

ГЮНТЕРБЛАССИТ – НЕДОСТАЮЩЕЕ ЗВЕНО В РЯДУ МАУНТИНИТ – РОДЕЗИТ – ГИПОТЕТИЧЕСКИЙ КАРКАСНЫЙ АЛЮМОСИЛИКАТ GUNTERBLASSITE – MISSING LINK IN THE CHAIN MOUNTAINITE – RHODESITE – HYPOTHETIC FRAME ALUMOSILICATE

The Tietta constant author Dr.Sci. (Geol.-mineral.) R.K. Rastsvetaeva speaks on the recent discovery of the gunterblassite mineral, the missing link in the chain mountainite-rhodesite-hypothetic frame alumosilicate. the latter may be grown in lab, but it is better to find it in nature. But where?

Трудно себе представить, что в центре Европы осталось что-то ещё не изученное. Тем не менее, в наше время тут происходят открытия новых минералов. И не где-то в труднодоступных местах, например, высокогорном районе Альп, а в окрестностях палеовулкана Айфель. Этот живописный горный массив в западной части Германии с самой высокой вершиной всего 747 м – рай для туристов. Щелочной эффузивный комплекс Айфель хорошо изучен геологами. Он характеризуется специфическими условиями кристаллизации минералов: высокими, но быстро падающими температурами, низким давлением, градиентами концентраций, высокой активностью O_2 и F и низкой – H_2O . Позд-

В 2010-2012 гг. с немецкими коллегами нами были открыты оксифлогопит, шюллерит, лилейит и перрьерит (La) в вулканических породах Айфеля: на г. Ротенберг, в провинции Лилей, в окрестностях знаменитого Лаахерского озера. Первый принадлежит к слюдам, два других – гетерофилосиликаты группы лампрофиллита, последний – из группы чевкинита. Интересными оказались высокоупорядоченный триклинный амфибол из Ротенберга и разупорядоченный нефелин из Грауля. Мы не могли отказаться от предложения Н.В. Чуканова исследовать ещё один минерал, образцы которого собраны в 2010 г. в карьере на г. Ротер Копф (община Рот близ г. Герольштайн,



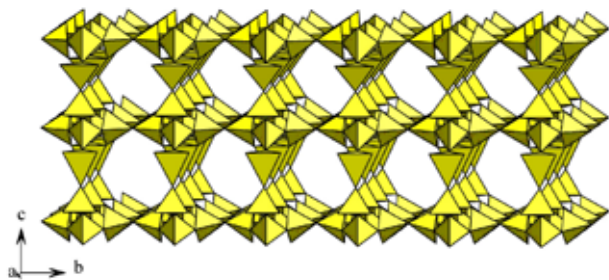
Бесцветный гюнтерблассит (до 0.5 мм) с коричневым лилейитом. Фото Ф. Бетца.

Colourless gunterblassite (up to 0.5 mm) with brown lilejite. Photo by F. Berts.

ние пневматолитовые и гидротермальные парагенезисы демонстрирует огромное минеральное разнообразие, в них уже были открыты новые минералы. Даже в хорошо изученных амфиболах, пироксенах, слюдах, мелилитах и содалитах, кристаллизовавшихся в неравновесных условиях при низкой активности H_2O , можно ожидать проявлений структурных особенностей: разупорядочения или упорядочения катионов, необычного изоморфизма, понижения симметрии и т. д. Но до сих пор нет их детального исследования.

земля Рейнланд-Пфальц, Германия). Этот минерал с бесцветными, водяно-прозрачными, иногда бледно-жёлтыми или коричневатыми кристаллами обнаружен в поздней ассоциации: нефелин, лейцит, авгит, флогопит, акерманит, магнетит, перовскит, Ва минералы группы лампрофиллита, гётценит, фторapatит. После них кристаллизовались шабазит-К, шабазит-Са, филлипсит-Са и кальцит. Кристаллы всех этих минералов нарастают на стенки миароловых полостей в щелочном базальте.

