

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

На правах рукописи



Ямнова Наталия Аркадьевна

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ, КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИС И ТРАНСФОРМАЦИИ
НОВЫХ МИНЕРАЛОВ И СИНТЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования Московском Государственном Университете имени М.В. Ломоносова (геологический факультет, кафедра кристаллографии и кристаллохимии)

Официальные оппоненты

Филатов Станислав Константинович
доктор геолого-минералогических наук,
профессор,
Санкт-Петербургский Государственный
университет, Институт наук о Земле,
кафедра кристаллографии,
профессор

Кузьмичева Галина Михайловна
доктор химических наук,
профессор,
Физико-технологический институт федерального
государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «МИРЭА —
Российский технологический университет»,
кафедра физики и химии материалов имени
Догадкина Б.А.,
профессор

Мохов Андрей Владимирович
доктор геолого-минералогических наук,
Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии РАН,
лаборатория кристаллохимии минералов имени
академика Н.В. Белова,
заведующий лабораторией

Защита диссертации состоится «13» сентября 2019 года в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета МГУ.04.02 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д.1, ГЗ МГУ, Геологический факультет, аудитория 415.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале Отдела диссертаций Фундаментальной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский проспект, д. 27) и на сайте <https://istina.msu.ru/dissertations/208517426/>

Автореферат разослан «01» июля 2019 г.

E-mail: msu.04.02@mail.ru

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук

Белоконева Е.Л.



Актуальность темы исследования

Одними из важных современных направлений развития минералогии и кристаллографии являются поиск и детальное исследование новых природных соединений, которые могут служить прототипами перспективных материалов, обладающих технологически важными свойствами. Носителями сорбционных, ионообменных, каталитических свойств являются силикаты щелочных и переходных элементов, нелинейно-оптических – бораты и карбонаты щелочноземельных и редкоземельных элементов, ионопроводящих и магнитных – фосфаты переходных металлов. Среди этих минералов наиболее востребованными являются цеолитоподобные мезо- и микропористые силикаты, активные исследования которых были начаты более полувека назад и с успехом продолжаются до настоящего времени. Для таких силикатов характерны гетерополиэдрические комплексы из Si-тетраэдров и *M*-октаэдров, где *M* – переходный элемент (Ti, Zr, Nb, Sn, Fe, Mn и др.), которые формируют каркасные и псевдокаркасные структуры. Такие минералы характеризуются широким разнообразием структурных типов, а их синтетические аналоги и родственные соединения находят применение для очистки вод от радиоактивных и токсичных элементов, для создания минерально-органических композитов, регенерируемых сорбентов и многих других новых функциональных материалов.

Детальный кристаллохимический анализ минералов и их синтетических аналогов является актуальной задачей дисциплины, объединяющей геологические, химические и физические области знаний – структурной минералогии, фундаментальной проблемой которой остается выявление взаимосвязей состав-структура-свойства-генезис. Полученные с использованием метода рентгеноструктурного анализа новые данные по строению и составу минералов, распределению катионов и анионов в их структурах, возможным механизмам трансформаций в группах родственных соединений расширяют представления о формах концентрации и способах миграции химических элементов в природных системах, а также позволяют прогнозировать образование новых соединений.

Цель и конкретные задачи исследования

Основной целью диссертационной работы являлось установление закономерных связей между химическим составом, кристаллохимическими характеристиками, свойствами и условиями образования природных и синтетических силикатов, боратов, карбонатоборатов, карбонатов, сложных оксидов и оксофосфатов щелочных, щелочноземельных и переходных элементов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Получение новых структурных данных методом рентгеноструктурного анализа и детальная кристаллохимическая характеристика изучаемых минералов и синтетических соединений.

2. Проведение сравнительного кристаллохимического и топологического анализа исследованных кристаллов с близкими структурно-химическими характеристиками, в том числе:
 - а) выявление особенностей строения, указывающих на наличие определенных полезных свойств;
 - б) выделение в структурах фрагментов с наиболее прочными связями – устойчивых для родственных соединений;
 - в) изучение особенностей катионного распределения и механизмов структурных трансформаций.
3. Систематизация данных по новым структурным типам минералов и синтетических соединений, определение их положения в уже существующих классификационных схемах и разработка новых классификационных критериев.

Объекты, предметы и методы исследования, личный вклад автора

Объектами исследования явились природные силикаты, карбонаты, бораты и сложные оксиды, образовавшиеся в геологических объектах различных генетических типов. Изучались образцы из следующих объектов.

1. Щелочные породы: агпаитовые и ультраагпаитовые пегматиты и гидротермалиты Ловозерского и Хибинского массивов, карбонатиты комплекса Вуориярви (Карело-Кольский регион России), агпаитовые пегматиты массивов Илимаусак (ЮЗ Гренландия) и Сент-Илер (Квебек, Канада), щелочные метасоматиты Мариупольского массива (Приазовье, Украина).
2. Метаморфические и метасоматические породы: марганцевое месторождение Ир-Ними (Тайканский хребет, Дальний Восток России), скарнированные карбонатные ксенолиты в кислых вулканитах Верхнечегемской кальдеры (Лакарги, Сев. Кавказ), рудные метаморфиты месторождения Комбат (Намибия), бороносные магнезиальные скарны Титовского месторождения (хр. Черского, Полярная Якутия).
3. Производные гранитоидов: гранитные пегматиты Вороньих тундр (Кольский полуостров), и Шахдаринского хребта (ЮЗ Памир, Таджикистан), цвиттеры Мариинского месторождения (Уральские Изумрудные копи, Ср. Урал).
4. Вулканогенно-осадочные породы: борные месторождения Побрджски Поток и Писканя (Сербия).

Исследованные синтетические кристаллы получены в гидротермальных условиях: бораты и карбонато-бораты в хлоридно-карбонатных растворах; оксофосфаты висмута и переходных элементов – в боро-фосфато-карбонатных растворах. Танталаты получены методом раствор-расплавной кристаллизации в поликомпонентных системах с оксидами тантала и редкоземельных элементов.

Образцы минералов и синтетических соединений предоставлены соавторами для проведения совместных работ, выполненных с применением комплекса различных методов. Предметом исследования являлись кристаллические структуры изучаемых объектов и связанные с ними физические характеристики.

1. Рентгеноструктурные исследования проводились на монокристаллах (с использованием автодифрактометров P $\bar{1}$ Syntex, Enraf-Nonius, Rigaku RASA-II S, XCalibur S CCD, Bruker SMART CCD, XCalibur Oxford Diffraction CCD) и порошковых образцах (по методу Ритвельда на дифрактометрах STOE STADI P, STOE STADI MP, АДП-2). При расчетах использовались комплексы программ E-XTL Syntex, AREN, SHELX97, Jana2006, Wyrlet 3.3.

2. Химический состав определялся электронно-зондовым методом на сканирующих электронных микроскопах JSM-5300, JCHA-733, CamScan 4DV, оснащенных энергодисперсионными спектрометрами Link ISIS и INCA Oxford, и на рентгеновских микроанализаторах Cameca SX-50 и Cameca MS-46 с волноводисперсионными спектрометрами.

3. Инфракрасные спектры получены на спектрофотометре Specord 75 IR и фурье-спектрометре ФСП 1201.

В диссертационной работе обобщен материал многолетних исследований автора, связанных с рентгеноструктурным анализом и кристаллохимией природных и синтетических соединений. Автором обоснована проблема, поставлены цель и определены задачи работы. Автор принимала участие на всех этапах исследований: предварительной отборки кристаллов, сбора и обработки экспериментальных данных, проведения расчетов, сравнительного кристаллохимического анализа полученных результатов, подготовки научных публикаций; автор неоднократно выступала с научными докладами по материалам диссертации.

Научная новизна

Определены кристаллические структуры и проведен детальный кристаллохимический анализ 32 природных и 19 синтетических соединений, относящихся к классам силикатов, боратов, карбонатоборатов, карбонатов, сложных оксидов и оксофосфатов.

