершины: O4-вершина Ti-октаэдра и две O2- и O6-вершины Si1- и Si2-тетраэдров. Вдоль [100] чередуются расстояния ( $\text{\AA}$ ) между O4-вершиной и двумя ближайшими O6-вершинами (3.183 и 3.266) с расстояниями между O4-вершиной и двумя O2-вершинами (3.181 и 3.243), а также с большими расстояниями между O6- и O2-вершинами (3.542). Кроме того, имеется третий – смешанный тип связи  $H$ - и  $O$ -слоев через апикальные вершины Si-тетраэдров, принадлежащих обоим блокам **I** + **II** с расстояниями ( $\text{\AA}$ ) 3.234 (O1–O2) и 3.265 (O3–O6). Приведенные выше значения длин связей  $O-O$  соответствуют ребрам октаэдров  $O$ -слоя, которые образуют “посадочные площадки” для апикальных  $O$ -вершин

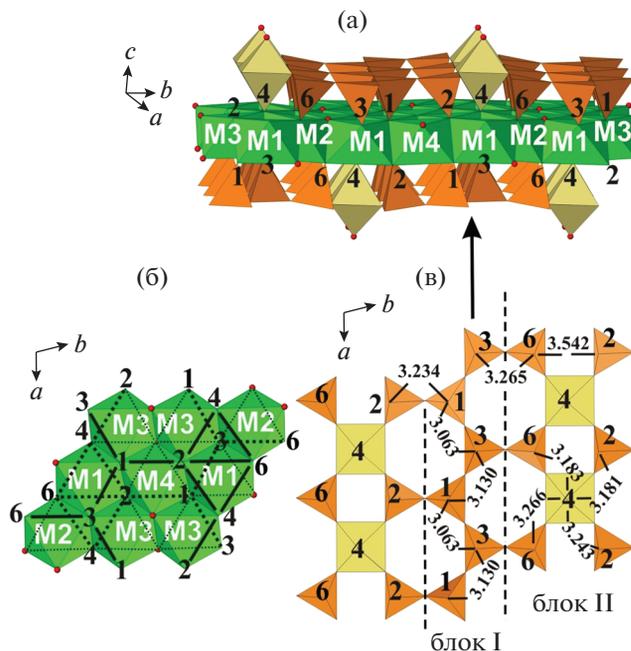
*H*-слоя; такие ребра выделены жирными линиями на рис. 3б и охарактеризованы в табл. 3.

Способ объединения Fe-октаэдров с *H*-слоями различен для всех четырех позиций, при этом лишь для единственного centrosимметричного Fe1(*M4*)-октаэдра связь по смешанному типу I + II осуществляется через симметричную пару ребер O2–O1 (3.234 Å) двух противоположных (верхней и нижней) граней Fe1(*M4*)-октаэдра. Данный октаэдр отличается и наименьшим размером ( $\langle 2.125 \rangle$  Å) из-за присутствия Fe<sup>3+</sup> ( $r_{Fe^{2+}} = 0.78$ ,  $r_{Fe^{3+}} = 0.64$  Å [27]). Наибольший размер характерен для Fe2(*M1*)-октаэдра ( $\langle 2.186 \rangle$  Å), что связано с входением в позицию кроме Fe атомов Mn, Ca и Na ( $r_{Mn^{2+}} = 0.83$ ,  $r_{Ca^{2+}} = 1.00$ ,  $r_{Na^+} = 1.02$  Å [27]). Соединение с *H*-слоями происходит через пять вершин, две из которых образуют ребро O3–O1 (3.130 Å) верхней грани, тип соединения I, и три – нижнюю треугольную грань с ребрами O4–O2 (3.243 Å), O4–O6 (3.266 Å) и O6–O2 (3.542 Å), тип связи II. Несмотря на одинаковую заселенность Fe3(*M2*)- и Fe4(*M3*)-октаэдров, способы их объединения с *H*-слоями различаются. В первом случае апикальные O4- и O6-вершины блока II опираются на ребро (3.183 Å) верхней грани, тип связи II, а O3- и O6-вершины – на ребро (3.265 Å) нижней грани Fe3(*M2*)-октаэдра, тип связи смешанный I + II. Во втором случае апикальные O3- и O1-вершины блока I опираются на ребро (3.063 Å) верхней грани, тип связи I, а O4- и O2-вершины блока II – на ребро (3.181 Å) нижней грани Fe4-октаэдра, тип связи II. Приведенные в табл. 3 значения расстояний O–O для высокожелезистого астрофиллита характерны и для большинства триклинных минералов группы астрофиллита (выделены курсивом).

### 2.3. Топология НОН-пакета в моноклинной структуре

По расположению атомов в *O*- и *H*-слоях моноклинная структура не отличается от триклинной, меняется лишь способ объединения слоев в трехслойный пакет. Характеристика октаэдрического слоя (средние значения расстояний *M*–*O* и расстояния *O*–*O* между апикальными *O*-вершинами *H*-слоя) в моноклинной структуре исследованного в [7] образца *магнезиоастрофиллита* (лобановита) представлены в табл. 4, а способ объединения *O*- и *H*-слоев показан на рис. 4. В табл. 5 приведены аналогичные характеристики для исследованного в [20] образца *магнезиоастрофиллита* (лобановита).

В структуре *магнезиоастрофиллита* (лобановита) в *H*-слое так же, как и в триклинной структуре, можно выделить два блока: (Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sup>4-</sup> (I) и (TiSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>O)<sup>2-</sup> (II) ∞. В блоке I вдоль [001] чередуются Si1- и Si2-тетраэдры с расстояниями (Å) между



**Рис. 3.** Фрагменты триклинной структуры астрофиллита: объединение октаэдров *O*-слоя с двумя *H*-слоями (а); октаэдрический слой, черные цифры – позиции анионов в вершинах *M*(1-4)-октаэдров, жирные линии – ребра “верхних” (сплошные) и “нижних” (точечные) треугольных граней (б); “нижний” *H*-слой, цифры – апикальные *O*-вершины Si-тетраэдров и Ti-октаэдров и расстояния (Å) между ними. Вертикальными пунктирными линиями выделены блоки (Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sup>4-</sup> (I) и (TiSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>O)<sup>2-</sup> (II), большой стрелкой обозначена пироксеновая цепочка, малыми кружками – OH-вершины (в).

их апикальными O11- и O10-вершинами, равными 3.083 и 3.022. В блоке II общими с октаэдрами *O*-слоя являются три *O*-вершины: O1-вершина Ti-октаэдра, O2- и O3-вершины Si3- и Si4-тетраэдров. В данном блоке вдоль оси *c* чередуются следующие расстояния (Å): O2–O1 = 3.384, O1–O2 = 3.109, O3–O1 = 3.494, O1–O3 = 3.084, O2–O3 = 3.785. Между вершинами Si-тетраэдров, принадлежащих соседним блокам I + II, расстояния (Å) равны 3.173 (O10–O2) и 3.117 (O11–O3).

В моноклинной структуре *магнезиоастрофиллита* (лобановита) в отличие от триклинной центры всех октаэдров – частные позиции на поворотных осях 2, что диктует симметричный характер расположения пары примыкающих к верхней и нижней грани октаэдров периферийных *H*-слоев. Максимальный размер характерен для Na1-октаэдра ( $\langle 2.368 \rangle$  Å) с полной заселенностью Na, при этом в соединении с *H*-слоями участвуют все шесть вершин, образующих верхнюю и нижнюю грани октаэдра с ребрами: O2–O1 (3.384 Å), O1–O3 (3.494 Å) и O2–O3 (3.785 Å), тип связи II. В меньших по размеру Fe1- и Fe2-октаэдрах связь с *H*-слоями осуществляется также с блоком II че-

**Таблица 3.** Характеристики октаэдрического слоя в структуре исследованного в [6] высокожелезистого астрофиллита: заселенность Fe(*M*)-позиций, расстояния  $\langle \text{Fe}-\text{O} \rangle$  ( $\text{O} = \text{O}, \text{OH}$ ), O–O и тип связи с блоками I и II

