

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ Са-ТУПЕРССУАТСИАИТА, НОВОГО ПРЕДСТАВИТЕЛЯ ГРУППЫ ПАЛЫГОРСКИТА ИЗ НАМИБИИ

С. М. Аксенов, Р. К. Расцветаева

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, г. Москва,
rast@ns.crys.ras.ru

Минералы группы сепиолита и палыгорскита можно рассматривать как результат твердофазных реакций с образованием структур, промежуточных между слоистыми и ленточными. Палыгорскит и сепиолит – широко распространенные минералы, характерные для осадочных пород, как древних, так и современных, основной структуры которых являются гофрированные слои $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ с шестерными кремнекислородными кольцами, содержащими тетраэдры двух ориентаций. Шестерные кольца объединяются в амфиболовые ленты, которые в свою очередь состоят из пироксеновых цепочек. Смена ориентации тетраэдров происходит одновременно во всех тетраэдрах, принадлежащих одной пироксеновой цепочке. Слои в структурах палыгорскита [Artioli, Galli, 1994] и сепиолита [Brauner, Preisinger, 1956] характеризуются соотношением числа противоположно ориентированных цепочек, равным 2:2 и 3:3 соответственно. Разноориентированные цепочки опираются вершинами своих тетраэдров на ленты из реберно связанных октаэдров (*O*-ленты), которые могут быть заселены атомами Mg, Fe, Mn. Преобладание Mg характерно для палыгорскита, сепиолита и лохлинита [Biedl, Preisinger, 1962], железо доминирует в туперссуатсиаите [Karup-Møller, Peterson, 1984] и калиферсите [Ferraris et al., 1998], а марганец – в йофортъерите [Perrault et al., 1975], раите [Пушаровский и др., 1999] и Mn – туперссуатсиаите [Camara et al., 2002] (табл.).

O-ленты различаются не только составом катионов, но и количеством октаэдров, а, следовательно, шириной и формой, с чем, по-видимому, и связано соотношение числа противоположно ориентированных тетраэдрических цепочек в слоях. *O*-ленты и примыкающие к ним Si-ленты образуют брусья, расположенные в шахматном порядке. Широкие каналы между брусьями заполнены атомами калия, натрия и молекулами воды (туперссуатсиаит, лохлинит, калиферсит, раит), либо только молекулами воды (палыгорскит, сепиолит, йофортъерит, фалкондоит [Springer, 1976]).

Рентгеноструктурным анализом (дифрактометр Xcalibur Oxford Diffraction, CCD-детектор) нами исследован новый представитель группы из поздней ассоциации, сформировавшейся в полости эффузивной породы (фонолита), вскрытой карьером Арис (Виндхук, Намибия). Высококальциевый минерал характеризуется триклинной (псевдомоноклинной) ячейкой: $a = 5.253$, $b = 17.90$, $c = 13.73(1)$ Å, $\alpha = 90.02$, $\beta = 97.28$, $\gamma = 89.95^\circ$, пр. гр. *P*-1 [Расцветаева, Аксенов, 2011], связанной с ячейкой Mn-туперссуатсиаита матрицей перехода [00-1/010/101]. Трудность изучения структуры данного минерала, как других представителей группы палыгорскита обусловлена полиминеральностью образцов и недостаточно высокой трехмерной упорядоченностью. Структура решена прямыми методами в пространственной группе *P*-1 и уточнена до *R*-фактора 5.5 % по 4168 $|F| > 7\sigma(F)$ с учетом двойникования плоскостью, перпендикулярной *y* (компоненты двойника составляют 0.52 и 0.48).

Основные особенности состава и структуры изученного минерала отражены в его кристаллохимической формуле ($Z = 1$): $(\text{Na}_{1.6}\text{K}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})[\text{Ca}_2(\text{Fe}^{2+}_{3.6}\text{Al}_{1.6}\text{Mn}_{0.8})(\text{OH})_9(\text{H}_2\text{O})_2][(\text{Fe}^{2+}_{3.9}\text{Ti}_{0.1})(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Si}_{16}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где квадратными скобками выделены составы двух октаэдрических лент и слоя из Si-тетраэдров. OH-группы и молекулы воды установлены расчетом локального баланса валентностей.