1. Впервые полученные результаты структурных определений 21 представителя природных **силикатов** позволили комплексно охарактеризовать 10 новых минеральных видов: **мегациклит, интерсилит, страховит, бельковит, литвинскит, капустинит, карупмёллерит-Са, гьердингенит-Са, гьердингенит-На, кальциооливин**. Структуры последних четырех минералов определены впервые на порошковых образцах методом Ритвельда. На природных монокристаллах впервые определены структуры **грумантита, реводита, перротита, тайканита, ларнита, джаффеита**, потенциально нового члена группы ловозерита. Уточнение структуры **магнезиоастрофиллита (лобановита)**

позволило существенно дополнить предложенную ранее модель и получить новые данные о заселенности октаэдрических позиций, в частности, впервые зафиксировать вхождение в одну из них натрия. Уточнение структур **астрофиллита, ловозерита, тисиналита** скорректировало их симметрию и химические формулы. Установлено **10 новых структурных типов**, представителями которых являются минералы страховит, тайканит, перротит, магнезиоастрофиллит, литвинскит, капустинит, грумантик, ревидит, интерсилит и мегациклит. В последних четырех минералах установлены ранее неизвестные типы кремнекислородных радикалов, среди которых особое место занимает уникальный кольцевой радикал из 18 Si-тетраэдров в структуре мегациклита. Впервые изучены кристаллохимические аспекты кристаллогенезиса и структурных трансформаций в группах чисто щелочных силикатов, астрофиллита, ловозерита, лабунцовита и «цементных» Са-силикатов. На основе теории плотнейших упаковок и модулярного подхода впервые охарактеризованы механизмы переходов для разных полиморфных модификаций Ca_2SiO_4 и проведено теоретическое моделирование структур гипотетических фаз данного ряда.

2. Изучены структуры 12 природных и синтетических **боратов и карбонатоборатов**. Впервые определены структуры трех новых минералов класса боратов: **гидроксилборита, ярандолита и студеницита**. Новые структурные типы и новые типы борокислородных радикалов установлены для ярандолита, студеницита, двух синтезированных гидротермальным методом пентаборатов ($\text{Li}_3[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]\text{-II}$, $\text{CaLi}_4[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]_2$) и карбонатобората $\text{Ca}_6\text{Na}_{(2-x)}\text{Li}_5[\text{B}^t_{12}\text{B}^A_{10}\text{O}_{36}(\text{O},\text{OH})_6]\text{CO}_3 \cdot (\text{OH})(\text{OH})_{(1-x)} \cdot x\text{H}_2\text{O}, (x \sim 0.4)$ – представителя редкой группы сложнослоистых мегаборатов. Впервые определены структуры двух новых пентаборатов ($\text{Ca}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot [\text{B}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$) и определено их место в витчитовой политипной серии. Впервые с использованием модулярного подхода проведен сравнительный кристаллохимический анализ политипов витчитоподобных боратов и теоретическое моделирование наиболее вероятной базовой модели для них. Выполненное с локализацией атомов водорода уточнение структур трех синтетических боратов: аналога гексагидроборита $\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, диморфа фабианита $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})]$ и Са-аналога стронциоборита $\text{Ca}(\text{B}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_4)$ – скорректировало форму вхождения водорода в структуры и роль Н-связей. При тестировании кристаллов $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})]$ впервые для кальциевых боратов зарегистрировано превышение сигнала генерации второй оптической гармоники (ГВГ) по отношению к кварцевому эталону ($I_{2\omega}/I_{2\omega,\text{SiO}_2}=26$). Определена структура (впервые с локализацией атомов водорода) нового карбонатобората кальция и натрия $\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Na}_x\text{Ca}_{0.5-x})[\text{B}^t_3\text{B}^A_2\text{O}_8(\text{OH})(\text{O}_{1-x}\text{OH}_x)](\text{CO}_3)$ ($x \sim 0.4$), установлена его изоструктурность с синтетическим Sr,Na-

карбонатоборатом и родство с хейдорнитом, тузлаитом и синтетическим Na,Ва-декаборатом.

3. Впервые выполнены определения структур природных **карбонатов: тулюокита, минеевита** (новые минералы) и **рувиллита**. На порошковых материалах методом Ритвельда уточнены структуры двух модификаций **анкилита** с разной симметрией.

4. Впервые определены структуры ряда **сложных оксидов**. Для нового минерала **мариинскита**, хромового аналога хризоберилла установлен композитоподобный характер структуры и выявлены особенности катионного распределения в ней. Решена структура нового минерала **корагоита**, определено его место в ряду сложных оксидов со структурами, производными от структурного типа $\alpha\text{-PbO}_2$. Уточнение структуры природного танталата кальция и натрия, описанного ранее как новый минерал «унгурсайт», позволило установить его идентичность с **кальциотантитом**. Впервые определены структуры синтезированных раствор-расплавным методом пяти танталатов редкоземельных элементов, танталата молибдена и ниобата кальция. Для четырех соединений (NdTaO_4 , $\text{Nd}_{0.33}\text{TaO}_3$, $\text{Nd}_{1.67}(\text{TaO}_3)_5$, $\text{Sm}_3\text{Ta}_{17}\text{O}_{47}$) установлены новые структурные типы, а для $(\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05})\text{Nb}_{1.99}\text{O}_6$, $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$ и $\text{MoTa}_{12}\text{O}_{33}$ – структурное родство соответственно с ферсмитом, $\text{CeTa}_7\text{O}_{19}$ и $\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$.

5. Впервые определены структуры трех новых **оксофосфатов висмута**, кристаллы которых получены методом гидротермального синтеза одновременно, в одном опыте. Новый тип слоя из анион-центрированных комплексов установлен в структуре $[\text{O}_2\text{Bi}_3]\text{O}(\text{PO}_4)$. Выявлена изоструктурность оксофосфата $[\text{O}_2\text{NiBi}_2](\text{OH})(\text{PO}_4)$ с природным Cu,Вi-ванадатом намибитом. Установлен новый тип никель-фосфатного гетерополиэдрического слоя в структуре $\text{K}[\text{O}_4\text{Ni}_2\text{Bi}_4](\text{PO}_4)_3$. Для Ni-содержащих фаз выполнены теоретические расчеты параметров магнитного обменного взаимодействия, указывающие на их потенциальные магнитные свойства.

Теоретическая и практическая значимость

Полученные новые данные расширяют представления о минералогии и кристаллохимии большой группы соединений щелочных, щелочноземельных и переходных элементов, относящихся к химическим классам силикатов, боратов, карбонатоборатов, карбонатов, сложных оксидов и оксофосфатов. Обобщения и выводы, сделанные в работе, важны для дальнейшего развития структурной минералогии и кристаллохимии. Проведенный детальный анализ кристаллохимических механизмов структурных трансформаций в группах соединений с близкими структурно-химическими характеристиками важен для изучения корреляций особенностей строения с условиями образования минералов и степенью их устойчивости, а также прогнозирования новых структурных типов. Выявленные структурные особенности для ряда соединений указывают на их

потенциальные полезные свойства. Проявление цеолитных свойств возможно у каркасного силиката грумантита, гетерофиллосиликатов с псевдокаркасными структурами. Нелинейно-оптические свойства ожидаются для некоторых боратов, фторкарбоната рувиллита, ионопроводящие – для редкоземельных танталатов и оксофосфата висмута, магнитные – для оксофосфатов никеля и висмута. Данные по условиям синтеза боратов, оксофосфатов и танталатов представляют интерес для проведения дальнейших экспериментов по моделированию процессов образования минералов и получению материалов с заданными свойствами. Результаты экспериментальных исследований включены в международные минералогические и кристаллографические базы данных (WWW-MINCRYST, ICSD, ICDD) и могут использоваться при идентификации неорганических природных и синтетических соединений в практике работ геолого-минералогического профиля. Материалы диссертационной работы послужили основой для создания авторского курса «Сравнительная кристаллохимия новых минералов с гетерополиэдрическими комплексами», который разработан и читается автором с 2011 года для магистрантов 2-го года обучения кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ.

Защищаемые положения

1. Для чисто натриевых силикатов тесные ассоциации грумантита с уссингитом и макатитом, мегациклита с егоровитом, а также трансформация грумантита в канемит обусловлены присутствием в их структурах общих фрагментов и/или однотипным расположением тетраэдрических и октаэдрических мотивов. Механизм перехода грумантит → канемит связан с разрывом наименее прочных связей Si-O-Si в тетраэдрическом каркасе и вхождением в его полости дополнительных молекул воды. Трансформация мегациклит → егоровит заключается в преобразовании аномально вытянутого кольцевого радикала в цепочечный, что сопровождается выносом калия, части кремния и молекул воды.

2. В моноклинном магнезиоастрофиллите (лобановите) образование трехслойного симметричного (НОН)-пакета обусловлено присутствием в структуре устойчивого фрагмента с наиболее прочными связями и одномерной вдоль кратчайшего параметра ($c \sim 5.3 \text{ \AA}$) элементарной ячейки периодичностью: Mg-октаэдрической ленты, экранированной двумя пироксеновыми цепочками (осевого стержня астрофиллитовой цепочки *H*-слоя). Это создает предпосылки для упорядочения мелких и крупных катионов по позициям *O*-слоя, что ограничивает варианты в расположении *H*-слоев из-за необходимости соблюдения принципа соразмерности длин ребер октаэдров *O*-слоя и расстояний между апикальными вершинами *H*-слоев.