Позиция	Заселенность, $\langle \text{Fe}-\text{O} \rangle$ (Å)	Ребро верхней грани, O–O(Å), тип связи	Ребро нижней грани, O–O(Å), тип связи
Fe1 ( <i>M4</i> )	$0.50\text{Fe}^{2+} + 0.50\text{Fe}^{3+}$ (2.125)	O1–O2, 3.234, (I + II) 3.24	O2–O1, 3.234, (I + II) 3.24
Fe2 ( <i>M1</i> )	$0.50\text{Fe}^{2+} + 0.26\text{Mn} + 0.19\text{Ca} + 0.05\text{Na}$ (2.186)	O3–O1, 3.130, (I) 3.12	O4–O2, 3.243, (II) 3.25 O4–O6, 3.266, (II) 3.25 O6–O2, 3.542, (II) 3.55
Fe3 ( <i>M2</i> )	$0.84 \text{Fe} + 0.16\text{Mg}$ (2.155)	O4–O6, 3.183, (II) 3.20	O3–O6, 3.265, (I + II) 3.27
Fe4 ( <i>M3</i> )	$0.84 \text{Fe} + 0.16\text{Mg}$ (2.138)	O3–O1, 3.063, (I) 3.09	O4–O2, 3.181, (II) 3.20

Примечание. Позиции Fe1, Fe2, Fe3 и Fe4 эквивалентны позициям *M4*, *M1*, *M2* и *M3* [24, 25] соответственно. Курсивом обозначены значения расстояний O–O, характерные для большинства триклинных минералов группы астрофиллита.

**Таблица 4.** Характеристики октаэдрического слоя в структуре исследованного в [7] магнезиоастрофиллита (лобановита): заселенность *M*-позиций, расстояния  $\langle \text{M}-\text{O} \rangle$  ( $\text{O} = \text{O}, \text{OH}$ ), O–O и тип связи с блоками I и II

Позиция	Заселенность, $\langle \text{M}-\text{O} \rangle$ (Å)	Ребро верхней и нижней граней, O–O (Å), тип связи
Na1 ( <i>M1</i> )	1.00Na, (2.368)	O2–O1, $3.384 \times 2$ , (II) O1–O3 $3.494 \times 2$ , (II) O2–O3 $3.785 \times 2$ , (II)
Fe1 ( <i>M2</i> )	$0.90\text{Fe} + 0.10\text{Mn}$ , (2.166)	O1–O2, $3.109 \times 2$ , (II)
Fe2 ( <i>M2</i> )	$0.95\text{Fe} + 0.05\text{Mn}$ , (2.169)	O1–O3, $3.084 \times 2$ , (II)
Fe3 ( <i>M3</i> )	$0.70 \text{Fe} + 0.30\text{Mg}$ , (2.108)	O2–O10, $3.173 \times 2$ , (I + II)
Fe4 ( <i>M3</i> )	$0.55\text{Fe} + 0.45\text{Mg}$ , (2.118)	O3–O11, $3.117 \times 2$ , (I + II)
Mg1 ( <i>M4</i> )	$0.60\text{Mg} + 0.40\text{Fe}$ , (2.123)	O11–O10, $3.083 \times 2$ , (I)
Mg2 ( <i>M4</i> )	$0.55\text{Mg} + 0.45\text{Fe}$ , (2.061)	O10–O11, $3.022 \times 2$ , (I)

Примечание. Позиции атомов в структуре исследованного в [7] образца соответствуют позициям образца [20]: Na1 = *M1*; (Fe1, Fe2) = *M2*; (Fe3, Fe4) = *M3*; (Mg1, Mg2) = *M4*; O1 = O1; (O2, O3) = O2; (O10, O11) = O6.

**Таблица 5.** Характеристики октаэдрического слоя в структуре исследованного в [20] магнезиоастрофиллита (лобановита): заселенность *M*-позиций, расстояния  $\langle \text{M}-\text{O} \rangle$  ( $\text{O} = \text{O}, \text{OH}$ ), O–O и тип связи с блоками I и II

Позиция	Заселенность, $\langle \text{M}-\text{O} \rangle$ (Å)	Ребро верхней и нижней граней, O–O (Å), тип связи
<i>M1</i>	1.00Na, (2.368)	O1–O2, $3.46 \times 4$ , (II) O2–O2, $3.80 \times 2$ , (II)
<i>M2</i>	$1.25\text{Fe}^{2+} + 0.75\text{Mn}$ , (2.166)	O1–O2, $3.09 \times 2$ , (II)
<i>M3</i>	$1.20\text{Fe}^{2+} + 0.80\text{Mg}$ , (2.113)	O2–O6, $3.14 \times 2$ , (I + II)
<i>M4</i>	$1.25\text{Mg} + 0.75\text{Fe}^{2+}$ (2.094)	O6–O6, $3.06 \times 2$ , (I)

Примечание. Позиции атомов в структуре исследованного в [20] образца соответствуют позициям образца [7]: *M1* = Na1; *M2* = (Fe1, Fe2); *M3* = (Fe3, Fe4); *M4* = (Mg1, Mg2); O1 = O1; O2 = (O2, O3); O6 = (O10, O11).

рез четыре вершины, образующие две пары ребер: O1–O2 (3.109 Å) и O1–O3 (3.084 Å) соответственно. Fe3- и Fe4-октаэдры связаны с *H*-слоями по вершинам, принадлежащим одновременно двум блокам, тип связи I + II: два ребра Fe3-октаэдра O2–O10 (3.173 Å) и два ребра Fe4-октаэдра O3–O11 (3.117 Å). Особо отметим, что O10- и O11-вершины, являющиеся апикальными вершинами Si-тетраэдров центрального стержня астрофиллитовой ленты (пироксеновой цепочки), образуют ребра Mg1- и Mg2-октаэдров, длина которых является наименьшей: соответственно 3.083 Å (O11–O10) и 3.022 Å (O10–O11), тип связи I.

2.4. Сравнительная характеристика октаэдрических позиций O-слоев в триклинных и моноклинных структурах минералов надгруппы астрофиллита

Важную роль при образовании типа трехслойного *HOH*-пакета также играют величины диапазонов средних значений расстояний катион–анион ( $\Delta l_1$ ) в *M*-октаэдрах O-слоя ( $\Delta l_1 = d_{\text{макс}} - d_{\text{мин}}$ , где  $d_{\text{макс}}$  и  $d_{\text{мин}}$  – максимальное и минимальное значения  $\langle M-O \rangle$ , Å) и длин ребер ( $\Delta l_2$ ) *M*-октаэдров ( $\Delta l_2 = d_{\text{макс}} - d_{\text{мин}}$ , где  $d_{\text{макс}}$  и  $d_{\text{мин}}$  – максимальное и минимальное значения O–O, Å), сравнительная характеристика которых представлена для триклинных и моноклинных минералов надгруппы астрофиллита в табл. 6 и 7 соответственно.

В структуре триклинного высокожелезистого астрофиллита [6], октаэдрические позиции которого заселены преимущественно Fe, диапазон ( $\Delta l_1$ ) средних значений расстояний катион–анион,  $\langle M-O \rangle$ , небольшой и составляет 0.061 Å, а диапазон длин (O–O)-ребер (3.542 и 3.063 Å), участвующих в объединении слоев,  $\Delta l_2 = 0.48$  Å. Эти значения сопоставимы с аналогичными величинами ( $\Delta l_1 \sim 0.03\text{--}0.08$  Å) большинства известных как Fe-, так и Mn-доминантных триклинных минералов надгруппы астрофиллита (табл. 6). Несмотря на разнообразие химического состава октаэдрических позиций, для всех триклинных минералов сохраняется отмеченная в [25, 26] тенденция уменьшения размеров *M*-октаэдров в ряду  $M1 > M2 > M3 > M4$ . Из представленных в табл. 6 минералов наибольшие диапазоны средних значений расстояний  $\langle M-O \rangle$  отмечаются в структуре куплетскита-1A [16] ( $\Delta l_1 = 0.083$  Å) и полученной при воздействии высокой температуры окисленной формы астрофиллита A600 [39] ( $\Delta l_1 = 0.136$  Å). В случае куплетскита-1A это можно объяснить присутствием в *M1*-позиции избыточного количества Na по сравнению с другими триклинными минералами, а в *M4*-позиции – Mg. В случае астрофиллита A600 – уменьшением размеров *M2*-, *M3*- и *M4*-октаэдров при переходе  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ . Отмеченная выше тенденция умень-