В структуре данного минерала (рис. 1) тетраэдрический кремнекислородный слой сочетает в себе особенности слоев как палыгорскита, так и сепиолита. Нами найдено расщепление позиций двух атомов кремния, в результате чего формируются два статисти-

Структурно изученные минералы группы палыгорскита-сепиолита

Минерал	Кристаллохимическая формула	Тип О-ленты	Пр. гр.	Ссылка
Палыгорскит	$[(Mg,Al)_5][(Si,Al)_8O_{20}](OH)_2 \cdot 8H_2O$	$[2 \times 3]$	$C2/m$	[3]
Сепиолит	$[Mg_8][Si_{12}O_{30}](OH)_4 \cdot 12H_2O$	$[4 \times 4]$	$Pncn$	[5]
Калиферсит	$(K,Na)_5[Fe^{3+}_3][Fe^{3+}_6][Si_{20}O_{50}](OH)_6 \cdot 12H_2O$	$[1 \times 2] + [3 \times 3]$	$P-1$	[7]
Раит	$Na[Mn^{2+}_3Na_2][Si_8O_{20}](OH)_4 \cdot 10H_2O$	$[2 \times 3]$	$C2/m$	[1]
Плюмбофиллит	$[Pb_2][Si_4O_{10}] \cdot H_2O$	$[2 \times 2]$	$Pbcn$	[8]
Мп-туперссуатсиаит	$[Na_2(Mn,Fe)_2(Fe,Mn)][Si_8O_{20}](OH)_2 \cdot 6H_2O$	$[2 \times 3]$	$C2/m$	[6]
Са-туперссуатсиаит	$Na[Ca(Fe^{2+},Al,Mn)_3][Fe^{2+}_2][Si_8O_{19}(OH)](OH)_7 \cdot 5H_2O$	$[2 \times 2] + [4 \times 4]$	$P-1$	[2]

чески реализующихся варианта слоя с тетраэдрами, вершины которых «смотрят» в противоположные стороны. Один слой содержит фрагменты, состоящие из трех цепочек с одинаковой ориентацией тетраэдров (как в сепиолите) и одной с противоположной. Во втором слое чередуются две цепочки с одной ориентацией с таким же числом цепочек противоположной ориентации (как в палыгорските), которое нарушается лишь одиночными тетраэдрами. Тетраэдрические слои в изученном минерале с учетом ориентации тетраэдров отличаются также от слоев в калиферсите и Мп-туперссуатсиаите.

Октаэдрические ленты в минералах группы различаются составом и шириной. В палыгорските они состоят из Mg-октаэдров, которые чередуются в направлении $[100]$ с соотношением 2:3. Из Fe-содержащих представителей группы изученный минерал ближе всего к двум – туперссуатсиаиту и калиферситу. Структура туперссуатсиаита не известна, но по аналогии с Мп-туперссуатсиаитом можно предположить, что реберно-связанные Fe-октаэдры образуют ленту, в которой чередуется один октаэдр с двумя (рис. 2а). В Мп-туперссуатсиаите ленты образуют соответственно октаэдры марганца с участием железа, а по краям эти ленты обрамлены Na-октаэдрами, что делает их более широкими (2×3) .

В калиферсите присутствуют два типа лент: в узкой чередуются два октаэдра с одним, а широкая состоит из трех октаэдров (рис. 2б). Отличительной чертой изученного минерала является наличие двух типов октаэдрических лент, что формально связывает его с триклинным (пр. гр. $P-1$) калиферситом. Одна лента широкая, сформированная при участии трех октаэдров Fe1, Fe2 и Fe3, идентична широкой ленте калиферсита (3×3) . Однако в изученном минерале ленты по краям (поочередно с каждой стороны)

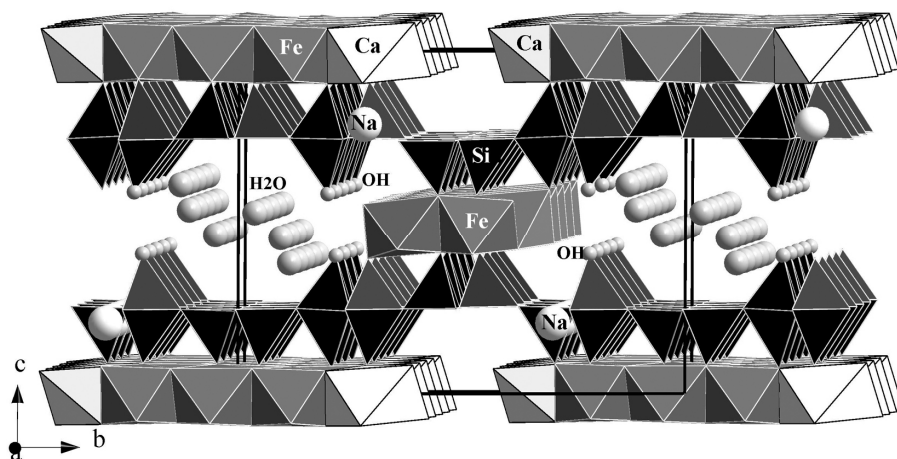


Рис. 1. Общий вид структуры Са-туперссуатсиаита.