3. (а) Для минералов группы ловозерита твердофазные трансформации, связанные с декатионированием и гидратацией, при которых *A*-позиции лишаются Na частично, а *B* – полностью, сопровождаются понижением симметрии

минералов и уменьшением объема их элементарных ячеек при сохранении неизменными катионного состава и конфигурации каркаса $\{M[Si_6(O,OH)_{18}]\}$. Это обуславливает тесное структурное родство протофаз и новообразованных минералов. (б) Для ларнита $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ и кальциооливина $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ – природных низкотемпературных β - и γ -модификаций Ca_2SiO_4 , – механизмы переходов связаны с преобразованием гетерогенных плотноупакованных (*ПУ*) слоев с большой степенью деформации в структуре метастабильного $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ в гомогенные *ПУ*-слои оливиноподобной структуры $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$. Метастабильность $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ подтверждается результатами структурного моделирования возможных гипотетических фаз Ca_2SiO_4 , а также отсутствием несдвоенных кристаллов как у ларнита, так и у его синтетического аналога.

4. Особенность строения исследованных новых витчитоподобных Са-пентаборатов, как и остальных членов политипной серии витчита, – изолированные друг от друга трехслойные пакеты, объединение которых исключительно через систему водородных связей создает предпосылки для их сдвига друг относительно друга и образования политипов. Наиболее вероятной, по результатам энергетической оценки, базовой моделью в этой серии является структура соединения состава $\{M[B_5O_8(OH)]\}_2 \cdot \{H_2O\}_2$ с триклинной «косой» элементарной ячейкой.

5. (а) Образование структуры корагоита $Mn_3(Nb, Mn)_2(Nb, Ta)_3W_2O_{20}$, производной от структурного типа $\alpha\text{-PbO}_2$, связано с частичной заменой октаэдров в каркасе из октаэдрических колонок на тригональные W-центрированные призмы, что вызывает нарушение плотнейшей упаковки в расположении атомов кислорода. (б) Композитоподобный характер структуры мариинскита, в которой сосуществуют две компоненты оливинового типа, определяется присутствием дополнительных октаэдрических и тетраэдрических позиций и вакансиями в основных позициях, что приводит к сильному искажению полиэдров и понижению симметрии от *Pcmt* хризоберилла до $P2_12_12_1$ мариинскита.

Апробация работы

Достоверность представленных в диссертации результатов обоснована согласованностью полученных независимыми методами исследования экспериментальных данных, а также их сопоставимостью с результатами, опубликованными в работах российских и зарубежных авторов. Открытия 16 новых минеральных видов подтверждены решениями Комиссии по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации.

Результаты диссертационной работы были представлены на международных и российских конгрессах, конференциях, совещаниях, симпозиумах и школах: на пяти (10-й, 11-й, 12-й, 14-й, 16-й) Европейских кристаллографических конференциях (Краков 1986, Вена 1988, Москва 1989, Амстердам 1992, Лунд

1995); 15-й Конференции Международной минералогической ассоциации (Пекин 1990); 16-м Международном кристаллографическом конгрессе (Пекин 1993); 29-м и 30-м Международных геологических конгрессах (Киото 1992, Пекин 1996); 1-м симпозиуме «Модулярные аспекты минералов» (Будапешт 1997); шести (3-м, 5-м, 6-м, 7-м, 8-м, 9-м) Международных симпозиумах «Минеральное разнообразие: исследование и сохранение» (София 2005, 2009, 2011, 2013, 2015, 2017); Европейской Минералогической конференции (Франкфурт-на-Майне 2012); Всесоюзном совещании «Дифракционные методы в химии» (Суздаль 1988); 2-м всесоюзном совещании «Теория минералогии» (Сыктывкар, 1990); Международной конференции «Пространственные группы симметрии и их современное развитие (к 100-летию вывода Федоровских групп)» и симпозиуме «Симметрия в современной кристаллографии» (Санкт-Петербург 1991); 8-й Всесоюзной конференции по росту кристаллов (Харьков 1992); 12-м Всесоюзном совещании по рентгенографии минерального сырья (Сочи 1992); 10-м Международном симпозиуме «Проблемы в исследовании водородных связей» (Киев 1992); Всесоюзном совещании по химии координационных и неорганических соединений (Львов 1992); ежегодных научных конференциях «Ломоносовские чтения» (Москва 1995, 2007, 2010); 13-м и 14-м Международном совещании по рентгенографии минералов (Белгород 1995, Санкт-Петербург 1999); 1-й и 3-й Национальных конференциях по кристаллохимии (Черноголовка 1998, 2003); Международного симпозиума по истории минералогии и минералогических музеев, геммологии, кристаллохимии и классификации минералов (Санкт-Петербург 1998, 2000); Международной научной конференции по спектроскопии и кристаллохимии минералов (Екатеринбург 2007); Международной научной школы «Компьютерное моделирование новых материалов» (Москва 2012); Первом Российском кристаллографическом конгрессе (Москва 2016); Всероссийских ежегодных семинарах по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Москва 2016, 2017); Ежегодной школе по физике конденсированного состояния (Гатчина 2017); Минералогическом семинаре с международным участием «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии» (Сыктывкар 2018).

Публикации.

Основные результаты работы изложены в 82 публикациях, включающих 71 статью в рецензируемых российских и международных журналах, 10 статей в сборниках и одну главу в коллективной монографии. Также опубликованы тезисы 51 доклада на международных и российских научных конференциях.

Объём и структура работы.

Работа в 2-х томах состоит из введения, трех глав, заключения и приложения. Общий объем работы составляет 504 страницы, в том числе 111 рисунков, 64 таблицы в основном тексте и 80 таблиц, вынесенных в Приложение. Список цитируемой литературы включает 525 наименований.

Благодарности.

Автор выражает благодарность всем, кто оказывал помощь и поддержку в выполнении исследований: академику РАН Д.Ю. Пущаровскому и чл.-корреспонденту РАН И.В. Пекову, профессору РАН Н.Н. Еремину, д.г.-м.н. Р.К. Расцветаевой, д.ф.-м.н. Н.В. Чуканову, к.г.-м.н. С.М. Аксену, к.г.-м.н. Е.Ю. Боровиковой, д.г.-м.н. Н.В. Зубковой, д.г.-м.н. О.В. Димитровой, профессору Н.И. Леонюку, д.ф.-м.н. Л.И. Леонюк, профессору Ю. Шнайдеру, к.г.-м.н. Ю.К. Кабалову, к.г.-м.н. Е.Р. Гобечия, к.г.-м.н. Д.А. Ксенофонтову, к.г.-м.н. А.П. Кантор, к.г.-м.н. А.С. Волкову, к.г.-м.н. О.А. Гурбановой, д.г.-м.н. А.П. Хомякову, д.г.-м.н. А.В. Волошину, к.г.-м.н. В.В. Калинину, к.г.-м.н. С.В. Малинко, к.г.-м.н. В.В. Рудневу, к.т.н. А.Е. Задову, к.г.-м.н. В.М. Газееву, а также сотрудникам и аспирантам кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ, оказывавшим содействие на разных этапах работы и особенно – профессору Е.Л. Белоконовой за постоянный интерес и ценные рекомендации. Отдельная благодарность – коллегам из лаборатории кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа Китайского университета геологических наук профессорам Ма Зешен, Ши Ничен, Ли Гуау, Е Даньян и Ксен Мин, совместно с которыми были выполнены исследования ряда соединений.

Глубокую признательность и благодарность, как дань уважения памяти, выражаю моему супругу и соавтору многих работ доценту кафедры кристаллографии и кристаллохимии МГУ Ю.К. Егорову-Тисменко.

Проведенные исследования в разные периоды поддерживались грантами РФФИ №№ 93-05-8694, 94-05-17585, 95-05-15699а, 96-05-64344, 97-05-65127, 97-05-65167, 03-05-64054, 10-05-00092а, 12-05-809а, 14-05-31150, 14-03-00480а, 17-03-00886а, грантом в рамках совместного проекта №99-05-39019 РФФИ и NSFC – Национального научного фонда Китая, а также грантами поддержки ведущих научных школ НШ-2883.2012.5 и НШ-1072.2012.5.

Глава 1. Силикаты щелочных, щелочноземельных и переходных элементов

Основные структурные характеристики исследованных силикатов приведены в **таблице 1**.

В структурах **груманти** (Хомяков и др., 1987; Ямнова и др., 1989), **ревдита** (Хомяков и др., 1980; Расцветаева и др., 1992), **интерсилита** (Хомяков и др., 1996; Ямнова и др., 1996) и **мегациклита** (Хомяков и др., 1993; Ямнова и др.,

1992), обнаруженных в Ловозерском и Хибинском щелочных массивов Кольского полуострова, установлены новые мотивы: каркас в грумантице, разнородные типы лент в ревидите, не имеющий аналогов 18-членный кольцевой радикал в мегациклите и новый тип ленточно-слоистого гетерополиэдрического комплекса с инвертированными тетраэдрами в интерсилите.