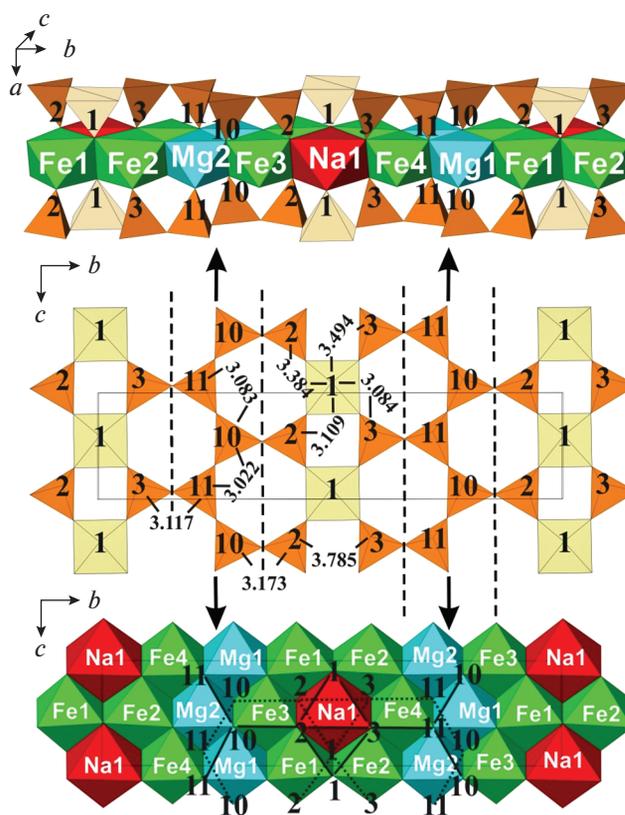


Рис. 4. Фрагменты моноклинной структуры магнезиоастрофиллита (лобановита): (вверху) объединение октаэдров O-слоя с двумя H-слоями; (в центре) “нижний” H-слой, цифры – апикальные O-вершины Si-тетраэдров и Ti-октаэдров и расстояния (Å) между ними; (внизу) октаэдрический слой [46]. Черными цифрами обозначены вершины октаэдров, общие с апикальными вершинами H-слоя, жирными сплошными и точечными линиями показаны ребра соответственно “верхних” и “нижних” треугольных граней. Вертикальными пунктирными линиями выделены блоки (Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>∞</sub><sup>4-</sup> (I) и (TiSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>O)<sub>∞</sub><sup>2-</sup> (II), большими стрелками обозначены пироксеновые цепочки.

шения размеров *M*-октаэдров в ряду  $M1 > M2 > M3 > M4$  не характерна для минералов девитоита [Ba<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)] [Fe<sub>7</sub><sup>2+</sup> Fe<sub>2</sub><sup>3+</sup> (Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>] ( $a = 5.3437, b = 11.6726, c = 14.680$  Å,  $\alpha = 91.34^\circ, \beta = 96.76^\circ, \gamma = 103.23^\circ$ , пр. гр.  $P\bar{1}$ ) [40] и свейнбергита [Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][(Fe<sub>6</sub><sup>2+</sup> Fe<sup>3+</sup>)Ti<sub>2</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>] ( $a = 5.329, b = 11.803, c = 11.822$  Å,  $\alpha = 101.140^\circ, \beta = 98.22^\circ, \gamma = 102.44^\circ$ , пр. гр.  $P\bar{1}$ ) [41], которые при сохранении топологии *HOH*-пакетов отличаются от остальных триклинных минералов надгруппы астрофиллита содержанием межпакетного пространства: комплексов [Ba<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)] в структуре девитоита и комплексов [Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] – свейнбергита.

В структуре изученного в [7] моноклинного магнезиоастрофиллита (лобановита) сохраняет-

**Таблица 6.** Сравнительные характеристики октаэдрического слоя в структурах триклинных минералов\* над-группы астрофиллита: заселенность  $M$ -позиций, средние значения ( $\text{\AA}$ ) расстояний  $\langle M-O \rangle$  ( $O = O, OH$ ) и их диапазоны ( $\Delta l$ )\*\*

Минерал, $\Delta l$	$M1$	$M2$	$M3$	$M4$
<sup>1</sup> Астрофиллит, $\Delta l_1$ 0.061	$Fe_{1.00}^{2+} Mn_{0.52} Ca_{0.38} Na_{0.10}$ (2.186)	$Fe_{1.68}^{2+} Mg_{0.32}$ (2.155)	$Fe_{1.68}^{2+} Mg_{0.32}$ (2.138)	$Fe_{0.50}^{2+} Fe_{0.50}^{3+}$ (2.125)
<sup>2</sup> Астрофиллит, $\Delta l_1$ 0.025	$Fe_{1.77}^{2+} Mn_{0.17} Ca_{0.06}$ (2.158)	$Fe_{1.77}^{2+} Mn_{0.20} Ca_{0.03}$ (2.154)	$Fe_{1.76}^{2+} Fe_{0.16}^{3+} Mn_{0.08}$ (2.141)	$Fe_{0.88}^{2+} Fe_{0.10}^{3+} Zn_{0.02}$ (2.133)
<sup>3</sup> Астрофиллит (A25), $\Delta l_1$ 0.048	$Mn_{1.28} Fe_{0.26}^{2+} Fe_{0.16}^{3+} Na_{0.26} Zr_{0.04}$ (2.176)	$Fe_{1.82}^{2+} Mg_{0.18}$ (2.156)	$Fe_{1.86}^{2+} Mg_{0.14}$ (2.144)	$Fe_{0.90}^{2+} Mg_{0.10}$ (2.128)
<sup>4</sup> Астрофиллит A600, $\Delta l_1$ 0.136	$Mn_{1.28} Fe_{0.42}^{3+} Na_{0.26} Zr_{0.04}$ (2.185)	$Fe_{1.82}^{3+} Mg_{0.18}$ (2.102)	$Fe_{1.86}^{3+} Mg_{0.14}$ (2.097)	$Fe_{0.90}^{3+} Mg_{0.10}$ (2.059)
<sup>5</sup> Ниобофиллит, $\Delta l_1$ 0.053	$Mn_{1.0} Fe_{0.73}^{2+} \square_{0.27}$ (2.184)	$Fe_{1.46}^{2+} Mn_{0.50} \square_{0.04}$ (2.162)	$Fe_{1.33}^{2+} Mn_{0.28} Fe_{0.25}^{3+} \square_{0.14}$ (2.150)	$Fe_{0.50}^{2+} Fe_{0.30}^{3+} Mn_{0.20}$ (2.131)
<sup>6</sup> Циркофиллит, $\Delta l_1$ 0.043	(2.192)	$Fe_{3.48}^{2+} Mn_{3.44} Zn_{0.04} Mg_{0.04}$ (2.178)	(2.162)	(2.149)
<sup>7</sup> Тарбагатаит, $\Delta l_1$ 0.059	$Mn_{1.40} Fe_{0.55}^{2+} \square_{0.05}$ (2.185)	$Fe_{1.08}^{2+} Mn_{0.81} \square_{0.11}$ (2.170)	$Fe_{1.14}^{2+} Mn_{0.73} Mg_{0.08} \square_{0.05}$ (2.153)	$Fe_{0.74}^{2+} Mg_{0.20} Zr_{0.02} Zn_{0.02} \square_{0.02}$ (2.126)
<sup>8</sup> Наливкинит, $\Delta l_1$ 0.025	$Fe_{1.46}^{2+} Mn_{0.22} Zr_{0.08} Na_{0.08} \square_{0.16}$ (2.166)	$Fe_{1.56}^{2+} Mn_{0.40} \square_{0.04}$ (2.162)	$Fe_{1.66}^{2+} Mn_{0.28} Mg_{0.04} \square_{0.02}$ (2.147)	$Fe_{0.94}^{2+} Zn_{0.04} \square_{0.02}$ (2.141)
<sup>9</sup> Булгакит, $\Delta l_1$ 0.031	$Fe_{1.52}^{2+} Li_{0.23} Mn_{0.21} Na_{0.04}$ (2.172)	$Fe_{1.19}^{2+} Mn_{0.81}$ (2.164)	$Fe_{1.65}^{2+} Mn_{0.30} Mg_{0.05}$ (2.150)	$Fe_{0.98}^{2+} Li_{0.02}$ (2.141)
<sup>10</sup> Куплетскит-1А, $\Delta l_1$ 0.083	$Mn_{1.62} Na_{0.38}$ (2.209)	$Mn_{1.95} \square_{0.05}$ (2.185)	$Mn_{1.76} Mg_{0.24}$ (2.173)	$Mn_{0.60} Mg_{0.40}$ (2.126)
<sup>11</sup> Ниобокуплетскит, $\Delta l_1$ 0.065	$Mn_{1.82} Na_{0.18}$ (2.207)	$Mn_{1.80} Zn_{0.20}$ (2.188)	$Mn_{1.70} Zn_{0.30}$ (2.175)	$Mn_{0.66} Zn_{0.34}$ (2.142)
<sup>12</sup> Куплетскит-(Cs), $\Delta l_1$ 0.057	$Mn_{1.68} Li_{0.32}$ (2.193)	$Fe_{1.15}^{2+} Mn_{0.76} Li_{0.09}$ (2.178)	$Mn_{1.30} Fe_{0.35}^{2+} Fe_{0.14}^{3+} Li_{0.20}$ (2.167)	$Zn_{0.50} Fe_{0.32}^{2+} Mg_{0.11} Li_{0.07}$ (2.136)
<sup>13</sup> Хейердалит, $\Delta l_1$ 0.044	(2.200)	$Mn_{6.29} Na_{0.32} Zn_{0.23} Mg_{0.07} Zr_{0.04} Fe_{0.03}^{2+} Ca_{0.01}$ (2.196)	(2.184)	(2.156)
<sup>14</sup> Лаверовит, $\Delta l_1$ 0.041	(2.187)	$Mn_{4.03} Fe_{2.71}^{2+} Mg_{0.25} Zn_{0.01}$ (2.174)	(2.161)	(2.146)