Поначалу задача казалась простой: выполнить рентгеноструктурный анализ на монокристалле минерала, который, как ожидалось, родственен родезиту со структурой, известной уже 20 лет. Химические отличия сводились, главным образом, к содержанию существенных количеств Fe. Это задание было поручено тогда ещё студенту-дипломнику С. Аксёнову, который проходил практику в Институте кристаллографии РАН. Но бесцветные уплощённые кристаллы «родезитоподобного» минерала, мутноватые и трещиноватые, не внушали оптимизма в отношении качества дифракционного эксперимента. Да и плохая разрешённость полос ИК-спектра говорила о сильной разупорядоченности катионов. Не исключались различные эпитаксические или синтаксические срастания с нефелином и минералами группы лампрофиллита. Когда мы приступили к расшифровке структуры минерала, оправдались самые худшие опасения. В хаосе пиков электронной плотности трудно было разглядеть структурный мотив. Но ясно было одно – ожидаемого родезитового слоя из тетраэдров Si в минерале нет. Значит, он имеет другую структуру. Но какую? Какую?

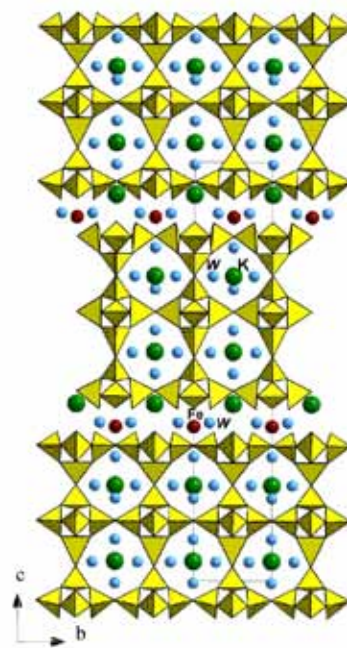


3-слойный пакет из кремнекислородных тетраэдров в структуре гунтерблассита.

3-layered pack of silicon-oxygen tetrahedra in gunterblassite structure.

во же было наше удивление и восхищение, когда взору предстала фантастическая картина толстого пакета кремнекислородных тетраэдров. В отличие от слюд, в тетраэдрическом слое содержатся 8- и 4-членные тетраэдрические кольца. Слои не плоские, а сильно гофрированные, составленный из них пакет очень объёмный и содержит цеолитные каналы в двух взаимно перпендикулярных направлениях – вдоль [010] с эффективными размерами сечений 3.1×3.8 и 3.8×4.8 Å и вдоль [100] с размерами 4.0×4.3 и 4.3×4.4 Å.

Пакеты объединяются изолированными 7-вершинниками Fe, между которыми разместились крупные 10-вершинники с атомами K. Вокруг них в каналах пакета – все 7 молекул H₂O. В минерале были и примеси: к K добавился Ca и Ba, к Fe – Ca, Mg и Na, к кремнию – Al. Формула минерала выглядела так: $[K_{1.2}Ca_{0.5}Ba_{0.3}][Fe_{0.5}Ca_{0.2}Mg_{0.15}Na_{0.15}](Si_{10.35}Al_{2.65})O_{25}(OH)_4 \cdot 7H_2O$. Но в том и заключает-



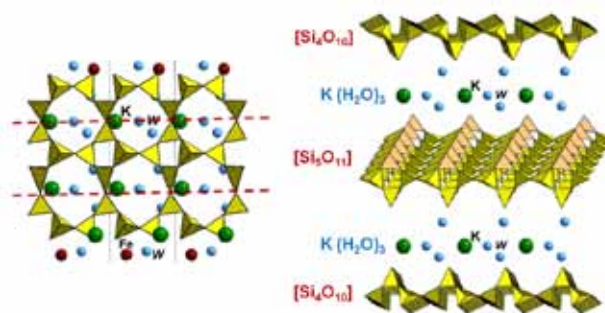
Структура гунтерблассита вдоль [100]. Коричневые – Fe, зелёные – K, голубые – H₂O.