Основой структуры **грумантита** $\text{Na}[\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**рис.1а**) является «разорванный» каркас с формулой, по классификации (Либау, 1988), $\{\mathbf{uB}, \infty^3\}[\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_2]^{2-}$, образованный закручивающимися вокруг осей 2_1 спиралеобразными цепочками батиситового типа с периодом в 4 тетраэдра. В полостях каркаса формируются сквозные вдоль $[001]$ каналы двух типов: пустые – с четырехугольным и заполненные – с восьмиугольным сечением, в которых расположены атомы Na и молекулы воды. Каркас грумантита имеет близкую топологию с каркасом уссингита $\text{Na}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_8(\text{OH})]$ (**рис.1б**) (Rossi *et al.*, 1974), в ассоциации с которым был обнаружен грумантит.

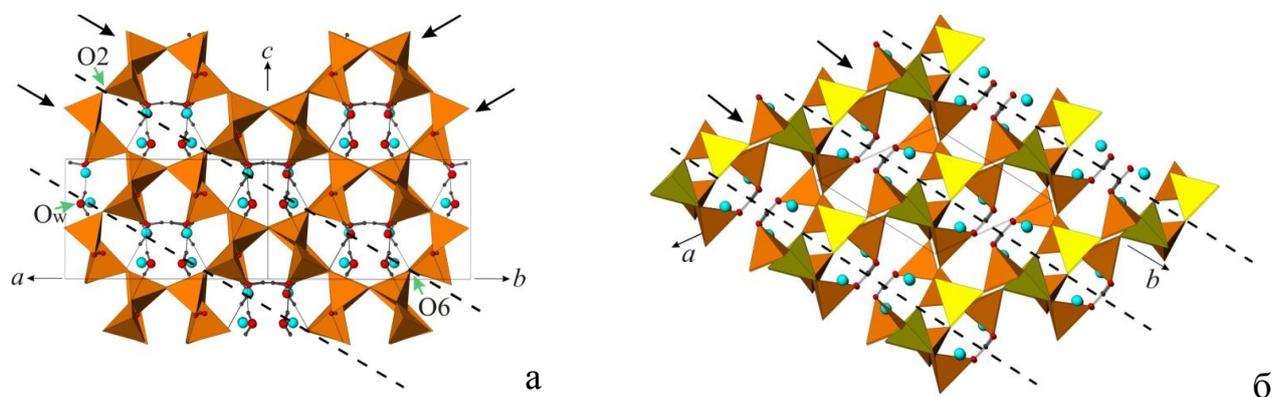


Рис. 1. Тетраэдрические каркасы в структурах грумантита (а) и уссингита (б).

Как отмечено в (Хомяков и др., 1987), после прокаливании грумантита при 600°C и последующей обработки водой образуется продукт, идентичный по дебаеграмме канемиту $\text{Na}[\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Кристаллохимические механизмы перехода грумантита в канемит связаны с разрывом наименее прочных связей Si-O-Si в каркасе (обозначены пунктиром) и вхождением в образовавшиеся полости дополнительных молекул воды. При данной трансформации сохраняется общий структурный фрагмент для обоих минералов – батиситовая цепочка; также остается постоянным отношение Na/Si и формула кремнекислородного радикала.

В структуре **ревидита** $\text{Na}_{16}[\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_5]_2[\text{Si}_8\text{O}_{15}(\text{OH})_6]\cdot(\text{OH})_{10}\cdot 28\text{H}_2\text{O}$ присутствуют два типа вытянутых вдоль $[001]$ и чередующихся в направлении $[100]$ одинарных и сдвоенных тетраэдрических лент, «прошивающих» ажурные слои из Na-полиэдров. Лента первого типа (**рис.2а**) из четверных тетраэдрических колец сопоставима с гофрированными лентами власовита $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$ (Воронков, 1974). Лента второго типа (**рис. 2б**) представляет собой комбинацию двух лент первого типа. Сочетание в структуре ревидита лент описанной конфигурации

(рис.2в) является новым для силикатов и их синтетических аналогов, содержащих разнородные кремнекислородные комплексы.

В структуре мегациклита $\text{Na}_{16}\text{K}_2[\text{Si}_{18}\text{O}_{36}(\text{OH})_{18}] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ (рис.3а) установлен новый тип кольцевого радикала с формулой $[\text{Si}_{18}\text{O}_{36}(\text{OH})_{18}]^{18-}$, образованного восемнадцатью Si-тетраэдрами (рис.3б). В вытянутых вдоль оси *a* и сжатых вдоль

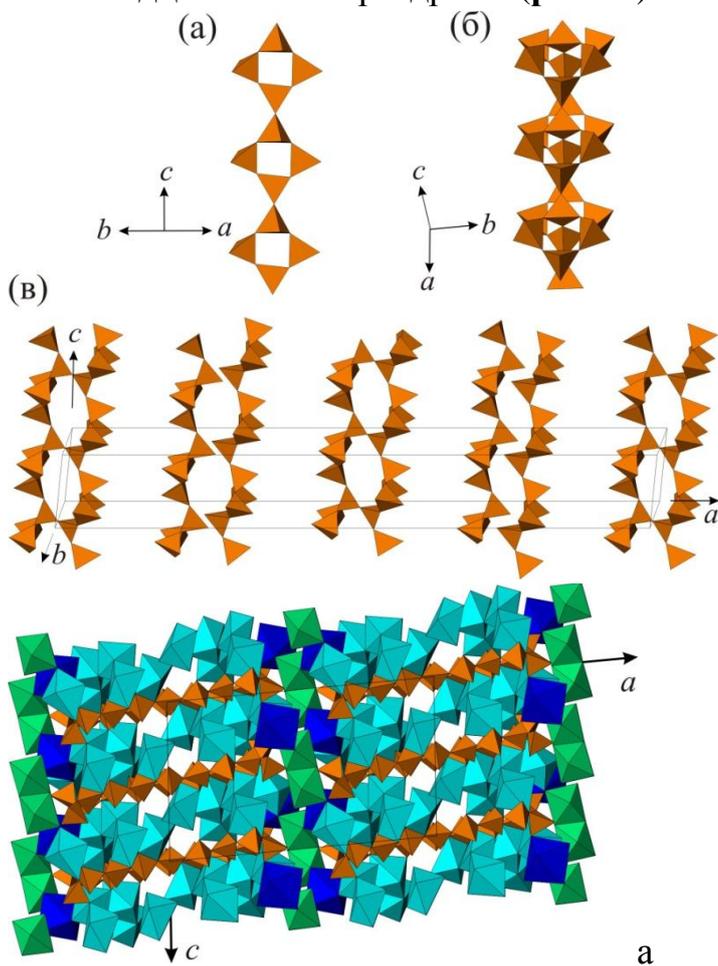
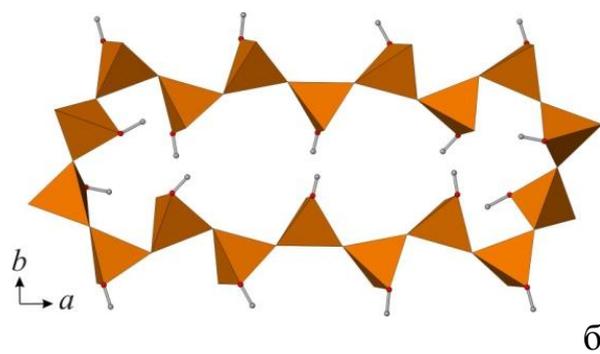


Рис. 3. Мегациклит: (а) взаимное расположение кольцевых Si-радикалов, лент из Na(1-7) полиэдров и их объединение вдоль оси *a* с «прослойкой» из K-октаэдров (синие) и Na8-октаэдров (зеленые); б) кольцевой радикал из 18 Si-тетраэдров.

оси *b* радикалах выделяются две связанные центром инверсии пироксеновые цепочки [100] из семи независимых Si(1-7)-тетраэдров, которые объединяются в кольцо парами Si8- и Si9-тетраэдров, ориентированных перпендикулярно цепочкам. Данный эллиптический радикал с протяженностью $\sim 19\text{\AA}$ обладает рекордным размером и не имеет аналогов среди кольцевых кремнекислородных радикалов. Вдоль оси *c* Si-кольца чередуются с лентами [010] из Na(1-7)-полиэдров (ширина лент в 7 октаэдров соизмерима с большим «диаметром» Si-кольца), объединенными вдоль оси *a* с параллельными ажурными слоями (100) из K- и Na8-октаэдров (рис.4а).