\* Приведены характеристики минералов с параметрами  $a \sim 5.4, b \sim 11.9, c \sim 11.7 \text{ \AA}, \alpha \sim 113^\circ, \beta \sim 95^\circ, \gamma \sim 103^\circ$  (пр. гр.  $P\bar{1}, Z = 1$ ):

<sup>1</sup>астрофиллит [6], <sup>2</sup>астрофиллит [9], <sup>3</sup>астрофиллит (A25)  $K_2NaFe_7^{2+}Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$  [39], <sup>4</sup>астрофиллит (A600)  $K_2NaFe_7^{3+}Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2O_4O$  [39], <sup>5</sup>ниобофиллит  $K_2NaFe_7^{2+}(Nb,Ti)_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4(O,F)$  [9], <sup>6</sup>циркофиллит  $K_2NaFe_7^{2+}Zr_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$  [13], <sup>7</sup>тарбагатаит  $(K\square)CaFe_7^{2+}Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_5$  [14], <sup>8</sup>наливкинит  $Li_2NaFe_7^{2+}Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F(H_2O)_2$  [15], <sup>9</sup>булгакит  $Li_2(Ca,Na)Fe_7^{2+}Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4(O,F)(H_2O)_2$  [15], <sup>10</sup>куплетскит-1А  $K_2NaMn_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$  [16], <sup>11</sup>ниобокуплетскит  $K_2NaMn_7(Nb,Ti)(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4(O,F)$  [17], <sup>12</sup>куплетскит-(Cs)  $Cs_2NaMn_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$  [9], <sup>13</sup>хейердалит  $Na_3Mn_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F(H_2O)$  [18], <sup>14</sup>лаверовит  $K_2NaMn_7Zr_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$  [19].

\*\*  $\Delta l_1 = d_{\text{макс}} - d_{\text{мин}}$ , где  $d = \langle M-O \rangle$ ,  $\text{\AA}$ .

**Таблица 7.** Сравнительные характеристики октаэдрического слоя в структурах образцов\* моноклинного *магнезиоастрофиллита* (лобановита) и лобановита: заселенность *M*-позиций и средние значения (Å) расстояний  $\langle M-O \rangle$  (*O* = O, OH) и их диапазоны ( $\Delta l_1$ )\*\*

Минерал	<i>M1</i>	<i>M2</i>	<i>M3</i>	<i>M4</i>
<sup>1</sup> Магнезиоастрофиллит (лобановит) $\Delta l_1$ 0.307	Na <sub>1.00</sub> (2.368)	Fe <sub>0.90</sub> <sup>2+</sup> Mn <sub>0.10</sub> (2.166)	Fe <sub>0.70</sub> <sup>2+</sup> Mg <sub>0.30</sub> (2.108)	Mg <sub>0.60</sub> Fe <sub>0.40</sub> <sup>2+</sup> (2.123)
		Fe <sub>0.95</sub> <sup>2+</sup> Mn <sub>0.05</sub> (2.169)	Fe <sub>0.55</sub> <sup>2+</sup> Mg <sub>0.45</sub> (2.118)	Mg <sub>0.55</sub> Fe <sub>0.45</sub> <sup>2+</sup> (2.061)
<sup>2</sup> Магнезиоастрофиллит (лобановит) $\Delta l_1$ 0.278	Na <sub>1.00</sub> (2.372)	Fe <sub>1.25</sub> <sup>2+</sup> Mn <sub>0.75</sub> (2.166)	Fe <sub>1.20</sub> <sup>2+</sup> Mg <sub>0.80</sub> (2.113)	Mg <sub>1.25</sub> Fe <sub>0.75</sub> <sup>2+</sup> (2.094)
<sup>3</sup> Лобановит (Lb25) $\Delta l_1$ 0.282	Na <sub>1.00</sub> (2.384)	Fe <sub>1.62</sub> <sup>2+</sup> Mg <sub>0.21</sub> Mn <sub>0.17</sub> (2.172)	Fe <sub>0.97</sub> <sup>2+</sup> Mg <sub>0.89</sub> Mn <sub>0.14</sub> (2.120)	Mg <sub>1.32</sub> Fe <sub>0.54</sub> <sup>2+</sup> Mn <sub>0.14</sub> (2.102)
<sup>4</sup> Лобановит (Lb710) $\Delta l_1$ 0.320	Na <sub>1.00</sub> (2.390)	Fe <sub>0.80</sub> <sup>3+</sup> Mg <sub>0.75</sub> Mn <sub>0.45</sub> (2.139)	Fe <sub>1.48</sub> <sup>3+</sup> Mg <sub>0.52</sub> (2.070)	Fe <sub>1.04</sub> <sup>3+</sup> Mg <sub>0.96</sub> (2.088)

\* Приведены характеристики образцов *магнезиоастрофиллита* (лобановита) с идеализированными формулами  $^{1,2,3}K_2Na(Fe_4^{2+}Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$ ,  $^4K_2Na(Fe_4^{3+}Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2O_4$  и параметрами: <sup>1</sup>магнезиоастрофиллит (лобановит) [7]  $a \sim 10.38$ ,  $b \sim 23.13$ ,  $c \sim 5.33$  Å,  $\beta \sim 99.6^\circ$  (пр. гр. A2); <sup>2</sup>магнезиоастрофиллит (лобановит) [20]  $a \sim 5.33$ ,  $b \sim 23.15$ ,  $c \sim 10.38$  Å,  $\beta \sim 99.6^\circ$  (пр. гр. C2/m); <sup>3</sup>лобановит (Lb25) [42]  $a \sim 5.35$ ,  $b \sim 23.27$ ,  $c \sim 10.41$  Å,  $\beta \sim 99.7^\circ$  (пр. гр. C2/m); <sup>4</sup>лобановит (Lb710) [42]  $a \sim 5.31$ ,  $b \sim 23.14$ ,  $c \sim 10.30$  Å,  $\beta \sim 99.5^\circ$  (пр. гр. C2/m).