Gunterblassite structure along [100]. Brown – Fe, green – K, blue – H₂O.

ся одна из задач рентгеноструктурного анализа – каждому элементу найти своё место и дать кристаллохимическую формулу минерала.

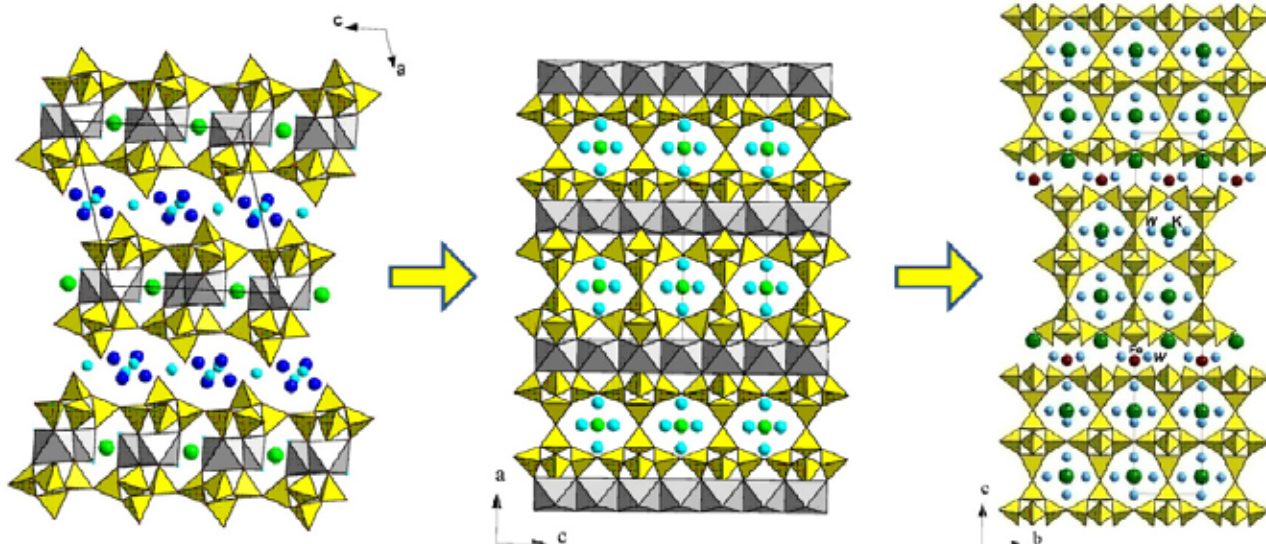
Самая интригующая часть структуры – пакет из тетраэдров Si. Оказалось, что он состоит из 3 кремнекислородных слоёв, объединённых вершинами Si-тетраэдров. Крайние слои с формулой $[Si_4O_{10}]$ отличаются от среднего $[Si_5O_{11}]$, в котором присутствует дополнительный тетраэдр $[SiO_4]$.

Крайние слои были известны. Они встречались либо самостоятельно – в маунтините и родственном ему шлыквите и криптофиллите или в спаренном виде $[Si_8O_{19}]$ в родезите, макдональдите, дельхайелите, монтереджианите-(Y), сейдите-(Ce) и фивегите. Стало понятным, что новый минерал – родственник маунтинита $KNa_2Ca_2[Si_8O_{19}(OH)] \cdot 5H_2O$ и родезита $KCa_2[Si_8O_{18}(OH)] \cdot 6H_2O$. Он законный член их семейства, а точнее – крайний член «полисоматической серии родезита».



Строение 3-слойного пакета.

Structure of 3-layered pack.



Полисоматическая серия маунтинит – родезит – гюнтерблассит.
Polysomatic series of mountainite – rhodesite – gunterblassite.