Существование уникального 18-членного кольцевого кремнекислородного радикала было подтверждено в результате решения структуры второй находки мегациклита состава $\text{K}_2\text{Na}_{16}\text{Si}_{18}\text{O}_{34}(\text{OH})_{18}[\text{O}_{0.75}(\text{OH})_{0.25}]_2(\text{H}_2\text{O})_{36}[(\text{H}_2\text{O})_{0.75}(\text{OH})_{0.25}]_2$

Рис.2. Разнородные радикалы в структуре ревидита: (а) одинарная лента $[\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_5]^-$ из четверных колец; (б) двойная лента $[\text{Si}_8\text{O}_{15}(\text{OH})_6]^{4-}$ – комбинация двух лент первого типа, развернутых вокруг поворотной оси 2, проходящей через общую O-вершину Si-тетраэдров соседних лент; (в) чередование вдоль оси *a* одинарных лент на уровнях $\frac{1}{4}$ и $\frac{3}{4}$, двойных – на уровнях 0 и $\frac{1}{2}$.



(Зубкова, Пеков и др., 2007), обнаруженного в Ловозерском щелочном массиве в тесной ассоциации с ревдитом и новым чисто щелочным силикатом егоровитом $\text{Na}_4[\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Пеков и др., 2009; Зубкова и др., 2009). Аномальная вытянутость ($\sim 19\text{\AA}$) 18-членного мегациклитового радикала связана с его особым строением и наличием фрагментов, общих со структурой находящегося с ним в тесной ассоциации егоровита.

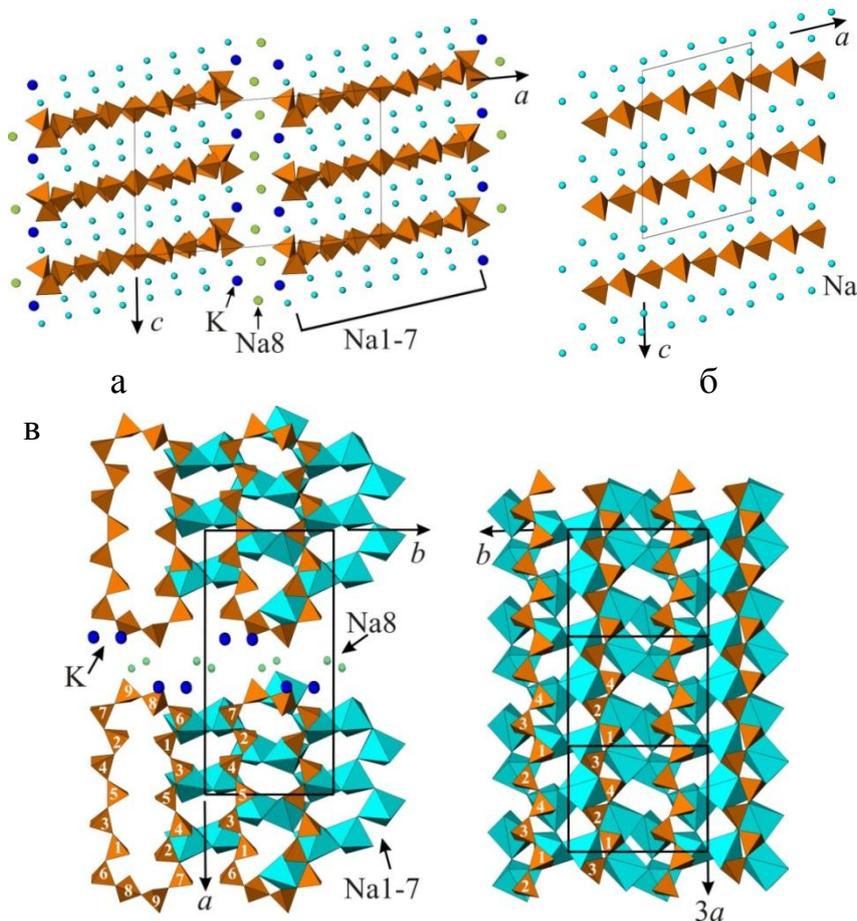
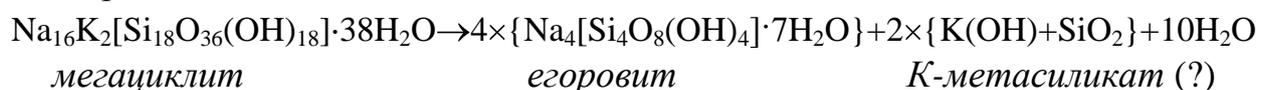


Рис. 4. Взаимное расположение кольцевых и цепочечных Si-радикалов и октаэдрических мотивов: (а) колец и лент в структуре мегациклита; (б) цепочек и слоев в структуре егоровита; (в) соизмеримость расстояний ($\sim 4.3\text{-}4.4\text{\AA}$) между центрами Si-тетраэдров (цифры) в кольцевых радикалах мегациклита (левый рисунок) и Si-тетраэдров соседних пироксеновых цепочек егоровита (правый рисунок).

Однотипное взаимное расположение Si- и Na-мотивов в структурах мегациклита и егоровита, допускает возможные механизмы трансформационных переходов, связанные с преобразованием кольцевого радикала, выносом калия и части кремния. Деформация колец и их разрыв в местах контакта с K- и Na-полиэдрами приведет к объединению соседних по оси *a* кольцевых радикалов и образованию бесконечных пироксеновых цепочек, реализованных в структуре егоровита. Со структурным подобием связана и близость метрических характеристик минералов: при одинаковой симметрии моноклинных ячеек (пр.гр. $P2_1/c$, $c_{егор.} \sim c_{мег.} \sim 14.9\text{\AA}$, $b_{егор.} = 12.4\text{\AA}$, $b_{мег.} = 11.9\text{\AA}$, $a_{мег.} = 24.9\text{\AA} \sim 2.5 \times (a_{егор.} = 9.874\text{\AA})$, что обусловлено присутствием в его структуре калия. Механизм данного перехода можно представить в виде схемы:



Не исключена возможность образования в качестве побочной фазы – природного аналога синтетического К-метасиликата $\text{KSiO}_2(\text{OH})$.

По данным (Krivovichev, 2013), в списке двадцати известных минералов с высокой степенью структурной сложности, для которых $I_{G,total} > 1000$ байт, мегациклит ($I_{G,total} 2950.928$) занимает 6-е место между буаззеритом $\text{Bi}_6(\text{Mg}, \text{Co})_{11}\text{Fe}_{14}(\text{AsO}_4)_{18}\text{O}_{12} \cdot (\text{OH})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{86}$ ($I_{G,total} 3035.201$) и вандендрисшеитом $\text{Pb}_{1.5}((\text{UO}_2)_{10}\text{O}_6(\text{OH})_{11})(\text{H}_2\text{O})_{11}$ ($I_{G,total} 2835.307$).

Новый минерал **интерсилит** $(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.75})\text{Na}_5\text{Mn}^{2+}(\text{Ti}_{0.75}\text{Nb}_{0.25})[\text{Si}_{10}\text{O}_{24}(\text{OH})] \cdot (\text{O}, \text{OH})(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ относится к типу ленточно-слоистых силикатов, построенных на основе модулей – трехслойных пакетов, центральная часть которых – ленты из октаэдров, а периферийные – тетраэдрические сетки. Кремнекислородные слои (100) (**рис.5а**) образованы пятизвенными цепочками [001] $[\text{Si}_5\text{O}_{15}]_{\infty}^{10-}$, в которых каждый пятый Si-тетраэдр имеет полярную ориентацию. Кремнекислородные слои через апикальные вершины Si-тетраэдров объединяются с октаэдрическими лентами (**рис.5б**) в каркас, при этом в структуре образуются трехслойные $(T_{\infty}O_{\infty}T_{\infty})$ -пакеты, торцы которых в проекции на плоскость (001) расположены в шахматном порядке (**рис.5в**).