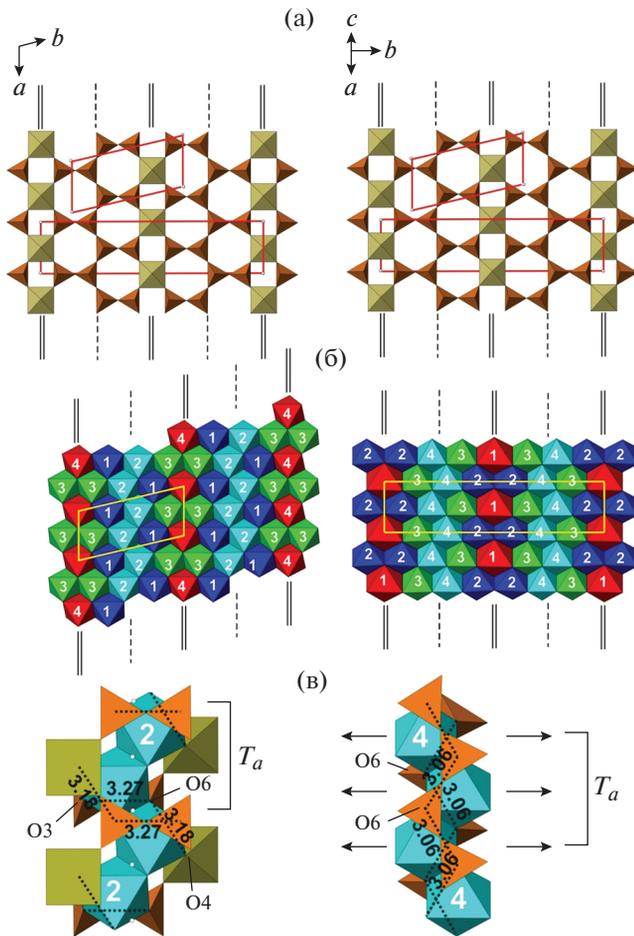
\*\*  $\Delta l_1 = d_{\max} - d_{\min}$ , где  $d = \langle M-O \rangle$ , Å.

ся, как и в триклинных минералах, закономерное уменьшение размеров *M*-октаэдров в ряду  $M1 > M2 > M3 > M4$  [25, 26], но при этом по сравнению с триклинными минералами возрастает диапазон расстояний катион–анион и длин ребер: 2.368–2.061 Å ( $\langle M-O \rangle$ ,  $\Delta l_1 = 0.31$  Å), 3.785–3.022 Å (*O–O*,  $\Delta l_2 = 0.76$  Å). Данные значения сопоставимы с аналогичными характеристиками (табл. 7) исследованного в [20] образца *магнезиоастрофиллита* (лобановита) ( $\Delta l_1 = 0.28$ ,  $\Delta l_2 = 0.74$  Å), а также лобановита (Lb25)  $K_2Na(Fe_4^{2+}Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$ , изученного в [42] в обычных условиях ( $\Delta l_1 = 0.28$  Å). В окисленной форме лобановита (Lb710)  $K_2Na(Fe_4^{3+}Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2O_4$ , полученной в ходе высокотемпературных экспериментов [42], наблюдается перераспределение атомов Fe, Mg и Mn между *M2*-, *M3*-, *M4*-позициями *O*-слоя: часть Mg, замещая Fe (одновременно с переходом  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ ), из *M3*- и *M4*-позиций мигрирует в позицию *M2*, а весь Mn концентрируется в *M2*-позиции. Миграция сопровождается незначительным увеличением размера *M1*-октаэдра и уменьшением размеров *M2*-, *M3*- и *M4*-октаэдров ( $\Delta l_1 = 0.32$  Å).

Во всех моноклинных структурах (табл. 7) полностью заселенный натрием *M1*-октаэдр характе-

ризуется наибольшим размером ( $\langle M-O \rangle$  2.368, 2.372, 2.384, 2.390 Å), а Mg-доминантный *M4*-октаэдр – наименьшим ( $\langle M-O \rangle$  2.123, 2.061, 2.094, 2.102 Å), за исключением лобановита (Lb710), где размер *M3*-октаэдра ( $\langle M-O \rangle$  2.070 Å) незначительно меньше, чем *M4*-октаэдра ( $\langle M-O \rangle$  2.088 Å), из-за доминирования в составе *M3*-позиции  $Fe^{3+}$  (табл. 7). Все моноклинные минералы отличаются высоким содержанием в *M*-октаэдрах не только Na (1.00 атом на формулу), но и Mg: 2.05 в *магнезиоастрофиллите* (лобановите) [7, 20] и 2.42 в лобановите (Lb25) [42]. В триклинных минералах максимальное количество Mg (0.64 атома) зафиксировано в изученном в [6] образце высокожелезистого астрофиллита и в куплетските-1А [16], в остальных минералах содержание Mg не превышает 0.4 атома на формулу. Зафиксированная в [42] миграция атомов Fe, Mg и Mn в структуре лобановита (Lb710) сопровождается лишь небольшими изменениями размеров *M*-октаэдров, что свидетельствует о прочности построенного по закону двухслойной плотнейшей упаковки анионного “каркаса” *O*-слоя.

Таким образом, сравнительный анализ характеристик (заселенностей позиций, средних значений расстояний катион–анион, анион–анион, а также величин их диапазонов) октаэдрических позиций *O*-слоев в триклинных и моноклинных



**Рис. 5.** Фрагменты структур триклинной и моноклинной разновидности минералов надгруппы астрофиллита: гетерополиэдрический *H*-слой, выделены триклинная и моноклинная ячейки, вертикальные двойные сплошные и пунктирные линии – плоскости *m* и *a* соответственно (а); октаэдрические *O*-слои в триклинной (слева) и моноклинной (справа) структуре (цифры – позиции *M*-октаэдров) (б); способы объединения зигзагообразных лент из *M*-октаэдров *O*-слоя с двумя *H*-слоями: в триклинной структуре (слева), моноклинной структуре (справа) (в). Обозначены длины (Å) ребер *M*-октаэдров, связанных с апикальными *O*-вершинами Si-тетраэдров и *D*-октаэдров. Малыми белыми кружками и стрелками показаны соответственно центры инверсии (слева) и поворотные оси второго порядка (справа).

структурах минералов надгруппы астрофиллита (табл. 3–7) показал зависимость способов объединения *O*-слоев с 1*D*-периодичными блоками  $(\text{Si}_2\text{O}_6)_\infty^{4-}$  (I) и  $(\text{TiSi}_2\text{O}_6\text{O})_2^{2-}$  (II) *H*-слоев от состава и, соответственно, размеров октаэдров. В основе формирования типа трехслойного *HOH*-пакета, как отмечено выше, лежит принцип соразмерности [4, 28] длин ребер октаэдров *O*-слоя расстояниям между апикальными вершинами примыкающих к ним *H*-слоев.

### 3. ОСОБЕННОСТИ СИММЕТРИИ *HOH*-ПАКЕТОВ И МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ТРИКЛИННОЙ И МОНОКЛИННОЙ СТРУКТУР

#### 3.1. Симметрия *H*- и *O*-слоев в триклинной и моноклинной структурах

Топология *H*-слоя в триклинной и моноклинной структурах идентична, а *O*-слоев различается содержанием октаэдрических пустот (рис. 5). Симметрия *H*-слоя в стандартной установке (*cm*) идентична как для триклинной, так и моноклинной структур (рис. 5а). Та же симметрия характерна для *O*-слоев обеих структур (рис. 5б). Отметим, что плоскость (*m*) и чередующаяся с ней плоскость (*a*) могут быть псевдоплоскостями (*m'*) и (*a'*) в случае понижения симметрии: в моноклинной структуре из-за особенностей катионного упорядочения (что наблюдается в изученном в [7] образце), а в триклинной – в результате смещения атомов *O* из позиций идеальной плотнейшей упаковки.

Зеркальная плоскость симметрии (*m*), проходящая через апикальные вершины *D*-полиэдров *H*-слоя (октаэдров в триклинной структуре, пятивершинников – в моноклинной структуре), чередуется с плоскостью скользящего отражения (*a*), операциями симметрии которой связаны тетраэдры пироксеновой цепочки (центрального стержня астрофиллитовой ленты). В *O*-слоях плоскости (*m*) проходят через центры *M*-октаэдров: *M4*-октаэдров с минимальным размером в триклинной структуре ( $\langle M4-O \rangle \sim 2.14$  Å) и *M1*-октаэдров с максимальным размером в моноклинной структуре ( $\langle M1-O \rangle \sim 2.37$  Å). Чередующиеся с плоскостями (*m*) плоскости (*a*) проходят через зигзагообразные ленты *M2*- и *M4*-октаэдров соответственно в триклинной и моноклинной структурах.