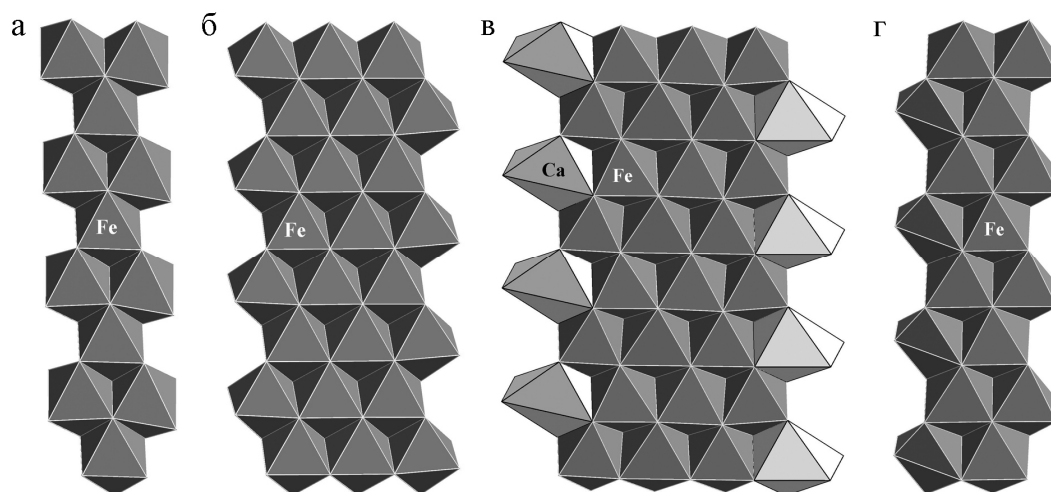


Рис. 2. О-ленты в структурах: туперссуатсиаита и калиферсита (1×2) (а), калиферсита (3×3) (б) и Са-туперссуатсиаита (4×4) (в) и (2×2) (г).

наращиваются октаэдрами кальция до размеров (4×4) (рис. 2в). Вторая лента – узкая (2×2), в ней чередуются пары Fe-октаэдров (рис. 2г). Она встречена впервые и отличается от узкой ленты калиферсита, в которой чередуются один октаэдр с двумя (1×2).

В независимой части структуры изученного минерала присутствуют три свободные молекулы воды, которые заполняют каналы между октаэдрическими лентами, в то время как атомы Na располагаются в шестичленных кольцах Si-слоя.

По аналогии с известными представителями группы палыгорскита идеализированная формула изученного минерала может быть записана в виде ($Z = 2$): $\text{NaCa}(\text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Mn})_5[\text{Si}_8\text{O}_{19}(\text{OH})](\text{OH})_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, несмотря на близость элементарных ячеек с туперссуатсиаитом и калиферситом и аналогии с их структурными фрагментами, новый представитель отличается от этих минералов, как и других минералов группы палыгорскита, по составу, симметрии и строению. Это касается преобладания кальция над натрием в одной из структурных позиций, понижения симметрии до триклинной, обусловленного высокой упорядоченностью структуры с формированием двух типов лент из октаэдров железа, одна из которых встречена впервые.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-05-00092а) и НШ-3848.2010.5.

Авторы благодарят Н. В. Чуканова за предоставленные образцы и данные по их химическому составу.

Литература

Пуцаровский Д. Ю., Пеков И. В., Плас Дж. Дж. и др. // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 4. С. 612–622.

Расцветоваева Р. К., Аксенов С. М. // Кристаллография. 2011 (в печати).

Artioli G., Galli E. // Mat. Sc. Forum. 1994. V. 166. P. 647–652.

Biedl A., Preisinger A. // Fortschr. Miner. 1962. V. 40. S. 50–51.

Brauner K., Preisinger A. // Tscherm. Miner. Petrogr. Mitt. 1956. V. 6. P. 120–140.

Camara F., Garvie L. A. J., Devouard B. et al. // Amer. Miner. 2002. V. 87. P. 1458–1463.

Ferraris G., Khomyakov A. P., Belluso E., Soboleva S. V. // Eur. J. Min. 1998. V. 10. P. 865–874.

Kampf A. R., Rossmann G. R., Housley R. M. // Amer. Miner. 2009. V. 94. P. 1198–1204.

Karup-Møller S., Peterson O. V. // Neues Jb. Miner. 1984. V. 11. P. 501–512.

Perrault G., Harvey Y., Pertsowsky R. // Can. Miner. 1975. V. 13. P. 68–74.

Springer G. // Can. Miner. 1976. V. 14. P. 407–409.