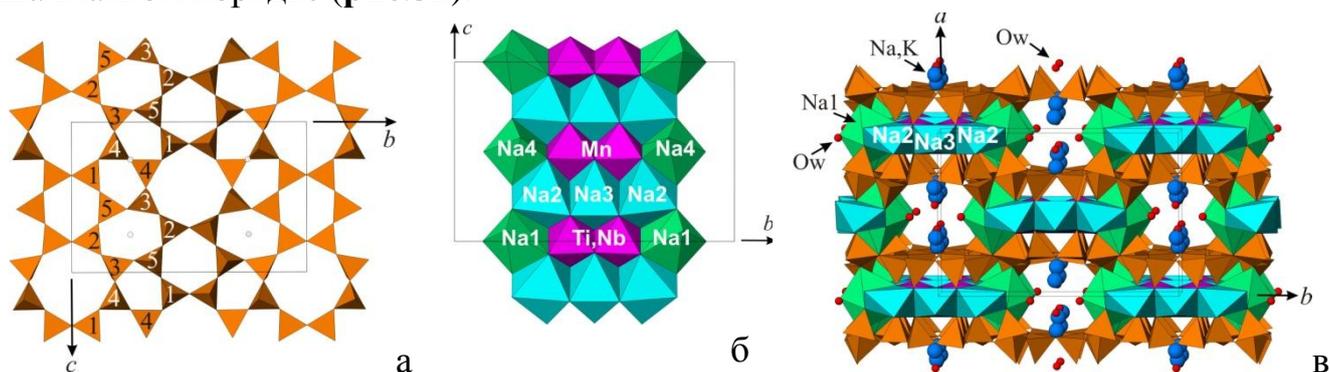


Рис. 5. Структура интерсилита: (а) слой из Si-тетраэдров; (б) ленты из Na-, Mn и Ti, Nb-полиэдров; (в) чередование трехслойных (TOT)-пакетов и сквозных каналов.

В параллельных трехслойным пакетам каналах гетерополиэдрического каркаса расположены крупные (Na, K)-катионы и молекулы H_2O . Отличие интерсилита от минералов палыгорскитовой группы связано с присутствием в пироксеновой цепочке кремнекислородного слоя дополнительного тетраэдра с полярной ориентацией апикальной вершины, что вызывает трансформацию тетраэдрических слоев. Топология палыгорскитового каркаса при этом остается неизменной. Основанное на сравнительном кристаллохимическом анализе (Егоров-Тисменко и др., 1996) предположение об образовании новых структурных типов, отличающихся как конфигурацией тетраэдрических построек, так и многообразием способов заполнения позиций в октаэдрических лентах и каналах структур, подтвердилось открытиями новых представителей семейства палысепиолов: райта $\text{Na}_3\text{Mn}_3\text{Ti}_{0.25}\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot (\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Pluth *et al.*, 1997; Pushcharovsky *et al.*, 1999), Ca-разновидности туперссуатсиаита

$\text{NaCa}(\text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Mn})_5[\text{Si}_8\text{O}_{19}(\text{OH})](\text{OH})_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Расцветаева и др., 2012) и виндхукита $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}_{3-x}(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{OH})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Chukanov *et al.*, 2012).

Впервые изучена структура силиката **перротита** – второй находки минерала в Приазовье (Пеков и др., 1999; Ямнова и др., 1998). По особенностям строения перротит $(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Ba}, \text{K})_2(\text{Mn}, \text{Fe})_8[(\text{Ti}, \text{Nb})_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_4](\text{OH}, \text{F})_4$ представляет новый, производный от бафертисита, структурный тип (**рис.6**), реализованный в исследованных позднее гетерофиллосиликатах цзиньшацзяните, сурхобите и бобшенноните. Доминирующим строительным модулем перротитоподобных структур являются трехслойные $H_{\infty}O_{\infty}H_{\infty}$ -пакеты, центральная часть которых образована плотноупакованными слоями из связанных по общим ребрам M -октаэдров ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Na}$), а две периферийные – сетками из объединенных в диортогруппы Si-тетраэдров и D -октаэдров ($D = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Zr}$). Объединение по общим вершинам соседних пакетов приводит к образованию псевдокаркасных структур с взаимно перпендикулярными каналами двух типов: большие заполнены крупными катионами Ba^+ и K^+ , меньшие – Na^+ и Ca^{2+} . Минералы со структурным типом перротита различаются характером заселения M - и D -катионами позиций октаэдрических слоев трехслойных пакетов, а крупными A -катионами – позиций в каналах межпакетного пространства.

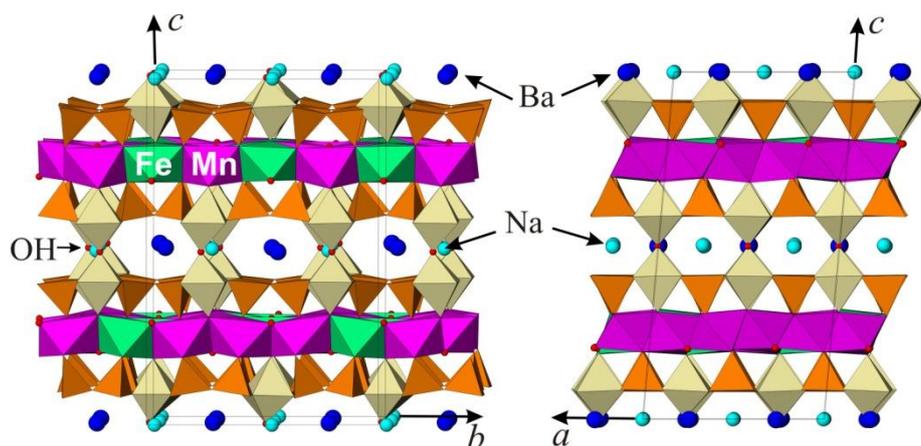


Рис. 6. Структура перротита в проекциях на плоскости (100) (левый рис.) и (010) (правый рис.). Здесь и далее коричневым цветом выделены Si-тетраэдры, оливковым – Ti-полиэдры.

Определены полные модели структур **триклинного астрофиллита** (Ямнова и др., 2000) и **моноклинного магнезиоастрофиллита** (лобановита) (Shi N. *et al.*, 1998), что существенно скорректировало полученные ранее результаты. Структуры обоих минералов построены из одноподобных с перротитом модулей – трехслойных $H_{\infty}O_{\infty}H_{\infty}$ -пакетов, центральная часть которых образована плотноупакованным O -слоем из октаэдров, по периферии которого расположены H -слои (**рис.7 и 8**). В отличие от перротита, H -слои в структурах обоих минералов образованы из чередующихся цепочечных радикалов $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}_{\infty}$ и Ti-октаэдров (полуоктаэдров). В структуре магнезиоастрофиллита впервые зафиксировано вхождение Na в одну из октаэдрических позиций. Кристаллохимический анализ структур обоих минералов, в частности сравнение длин связей катион-анион и анион-анион в O - и H -составляющих HOH -пакетов, впервые показал, что

формирование моноклинной структуры обусловлено доминированием Mg, участвующего в формировании Mg-октаэдрических лент, экранированных двумя пироксеновыми цепочками, – устойчивых фрагментов с периодичностью вдоль кратчайшего параметра $c \sim 5.3 \text{ \AA}$ и наиболее прочными межзатомными связями. Это создает предпосылки для упорядочения мелких и крупных катионов в октаэдрах,

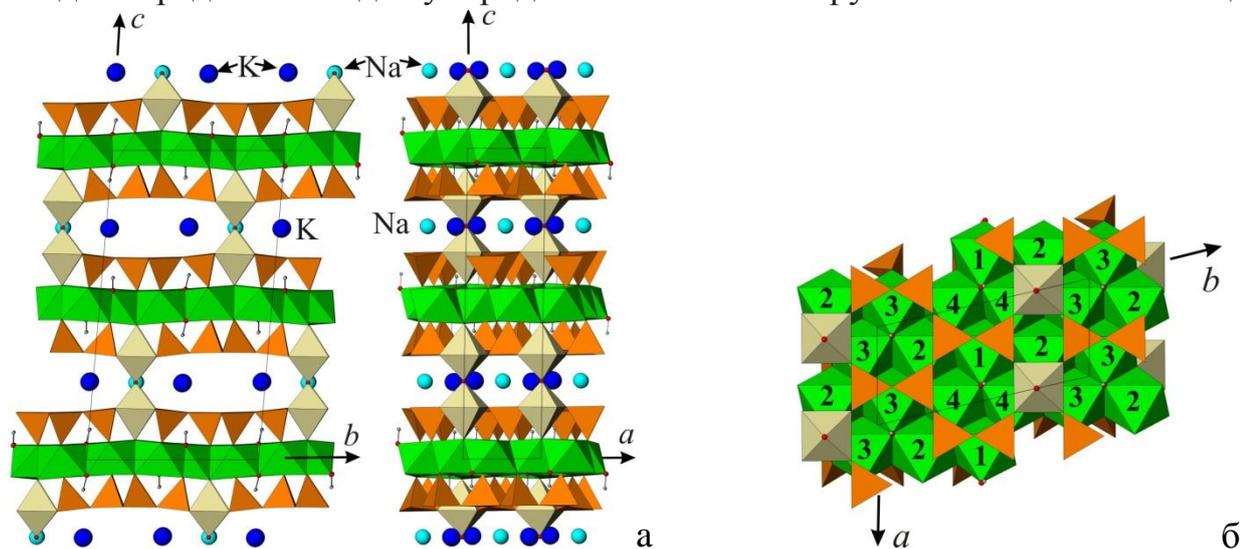


Рис. 7. Структура триклинного астрофиллита в проекциях на плоскости: (а) (100) и (010); (б) (001). Цифры – позиции атомов (преимущественно Fe) *O*-слоя. В каналах каркаса двух типов расположены крупные щелочные катионы К и Na.