Гюнтерблассит был первым, за ним последовали умбрианит из высокощелочных мелилитолитов палеовулкана Пиан ди Челле, Умбрия, Италия (данные о минерале пока не опубликованы) и хиллесмайнит из щелочных базальтов Грауляя, Айфель, Германия. Гюнтерблассит возглавляет

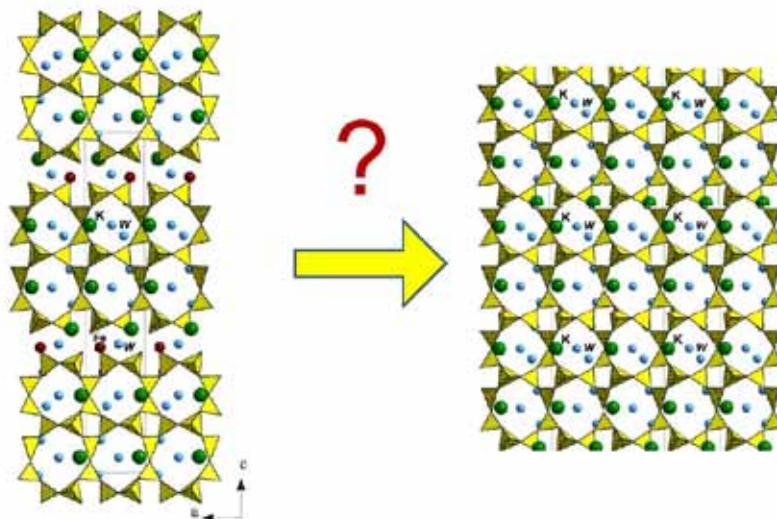
группу, все члены которой принадлежат к одному генетическому типу. При этом гюнтерблассит и хиллесхаймит являются продуктами изменения минералов типа умбрианита с преобладанием Fe и Mg в октаэдрических позициях между 3-слойными пакетами кремнекислородных тетраэдров.

Сравнительная характеристика родственных минералов на основе одинарных, двоянных и строенных кремнекислородных слоёв.

Comparative characteristics of familiar minerals on basis of single, twinned and triple silicon-oxygen layers.

Минерал	Формула	Параметры ячейки				Пр. гр.
		<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β , °	
Маунтинит [3]	$\text{KNa}_2\text{Ca}_2[\text{Si}_8\text{O}_{19}(\text{OH})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	6.58	13.70	13.75	105.75	<i>P2/c</i>
Сейдит-(Ce) [9]	$\text{Na}_4(\text{Ce}, \text{Sr})_2[\text{Ti}(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{18}]](\text{O}, \text{OH}, \text{F})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	7.23	14.53	21.64	94.6	<i>C2/c</i>
Родезит [4]	$\text{KCa}_2[\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{OH})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6.56	7.05	23.42		<i>Pmcm</i>
Макдональдзит [8]	$\text{BaCa}_4[\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{OH})]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	13.11	14.08	23.56		<i>Cmcm</i>
Гидродельхайелит [5]	$\text{KCa}_2[\text{AlSi}_7\text{O}_{17}(\text{OH})_2]\text{F}_2\text{Cl}$	6.65	7.07	23.85		<i>Pn2_1m</i>
Монтереджионит-(Y) [10]	$\text{KNa}_2\text{Y}[\text{Si}_8\text{O}_{19}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	9.51	9.62	23.96	93.85	<i>P2_1/n</i>
Фивегит [7]	$\text{K}_4\text{Ca}_2[\text{AlSi}_7\text{O}_{17}(\text{O}_{2-x}\text{OH}_x)] [(\text{H}_2\text{O})_{2-x}\text{OH}_x]\text{Cl}$	6.54	7.04	24.35		<i>Pm21n</i>
Дельхайелит [5]	$\text{K}_4\text{Na}_2\text{Ca}_2[\text{AlSi}_7\text{O}_{19}]\text{F}_2\text{Cl}$	6.58	7.06	24.58		<i>Pmnn</i>
Шлыковит [6]	$\text{KCa}[\text{Si}_4\text{O}_9(\text{OH})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6.49	7.00	26.71	94.60	<i>P2_1/c</i>
Криптофиллит [6]	$\text{K}_2\text{Ca}[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	6.49	6.99	32.09	94.68	<i>P2_1/n</i>
Гюнтерблассит [1,2]	$(\text{K}, \text{Ca}, \text{Ba})_2(\text{Fe}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}) [(\text{Si}, \text{Al})_{13}\text{O}_{25}(\text{OH})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6.54	6.98	37.26		<i>Pnm2_1</i>
Умбрианит [?]	$\text{K}_{6,9}\text{Ca}_2(\text{Na}_{0,75}\text{Ca}_{0,25})_2 [(\text{Si}, \text{Al})_{13}\text{O}_{25}] \cdot \text{F}_2\text{Cl}_2$	6.57	7.06	38.42		<i>Pmnn</i>
Хиллесхаймит [11]	$(\text{K}, \text{Ca}, \text{Ba})_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ca})_2 [(\text{Si}, \text{Al})_{13}\text{O}_{23}(\text{OH})_6](\text{OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	6.53	6.98	37.18		<i>Pmnn</i>