Кроме того, в *O*-слоях присутствуют другие элементы симметрии: центры инверсии и поворотные оси второго порядка (на рис. 5б не показаны). Расположение центров инверсии совпадает с частными позициями *M4* в триклинной структуре и *M1* – моноклинной, другая система центров фиксируется на середине общих ребер пар *M*-октаэдров в обеих структурах. Поворотные оси второго порядка (2) проходят через все *M*-позиции обеих структур, а чередующиеся с ними винтовые оси (2)<sub>1</sub> – через общие ребра *M2*-, *M3*-октаэдров и *M2*-, *M4*-октаэдров соответственно в триклинной и моноклинной структурах. Таким образом в *O*-слое реализуется симметрия (*c2/m*).

Как показано на рис. 5б, расположения октаэдрических *M1*-, *M2*-, *M3*-, *M4*-позиций в триклинной и моноклинной структурах принципиально различаются (одинаковые обозначения касаются только относительных размеров октаэдров). В октаэдрических слоях обеих структур выделяются

фрагменты с линейной периодичностью вдоль кратчайшего параметра  $a$  ( $\sim 5.3 \text{ \AA}$ ) – зигзагообразные ленты  $1 \times 1$ , образованные связанными по общим ребрам кристаллографически эквивалентными  $M$ -октаэдрами (рис. 5в): в триклинной структуре это  $M2$ -октаэдры ( $\langle M2-O \rangle \sim 2.16 \text{ \AA}$ ), в моноклинной –  $M4$ -октаэдры ( $\langle M4-O \rangle \sim 2.09 \text{ \AA}$ ). В обоих случаях соседние  $M$ -октаэдры зигзагообразных лент связаны операциями симметрии плоскостей скользящего отражения ( $a$ ) и центров инверсии.

### 3.2. Механизмы формирования триклинной и моноклинной структур

Следуя принципу соразмерности длин ребер октаэдров центрального  $O$ -слоя и расстояний между апикальными  $O$ -вершинами периферийных  $H$ -слоев, в триклинной структуре (рис. 5в, слева) общими с  $M2$ -октаэдрами зигзагообразной ленты являются  $O3$ - и  $O6$ -вершины двух независимых  $Si$ -тетраэдров и  $O4$ -вершина  $Ti$ -полуоктаэдра (рис. 3, табл. 3). Апикальные  $O3$ -,  $O6$ - и  $O4$ -вершины нижнего  $H$ -слоя образуют ребра (расстояние  $O3-O6 = 3.27$ ,  $O6-O4 = 3.18 \text{ \AA}$ ) нижних треугольных граней связанной по общему ребру centrosимметричной пары  $M2$ -октаэдров. Верхние треугольные грани той же пары  $M2$ -октаэдров связаны с аналогичной тройкой  $O3$ -,  $O6$ - и  $O4$ -вершин, но отраженной в центре инверсии. При этом расположение компонентов периферийных  $H$ -слоев ( $D$ -октаэдра и  $Si$ -тетраэдров) не подчиняется операциям симметрии, “заложенным” в  $O$ -слое – горизонтальным осям второго порядка ( $2$  и  $2_1$ ) и вертикальным плоскостям ( $m$  и  $a$ ). В результате возникает  $1D$ -периодичный комплекс, центральную часть которого образуют ленты из  $M2$ -октаэдров, а периферийные – компоненты  $H$ -слоя, которые связаны только отражением в центре инверсии. Аналогичный комплекс формируется вокруг зигзагообразной ленты из  $M2$ -октаэдров, связанной с первой отражением в зеркальной плоскости ( $m$ ), однако фрагменты  $H$ -слоя в нем являются отраженными только в центре инверсии по отношению к фрагментам первого комплекса. Таким образом, при формировании трехслойного ( $HOH$ )-пакета триклинной структуры происходит сдвиг всей конструкции  $H$ -слоя относительно  $O$ -слоя на  $\sim 1/8 T_b$  ( $b \sim 23 \text{ \AA}$ ), в результате которого из элементов симметрии  $H$ -слоя и  $O$ -слоя сохраняются только центры инверсии. Связь каждого из  $M$ -октаэдров  $O$ -слоя ( $HOH$ )-пакета с периферийными  $H$ -слоями осуществляется через апикальные  $O$ -вершины, принадлежащие как блоку  $I$ , так и блоку  $II$  (табл. 3).

Следуя тому же принципу соразмерности, в моноклинной структуре (рис. 5в, справа) общими с каждым  $M4$ -октаэдром зигзагообразной ленты

являются четыре  $O6$ -вершины периферийных  $H$ -слоев, каждая из которых – апикальная вершина кристаллографически эквивалентных  $Si$ -тетраэдров пироксеновой цепочки – блока  $I$  (рис. 4б<sup>3</sup>, табл. 4, 5). Апикальные  $O6$ -вершины двух  $Si$ -тетраэдров как нижнего  $H$ -слоя, так и верхнего  $H$ -слоя образуют ребра (расстояния  $O6-O6$   $3.06 \text{ \AA}$ ) верхней и нижней граней  $M4$ -октаэдра. Аналогичным образом объединяется с  $Si$ -тетраэдрами соседний  $M4$ -октаэдр, связанный с первым операциями симметрии – отражением в центре инверсии и плоскости ( $a$ ). В соседних кристаллографически эквивалентных  $M4$ -октаэдрах к ребрам противоположных треугольных граней примыкают две пары  $Si$ -тетраэдров, связанные поворотом вокруг горизонтальной оси второго порядка ( $2$ ), проходящей через центры  $M4$ -октаэдров. В результате формируется  $1D$ -периодичный комплекс, центральная часть которого образована лентами из  $M4$ -октаэдров, которые связаны отражением в центре инверсии и плоскости ( $a$ ), а периферийные части образованы связанными поворотом вокруг оси  $2$  цепочками из  $Si$ -тетраэдров. Аналогичный комплекс образуется вокруг зигзагообразной ленты из  $M4$ -октаэдров, связанной с первой отражением в зеркальной плоскости ( $m$ ); в данном комплексе цепочки из  $Si$ -тетраэдров являются также зеркально отраженными по отношению к цепочкам первого комплекса. В результате сохраняется исходная симметрия в расположении всех фрагментов как периферийных  $H$ -слоев ( $cm$ ), так и центрального  $O$ -слоя ( $c2/m$ ), и симметрия  $HOH$ -пакета становится ( $c2/m$ ).

Для большинства триклинных минералов надгруппы астрофиллита характерен небольшой диапазон ( $\Delta l_1 \sim 0.05 \text{ \AA}$ ) средних значений расстояний катион–анион, тогда как в моноклинной структуре магнезиоастрофиллита (лобановита) диапазон расстояний в ряду  $M1 > M2 > M3 > M4$  значительно больше ( $\Delta l_1 \sim 0.3 \text{ \AA}$ ) (табл. 6, 7), что ограничивает выбор апикальных вершин  $H$ -слоев для их объединения с  $O$ -слоем. В результате к  $M4$ -октаэдру с минимальными значениями расстояний  $\langle M-O \rangle$  ( $\sim 2.09 \text{ \AA}$ ) с преобладанием  $Mg$  в составе  $M4$ -позиции (табл. 4, 5, 7) примыкают две пироксеновые цепочки из  $Si$ -тетраэдров, расстояния между апикальными  $O$ -вершинами в которых также являются наименьшими ( $3.06 \text{ \AA}$ ) по сравнению с остальными расстояниями между апикальными  $O$ -вершинами  $H$ -слоя.

Как отмечалось выше, присутствие в моноклинной структуре  $1D$ -периодичных комплексов обеспечивает симметричное расположение периферийных  $H$ -слоев относительно центрального  $O$ -слоя. Это приводит к развороту вокруг горизонтальной оси второго порядка ( $2$ )  $H$ -слоев и,

<sup>3</sup> На рис. 4б  $O10$ - и  $O11$ -позиции, связанные отражением в псевдоплоскости ( $a$ ), соответствуют  $O6$ -позиции на рис. 5в.