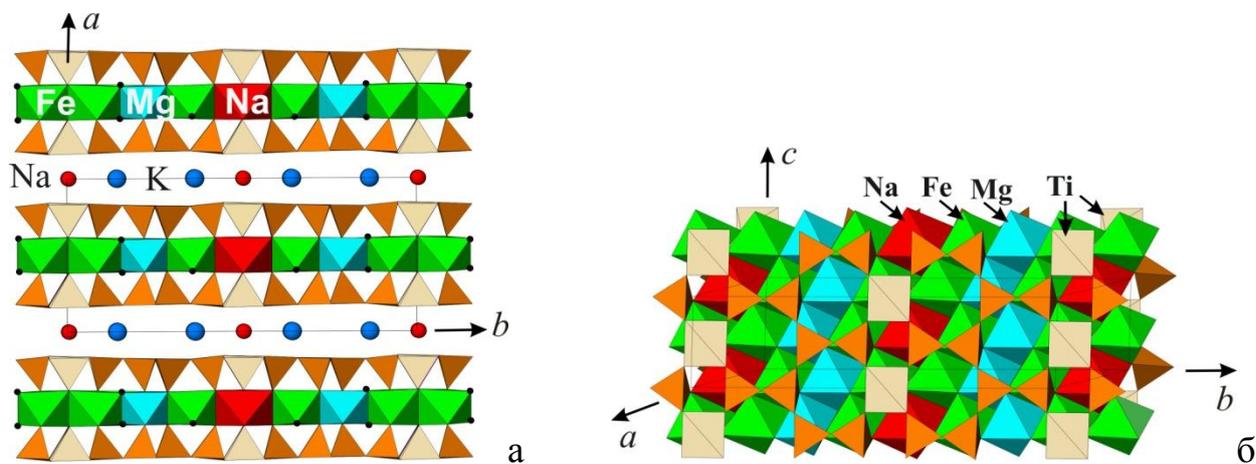


Рис. 8. Структура моноклинного магнезиоастрофиллита (лобановита) в проекции на плоскость (001) (а) и аксонометрии (б).

что ограничивает варианты расположения периферийных *H*-слоев из-за необходимости соблюдения соразмерности длин ребер октаэдров *O*-слоя и расстояний между апикальными вершинами *H*-слоев. В триклинном астрофиллите таких ограничений нет из-за близких размеров октаэдров. В результате формируются два типа трехслойных *НОН*-пакетов, различающиеся взаимным расположением периферийных *H*-слоев: в триклинном астрофиллите они смещены друг относительно друга, а в моноклинном магнезиоастрофиллите – связаны поворотом вокруг оси второго порядка. Структурный тип триклинного астрофиллита, реализованный в девяти минеральных видах, различающихся по

составу катионов в позициях октаэдрических слоев (НОН)-пакетов и каналах межпакетного пространства, подтверждает предположение о наибольшей вероятности триклинной структуры. Образование моноклинной структуры возможно только при условии повышенного содержания и натрия, и магния, что объясняет уникальность магнезиоастрофиллита (лобановита).

В структурах трех новых силикатов **тайканита** и **страховита**, обнаруженных В.В. Калининым (Калинин и др., 1985; Калинин и др., 1994) в браунитовых рудах Ир-Нимийского марганцевого месторождения (Дальний Восток) и **бельковита**, найденного А.В. Волошиным (Волошин и др., 1990; Voloshin *et al.*, 1991) в карбонатитах Вуориярви (Кольский п-ов), установлены новые типы гетерополиэдрических каркасов, образованных совместно октаэдрическими и тетраэдрическими радикалами.

В структуре Sr,Ba,Mn-силиката **тайканита** $Sr_2BaMn_2[Si_4O_{12}]O_2$ (Ямнова и др., 1992б) гетерополиэдрический каркас (рис.9) образуют колонки из Mn-октаэдров и перпендикулярные им цепочки из Si-тетраэдров батиситового типа, впервые зафиксированные в батисите и позднее в его К-аналогах щербаковите и нунканбахите. В каналах каркаса тайканита расположены Sr- и Ba-восьмивершинники. Полученная модель структуры тайканита была подтверждена проведенным позднее независимым исследованием второй находки минерала.

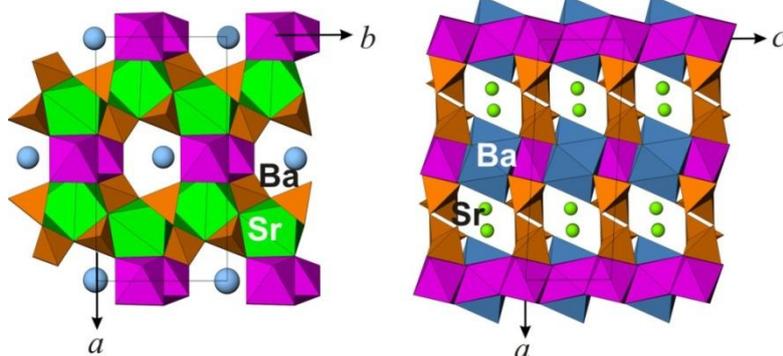


Рис. 9. Структура тайканита

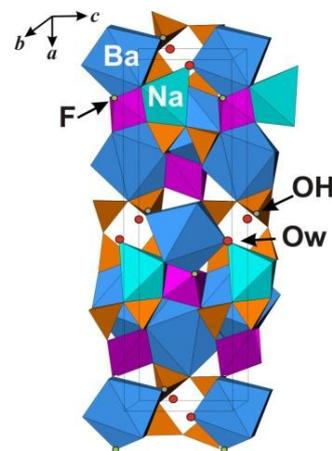


Рис.10. Структура страховита

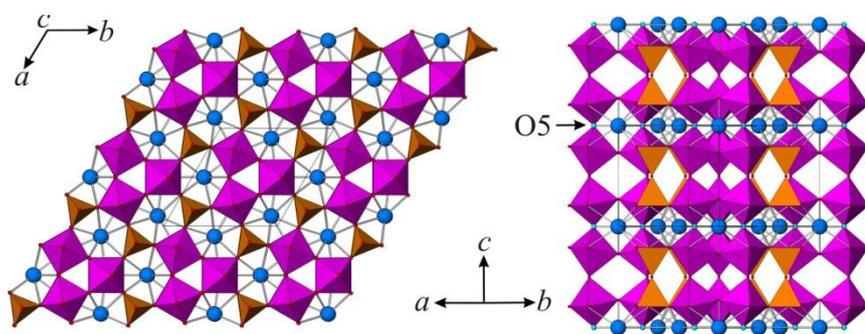


Рис. 11. Каркас из Si-тетраэдров (коричневые) и (Nb,Ti)-октаэдров (фиолетовые) в структуре бельковита. Синие кружки – атомы Ba в каналах каркаса. Отмечена частично вакантная позиция O5.

В структуре **страховита** $NaBa_3(Mn^{2+}, Mn^{3+})_4[Si_4O_{10}][Si_2O_7]O_2F \cdot H_2O$ (Ямнова и др., 1992а) два разнородных тетраэдрических радикала – четверные кольца и

диортогруппы, – участвуют в образовании гетерополиэдрического каркаса вместе с бесконечными вдоль оси *b* колонками из связанных по общим ребрам Mn-полиэдров (**рис.10**). Пустоты каркаса «прошивают» ленты из Na- и Ba-полиэдров, создающие совместно со связующими их элементами смешанного каркаса плотную структурную постройку со сквозными каналами вдоль [010], в которых располагаются молекулы H₂O. Присутствие в структуре страховита, который находится в тесной ассоциации с тайканитом, молекул H₂O, групп (OH)⁻, а также разнородных Si₂O-комплексов, являющихся индикатором относительно неустойчивых физико-химических условий кристаллизации, указывает на более позднюю по сравнению с тайканитом стадию его образования.