Примечание: параметры элементарных ячеек даны в единой установке по возрастанию *c*-параметра. Пространственные группы даны по оригинальным публикациям.



Переход от гюнтерблассита к гипотетическому алюмосиликату.
Transition from gunterblassite to hypothetical aluminosilicate.

Несмотря на различия химического состава и симметрии минералов (табл.), параметры a и b ячеек близки или кратны, что обусловлено одинаковой топологией слоёв. Третий параметр меняется в зависимости от толщины одинарного, удвоенного или утроенного тетраэдрического слоя и состава межпакетного промежутка – от минимального в маунтините (13.75 Å) до максимального в гюнтерблассите (37.26 Å) и умбрианите (38.42 Å).

Гюнтерблассит завершает ряд от 1-слойных силикатов семейства маунтинита через 2-слойные силикаты и алюмосиликаты серии родезита к 3-слойному алюмосиликату гюнтербласситу. Можно прогнозировать, что при наращивании кремнекислородных слоев сформируется 3-мерный каркас, подобный известным у фельдшпатоидов, скаполитов и цеолитов. Гюнтерблассит будет недостающим звеном специфического полисоматического ряда, связывающим слоистые силикаты и алюмосиликаты с каркасными. Остается найти этот алюмосиликат в природе или вырастить в лаборатории.

Новый минерал с ромбической симметрией (пространственная группа $R\bar{3}m2_1$) обнаружил не только новый структурный тип, но и 3-слойный тетраэдрический пакет $[Si_{13}O_{29}]^{6-}$. Как это нередко бывает, минералоги отказались верить результатам структурного анализа, надеясь увидеть родезитовый слой. Они проверяли данные, что было не просто из-за ограниченности вещества. Прошло полгода, пока созрело решение отправить минерал на рассмотрение КНМНKM MMA. И вот победа! Новый минерал с названием гюнтерблассит утвержден Комиссией 2 июня 2011 г. под номером IMA № 2011-032. Он назван в честь Гюнтера Бласса – немецкого минералога-любителя, специалиста в рентгеноспектральном и рентгенодифракционном методах, выполнившего мно-

жество анализов минералов, преимущественно из региона Айфеля, соавтора Н.В. Чуканова в открытии паттерсонита, алланпрингита, шеферита, лукранита, хехтсбергита, ферриалланита-(La), перрьерита-(La) и виндхукита. Вначале предполагалось дать минералу имя блассит. Но оно созвучно минералу блосситу, и немецкие коллеги настояли на присоединении имени. Получилось длинновато, но немцам – не привыкать. К тому же это их палеовулкан, минерал и соотечественник. А что же Гюнтер Бласс? Наверное, минерал ему



Г. Бласс. G. Blass.