частности, блоков  $(\text{TiSi}_2\text{O}_6\text{O})_\infty^{2-}$  (II) с увеличенными расстояниями между апикальными O-вершинами ( $\text{O1-O2} \sim 3.5$  и  $\text{O2-O2} \sim 3.8$  Å). В результате вокруг M1-позиции, совпадающей с центром инверсии, образуется крупная октаэдрическая пустота, заселенная Na ( $\langle M-O \rangle 2.368$  Å). Появление в данной позиции одновалентного  $\text{Na}^+$  коррелирует с результатами расчета локального баланса валентностей на анионах (табл. 8). Натрий, занимающая частную позицию ( $2/m$  или  $2/m'$  в ацентричной структуре), имеет в своем окружении шесть атомов O, два из которых занимают частные O1-позиции на плоскостях  $m$  или  $m'$ , а четыре – O2-позиции общего положения. Каждый из O1-анионов получает валентные усилия от двух M2-катионов ( $\sim 0.5-0.6$ ) и одного D(Ti)-катиона ( $\sim 1.2$ ), а каждый из O2-анионов – валентные усилия от M2-, M3- и T2-катионов ( $\sim 0.4, 0.4$  и  $1.04$ ). Таким образом, для достижения баланса валентностей на O1- и O2-анионах достаточно присутствия в центре M1-октаэдра одновалентного натрия, вклад которого составляет 0.25, 0.27 (для O1-позиции) и 0.20, 0.19 (для O2-позиции).

Одиночный M1-октаэдр окружен шестеркой M-октаэдров: двумя centrosимметричными парами M2-октаэдров с меньшими размерами ( $\langle M-O \rangle \sim 2.17$  Å) и двумя зеркально симметричными M3-октаэдрами со значительно меньшими размерами ( $\langle M-O \rangle \sim 2.11$  Å) (табл. 4, 5). В результате образуется M-октаэдрическая лента  $3 \times 2$ , в которой M1- и M2-октаэдры связаны только с блоком II H-слоя, а M3-октаэдры делят общие вершины с блоком II и блоком I.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Топология трехслойных HON-пакетов в триклинной и моноклинной структурах минералов надгруппы астрофиллита рассмотрена с позиций концепции гетерополиэдрических комплексов и модулярного подхода. В H-слое HON-пакетов обеих разновидностей выделены два блока с 1D-периодичностью вдоль кратчайшего ( $\sim 5.3$  Å) параметра: блок  $(\text{Si}_2\text{O}_6)_\infty^{4-}$  (I) и блок  $(\text{TiSi}_2\text{O}_6\text{O})_\infty^{2-}$  (II). В плотноупакованном O-слое HON-пакетов выделены параллельные блокам I и II зигзагообразные ленты из связанных по общим ребрам M-октаэдров. Так как и в триклинной, и в моноклинной структурах конфигурация и симметрия H- и O-слоев как отдельных составляющих HON-пакета остается неизменной, главным фактором в образовании разных типов HON-пакетов является присутствие 1D-периодичных (вдоль кратчайшего параметра) комплексов с различной топологией.

В структурах обеих модификаций центральную часть комплексов образуют зигзагообразные ленты O-слоя из связанных по общему ребру кри-

сталлографически эквивалентных октаэдров: M2-октаэдров среднего размера ( $\langle M2-O \rangle \sim 2.16$  Å) в триклинной структуре и M4-октаэдров малого размера ( $\langle M4-O \rangle \sim 2.09$  Å) в моноклинной структуре. Периферийные части линейных комплексов составляют компоненты H-слоя, апикальные O-вершины которых принадлежат как блоку I, так и блоку II в триклинной структуре, и только блоку I в моноклинной структуре. Характер объединения M-октаэдрических лент O-слоя с блоками I и II H-слоя определяется соразмерностью длин ребер октаэдров и расстояний между апикальными O-вершинами блоков. В триклинной структуре к октаэдрической ленте примыкают компоненты H-слоя, которые связаны отражением в центре инверсии, в моноклинной структуре – две связанные поворотом вокруг оси второго порядка пироксеновые цепочки из кристаллографически эквивалентных Si-тетраэдров. Закономерное чередование данных комплексов в направлении, перпендикулярном кратчайшему параметру  $Ta$  ( $a \sim 5.3$  Å), диктует расположение всех остальных фрагментов периферийных H-слоев.

При формировании трехслойного HON-пакета триклинной структуры происходит сдвиг всей конструкции H-слоя относительно O-слоя, в результате которого из элементов симметрии H-слоя и O-слоя сохраняются только центры инверсии. В моноклинной структуре присутствие 1D-периодичного комплекса, центральная и периферийные части которого образованы связанными между собой параллельными кратчайшему параметру линейными фрагментами из кристаллографически эквивалентных полиэдров (M-октаэдров и Si-тетраэдров), сохраняет исходную симметрию H-слоев ( $cm$ ) и O-слоя ( $c2/m$ ), и симметрия HON-пакета становится ( $c2/m$ ). Симметричное расположение H-слоев относительно O-слоя, в частности, блоков  $(\text{TiSi}_2\text{O}_6\text{O})_\infty^{2-}$  (II), с увеличенными расстояниями между апикальными O-вершинами приводит к образованию крупной октаэдрической пустоты, заселенной Na (длины ребер  $\text{O1-O2} \sim 3.5$ ,  $\text{O2-O2} \sim 3.8$  Å,  $\langle M-O \rangle \sim 2.37$  Å). Таким образом, появление в данной позиции Na является следствием, а не причиной образования моноклинной структуры.

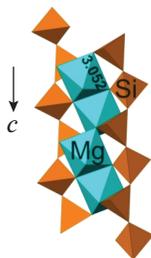
Для большинства триклинных минералов надгруппы астрофиллита для M-октаэдров небольшой диапазон ( $\Delta l_1 \sim 0.05$  Å) средних значений расстояний катион–анион в ряду  $M1 > M2 > M3 > M4$  способствует уменьшению размерного несоответствия между O- и H-составляющими трехслойного HON-пакета. С этим связана и распространенность этого структурного типа. Существование двенадцати минеральных видов со структурным типом триклинного астрофиллита подтверждает предположение Б.Б. Звягина [44]

**Таблица 8.** Значения валентных усилий на анионах в структурах исследованных в [7] и [20] образцов *магнезио-астрофиллита* (лобановита)

Анион	Данные [7]	Данные [20]
Катионы		
Сумма ( $\Sigma$ , в.е.)		
O1	O1	O1
$M1 + 2M2 + D$	0.27 + 0.54 + 1.18	0.25 + 0.58 + 1.23
$\Sigma$	1.99	2.06
O2	O2	O2
$M1 + M2 + M3 + T2$	0.20 + 0.41 + 0.41 + 1.06	0.20 + 0.41 + 0.38 + 1.02
$\Sigma$	2.08	2.01
—	O2*	—
—	0.19 + 0.41 + 0.34 + 1.06	—
—	2.00	—
O3	O3	O3
$D + T2 + A + B$	0.71 + 0.94 + 0.15 + 0.17	0.67 + 1.02 + 0.13 + 0.15
$\Sigma$	1.97	1.97
—	O3*	—
—	0.71 + 1.09 + 0.13 + 0.15	—
—	2.08	—
O4	O4	O4
$D + T2 + A + B + H$	0.70 + 1.11 + 0.12 + 0.12 + 0.05	0.68 + 1.02 + 0.11 + 0.13 + 0.10
$\Sigma$	2.10	2.04
—	O4*	—
—	0.75 + 0.98 + 0.12 + 0.13 + 0.05	—
—	2.03	—
O5	O5	O5
$T1 + T2 + 2A$	1.03 + 0.99 + 0.06	1.03 + 0.91 + 0.04
$\Sigma$	2.08	2.08
—	O5*	—
—	1.05 + 0.84 + 0.11	—
—	2.00	—
O6	O6	O6
$M3 + 2M4 + T1$	0.36 + 0.63 + 0.97	0.30 + 0.71 + 1.04
$\Sigma$	1.96	2.05
—	O6*	—
—	0.36 + 0.63 + 0.97	—
—	1.96	—
O7	O7	O7
$2T1 + A$	0.96 + 0.93 + 0.03	0.96 + 0.95 + 0.03
$\Sigma$	1.92	1.94
—	O7*	—
—	0.96 + 1.00 + 0.04	—
—	2.00	—
O8	O8	O8
$M2 + M3 + M4 + H$	0.31 + 0.40 + 0.37 + 0.95	0.33 + 0.40 + 0.39 + 0.90
$\Sigma$	2.03	2.02
—	O8*	—
—	0.29 + 0.40 + 0.40 + 0.95	—
—	2.04	—

Примечание. Значения сумм валентных усилий рассчитаны по [43] и с учетом состава *M*-позиций (табл. 2).

\* Отмечены позиции O-атомов, связанные с исходными операциями псевдосимметрии.



**Рис. 6.** Фрагмент структуры низкокальциевого авгита — лента из Mg-октаэдров, экранированная двумя пироксеновыми цепочками [46]. Обозначена длина ребра октаэдра, вершины которого являются общими с вершинами Si-тетраэдров. Стрелкой показано направление оси *c*, совпадающее с протяженностью фрагмента.

об образовании как наиболее вероятной триклинной модели астрофиллита. В моноклинной структуре *магнезиоастрофиллита* (лобановита) диапазон расстояний значительно больше ( $\Delta l_1 \sim 0.3 \text{ \AA}$ ), что ограничивает выбор апикальных O-вершин периферийных *H*-слоев для объединения с центральным O-слоем. В результате к малому M4-октаэдру ( $\langle M-O \rangle \sim 2.09 \text{ \AA}$ ) с преобладанием Mg в составе M4-позиции примыкают две пироксеновые цепочки из Si-тетраэдров, расстояния (3.06 Å) между апикальными O-вершинами которых являются наименьшими.

С присутствием линейных комплексов связана характерная для минералов астрофиллитовой группы удлиненная форма кристаллов. Подобные линейно-периодичные комплексы, образованные из прочно связанных компонентов, характерны для множества цепочечных Mg-силикатов со структурным типом пироксена, например для одной из разновидностей диопсида — низкокальциевого авгита ( $\text{Ca}_{0.77}\text{Na}_{0.23}\text{Mg}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ ) [45]. Доминирующим фрагментом структуры минерала является экранированная двумя пироксеновыми цепочками зигзагообразная лента из Mg-октаэдров, на свободные ребра которой замыкаются немостиковые вершины Si-тетраэдров (рис. 6), с расстоянием между ними (3.052 Å), сопоставимым с аналогичными величинами для *магнезиоастрофиллита* (лобановита).

*Магнезиоастрофиллит* (лобановит) является пока единственным в надгруппе астрофиллита моноклинным минералом с новым типом трехслойного *НОН*-пакета, образование которого возможно при условии повышенного содержания в первую очередь магния, а не только натрия. Особая роль доминирования магния в части октаэдрических позиций как важного фактора в образовании моноклинной разновидности астрофиллита, отмеченная в ранних публикациях [2, 3, 7], а также в диссертационной работе [46] одного из авторов настоящего обзора, оправдывает данное

этому минералу условное название “*магнезиоастрофиллит*”. К сожалению, идея о ведущей роли магния в формировании моноклинной структуры, не получив развития в [20, 22, 26], не послужила основанием для сохранения его исторического названия.

Авторы благодарят рецензента за ценные замечания и рекомендации.

Работа выполнена в рамках Госзадания № 0226-2019-0011.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scheerer T. // *Annalen der Physik und Chemie*. 1864. № 198 (2/122). P. 107.
2. Пен Чжи-чжун, Ма Чжэ-шэн. // *Scientia Sinica*. 1963. V. 12. P. 272.
3. Пен Чжи-чжун, Ма Чжэ-шэн. // *Scientia Sinica*. 1964. V. 13. P. 1180.
4. Лыбау Ф. Структурная химия силикатов. М.: Мир, 1988. 412 с.
5. Woodrow P. J. // *Acta Cryst.* 1967. V. 22. P. 673.
6. Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Злыхенская И.В. и др. // *Кристаллография*. 2000. Т. 45. С. 642.
7. Shi N., Ma Zh., Li G. et al. // *Acta Cryst.* B. 1998. V. 54. P. 109.
8. Ma Z., Li G., Shi N. et al. // *Science in China. Ser. D (Earth Sciences)*. 2001. V. 44. P. 508.
9. Cámara F., Sokolova E., Abdu Y. et al. // *Can. Mineral.* 2010. V. 48. P. 1.
10. Ferraris G. // *EMU Notes in Mineralogy*. 1997. V. 1. P. 275.
11. Ferraris G., Makovicky E., Merlino S. *Crystallography of Modular Materials*. Oxford University Press. 2008. 372 p.
12. Расцветова П.К., Аксенов С.М. // *Кристаллография*. 2011. Т. 56. № 6. С. 975.
13. Sokolova E., Hawthorne F. C. // *Can. Mineral.* 2016. V. 54. P. 1539.
14. Stepanov A.V., Bekenova G.K., Levin V.L. et al. // *Can. Mineral.* 2012. V. 50. P. 159.
15. Agakhanov A.A., Pautov L.A., Sokolova E. et al. // *Can. Mineral.* 2016. V. 54. P. 33.
16. Piilonen P.C., McDonald A.M., Lalonde A.E. // *Eur. J. Mineral.* 2001. V. 13. P. 73.
17. Piilonen P.C., Lalonde A.E., McDonald A.M. et al. // *Can. Mineral.* 2000. V. 38. P. 627.
18. Sokolova E., Day M.C., Hawthorne F.C. et al. // *Mineral. Mag.* 2018. V. 82. P. 243.
19. Sokolova E., Day M.C., Hawthorne F.C. et al. // *Can. Mineral.* 2019. V. 57. P. 201.
20. Sokolova E., Cámara F. // *Eur. J. Mineral.* 2008. V. 20. P. 253.
21. Sokolova E., Cámara F., Hawthorne F.C. et al. // *Mineral. Mag.* 2017. V. 81. P. 171.
22. Sokolova E., Cámara F., Hawthorne F.C. et al. // *Mineral. Mag.* 2017. V. 81. P. 143.

23. Ямнова Н.А., Пуцаровский Д.Ю., Егоров-Тисменко Ю.К. и др. // Вестник МГУ. Сер. 5. Геология. 2002. № 4. С. 84.
24. Piilonen P.C., Lalonde A.E., McDonald A.M. et al. // Can. Mineral. 2003. V. 41. P. 1.
25. Piilonen P.C., McDonald A.M., LaLonde A.E. // Can. Mineral. 2003. V. 41. P. 27.
26. Sokolova E. // Mineral. Mag. 2012. V. 76. P. 863.
27. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. P. 751.
28. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
29. Гуань Я-Сянь, Симонов В.И., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 149. С. 1416.
30. Бакакин В.В., Белов Н.В. // Геохимия. 1964. № 2. С. 91.
31. Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. // Кристаллография. 1975. Т. 20. С. 556.
32. Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. С. 600.
33. Воронков А.А., Шумяцкая Н.Г., Пятенко Ю.А. Кристаллохимия минералов циркония и их искусственных аналогов. М.: Наука, 1978. 181 с.
34. Сандомирский П.А., Белов Н.В. Кристаллохимия смешанных анионных радикалов. М.: Наука, 1984. 305 с.
35. Chukanov N.V., Pekov I.V. // Rev. Mineral. Geochem. 2005. V. 57. P. 105.
36. Krivovichev S.V. // Rev. Mineral. Geochem. 2005. V. 57. P. 17.
37. Pekov I.V., Chukanov N.V. // Rev. Mineral. Geochem. 2005. V. 57. P. 145.
38. Rocha J., Lin Z. // Rev. Mineral. Geochem. 2005. V. 57. P. 173.
39. Zhitova E.S., Krivovichev S.V., Hawthorn F.C. et al. // Phys. Chem. Mineral. 2017. V. 44. P. 595.
40. Kampf A.R., Rossman G.R., Steele I.M. et al. // Can. Mineral. 2010. V. 48. P. 29.
41. Khomyakov A.P., Cámara F., Sokolova E. et al. // Mineral. Mag. 2011. V. 75. P. 2687.
42. Zhitova E.S., Zolotarev A.A., Hawthorn F.C. et al. // Acta Cryst. B. 2019. V. 75. P. 578.
43. Brese N.E., O'Keeffe M. // Acta Cryst. B. 1991. V. 47. P. 192.
44. Звягин Б.Б., Врублевская З.В. // Кристаллография. 1976. Т. 21. С. 949.
45. Bertolo S., Nimis P., Dal Negro A. // Am. Mineral. 1994. V. 79. P. 668.
46. Ямнова Н.А. "Кристаллохимия, кристаллогенезис и трансформации новых минералов и синтетических соединений щелочных, щелочноземельных и переходных элементов" Дисс. ... докт. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 2019.