Эффузивные породы палеовулкана Айфель. Effusive rocks of Eiffel palaeovolcano.

понравился, ведь без согласия использовать имя было бы невозможно. По затронутой теме читайте статьи [1-11].

1. Пеков И.В., Зубкова Н.В., Филлинчук Я.Е. и др. Шлыковит $KCa[Si_4O_9(OH)] \cdot 3H_2O$ и криптофиллит $K_2Ca[Si_4O_{10}] \cdot 5H_2O$ – новые минералы из Хибинского щелочного массива, Кольский п-ов, Россия // Зап. РМО. 2010. № 1. С. 37-50.

2. Пеков И.В., Зубкова Н.В., Чуканов Н.В. Фивегит $K_4Ca_2[AlSi_7O_{17}(O_{2-x}OH_x)][(H_2O)_{2-x}OH_x]Cl$ – новый минерал из Хибинского щелочного массива, Кольский п-ов, Россия // Зап. РМО. 2010. № 2. С. 47-62.

3. Пеков И.В., Зубкова Н.В., Чуканов Н.В. и др. Кристаллохимия дельхайелита и гидродельхайелита // Докл. РАН. 2009. Т. 428. № 4. С. 519-525.

4. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В. Кристаллическая структура гюнтерблассита – нового минерала с микропористым гетерополиэдрическим каркасом на основе трехслойного пакета $[Si_{13}O_{29}]$ // Докл. АН. 2012. Т. 442. № 6. С. 766-770.

5. Чуканов Н.В., Зубкова Н.В., Пеков И.В. и др. Хиллесмайнит $(Ca,Ba)_2(Mg,Fe,Ca)_2[(Si,Al)_{13}O_{23}(OH)_6](OH) \cdot 8H_2O$ – новый филлосиликат группы гюнтерблассита // Зап. РМО. 2013. В печати.

6. Чуканов Н.В., Расцветаева Р.К., Аксенов С.М. и др. Гюнтерблассит $(K,Ca)_{3-x}Fe[(Si,Al)_{13}O_{25}(OH,O)_4] \cdot 7H_2O$ – новый минерал, первый филлосиликат с тройным тетраэдрическим слоем // Зап. РМО. 2012. № 1. С. 71-79.

7. Cannillo E., Rossi G., Ungaretti L. The crystal structure of macdonaldite // Atti della Accad. Naz. Lincei. 1968. V 45. P 399-414.

8. Chose S., Gupta S., Campana C.F. Symmetry and crystal structure of monteregianite, $Na_4K_2Y_2Si_{16}O_{38} \cdot 10H_2O$, a double-sheet silicate with zeolite properties // Amer. Miner. 1987. V 72. P 365-374.

9. Ferraris G., Belluso E., Gula A. et al. The crystal structure of seidite-(Ce), $Na_4(Ce,Sr)_2Ti(OH)_2Si_8O_{18}(O,OH,F)_4 \cdot 5H_2O$, a modular microporous titanosilicate of the rhodesite group // Canad. Miner. 2003. V 41. P 1183-1192.

10. Hesse K.-F., Liebau F., Merlino S. Crystal structure of rhodesite, $HK_{1-x}Na_{x+2y}Ca_{2-y}\{1B,3,2^2_{\infty}\}[Si_8O_{19}] \cdot (6-z)H_2O$, from three localities and its relation to other silicates with dreier double layers // Zeit. Krist. 1992. V 199. P 25-48.

11. Zubkova N.V., Pekov I.V., Pushcharovsky D.Yu. et al. The crystal structure and refined formula of mountainite, $KNa_2Ca_2[Si_8O_{19}(OH)] \cdot 6H_2O$ // Zeit. Krist. 2009. V 224. P 389-396.

Расцветаева Р.К., д.г.-м.н., Москва