Гетерополиэдрический каркас в структуре титано-ниобо-силиката бария **бельковита** Ba₃Si₄(Ti_{1,2}Nb_{4,8})O_{25,4} (Ямнова и др., 1990) образован (Nb,Ti)-октаэдрами, связанными в колонки, и Si-тетраэдрами диортогрупп. В каналах каркаса размещаются крупные Ba-полиэдры (**рис.11**). Природный бельковит изоструктурен с синтетическими соединениями состава A₃Ta₆Si₄O₂₆ (A=Ba,Sr) и K₆M₆Si₄O₂₆ (M=Nb,Ta). В структуре бельковита впервые установлено совместное вхождение Nb и Ti в октаэдрическую позицию и статистическая (80%) заселенность позиции O5 – общей вершины двух (Nb,Ti)-октаэдров и трех Ba-полиэдров.

Определены структуры пяти цирконо-, титано- и ниобо-силикатов группы ловозерита – двух новых моноклинных минералов: **литвинскита** Na₂(□,Na,Mn)Zr[Si₆O₁₃(OH,O)₅] (Пеков и др., 2000; Ямнова и др., 2001) и **капустинита** Na_{5,5}Mn_{0,25}Zr[Si₆O₁₆(OH)₂] (Пеков и др., 2003; Ямнова и др., 2004), трех тригональных минералов: **ловозерита** Na_{5,5}Mn_{0,25}Zr[Si₆O₁₆(OH)₂] (Ямнова и др., 2001), **тисиналита** Na₂(Mn,Ca)_{1-x}(Ti,Zr,Nb,Fe³⁺)[Si₆O₈(O,OH)₁₀] (Ямнова и др., 2003) и нового тригонального ловозеритоподобного **Na-Zr-силиката** (Na_{1,4}K_{0,3})(Na_{0,5}Mn_{0,2})Zr[Si₆O₁₂(OH,O)₆] (**обр.3398**) (Ямнова и др., 2018), – обнаруженных И.В.Пековым в Хибинском (ловозерит) и Ловозерском (остальные минералы) щелочных массивах.

Установлена принадлежность исследованных минералов, согласно действующей номенклатуре (Pečov *et.al.*, 2009), к подгруппе цирциналита-ловозерита, включающей минералы с общей кристаллохимической формулой A₃B₃C₂MSi₆O₁₂O_{6-x}(OH)_x·nH₂O (0≤x≤6, n=0-1): капустинит отнесен к на катион-насыщенным (с заселенной B-позицией), а остальные – катион-дефицитным (с вакантной B-позицией) минералам. Основой структур минералов (**рис.12**) является гетерополиэдрический «разорванный» каркас состава {MSi₆O₁₂(O_{6-x}OH_x)}, образованный шестичленными кольцами из Si-тетраэдров и изолированными M-октаэдрами (M=Zr,Nb,Ti,Fe³⁺,Ca). В полостях каркаса зафиксированы два типа позиций, заполненных крупными щелочными катионами и реже молекулами H₂O: A=Na,Ca,□ и B=Na,H₂O,□. В структурах исследованных минералов установлено

понижение голоэдрической тригональной симметрии (пр.гр. $R\bar{3}m$), связанное с упорядочением катионов разного сорта по независимым позициям, дефицитом Na, и, как следствие, возникновением вакантных позиций. В моноклинных членах подгруппы – **литвинските** (пр.гр. Cm) и **капустините** (пр.гр. $C2/m$), – искажение тригональной модели связано со значительным смещением позиций легких атомов, при котором исчезает ось третьего порядка, но сохраняется одна из трех зеркальных плоскостей симметрии. В капустините (**рис.13**) впервые для ловозеритоподобных соединений зафиксирована дефектность каркаса, выраженная в существенной (30%) вакансионности *M*-октаэдра, и сопровождающаяся входением высоковалентного Zr^{4+} вместе с Mn^{2+} в сравнительно крупный *C*-октаэдр (степень заселенности 30%).

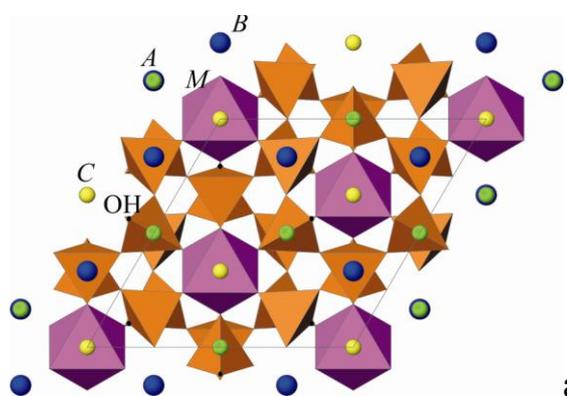


Рис. 12. Структура тригонального минерала группы ловозерита: гетерополиэдрический каркас; (б) кластеры *C*-*M*-*C*, чередующиеся с «ловозеритовыми» кольцами.

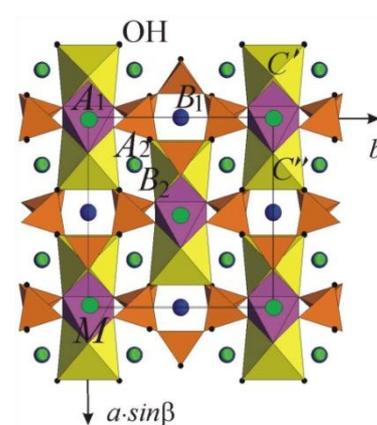
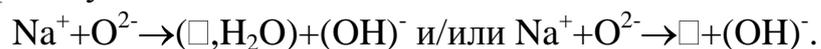


Рис. 13. Структура моноклинного капустинита.

Высоконатриевые минералы капустинит $Na_{5.5}Mn_{0.25}Zr[Si_6O_{16}(OH)_2]$, цирсианалит $Na_6CaZrSi_6O_{18}$ и казаковит $Na_6MnTiSi_6O_{18}$ рассмотрены в (Пеков и др., 2003) как протоминералы, по А.П. Хомякову (Хомяков, 1990), за счет которых в гидротермальных условиях формируются в виде гомоосевых псевдоморфоз литвинскит $Na_2(\square, Na, Mn)Zr[Si_6O_{12}(OH, O)_6]$, ловозерит $(Na, \square)_3(Ca_{0.4}Na_{0.2}Mn_{0.1})Zr[Si_6O_{12}(OH, O)_6] \cdot H_2O$ и тисиналит $Na_2(Mn, Ca)_{1-x}(Ti, Zr, Nb, Fe^{3+})[Si_6O_8(O, OH)_{10}]$ соответственно. Цирсианалит и казаковит легко гидролизуются во влажном воздухе в атмосферных условиях с выделением «избыточного» Na по схеме:



Механизм трансформаций при декатионировании следующий: *A*-позиции лишаются Na лишь частично, а *B* – полностью, при этом «висячие» вершины Si-тетраэдров каркаса замещаются на группы $(OH)^-$. Уменьшение содержания катионов в пустотах каркаса при трансформации цирсианалита в ловозерит, казаковита в тисиналит и капустинита в литвинскит сопровождается понижением симметрии минералов и уменьшением объема их элементарных ячеек. Каркас $\{M[Si_6(O, OH)_{18}]\}$ при этих переходах не изменяет ни своего катионного состава,

ни конфигурации, что и обуславливает тесное структурное родство протофаз и новообразованных минералов.

Структура исследованного **тригонального Na-Zr-силиката** (обр.3398), относящегося к структурному типу ловозерита, решена в ацентричной пр.гр. $R\bar{3}m$. Преобладание Na в C-позиции (70% заселения), отсутствие Na в B-позиции и наибольшая степень вакансионности позиции A (почти 50%) делает изученный минерал потенциально новым катион-дефицитным минералом подгруппы цирсиналита-ловозерита. Особенности распределения катионов по независимым позициям в структуре минерала представлены в развернутой кристаллохимической формуле: $^A(\text{Na}_{0.45}\text{K}_{0.10}\square_{0.45})_3\text{B}\square_3\text{C}(\text{Na}_{0.45}\text{Mn}_{0.25}\square_{0.30})^M(\text{Zr}_{0.95}\text{Nb}_{0.05})\cdot\{\text{Si}_6\text{O}_{12}[(\text{OH})_{0.78}\text{O}_{0.22}]_3(\text{OH})_3\}$ ($Z = 3$, $d_{\text{выч}} = 2.617 \text{ г/см}^3$, $V = 1180.5 \text{ \AA}^3$). По составу и катионному распределению исследованный минерал близок с литвинскимитом, от которого отличается более высокой симметрией и увеличением содержания Na в C-позиции.

Методом Ритвельда на порошковых образцах определены кристаллические структуры трех новых представителей группы лабунцоита: **карупмёллерита-Са** $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_2\text{Ca}(\text{Nb}, \text{Ti})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Рекон *et.al.*, 2002; Ямнова и др., 2000), **гьердингенита-Са** $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_2\text{Ca}(\text{Nb}, \text{Ti})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и **гьердингенита-На** $(\text{K}, \text{Na})_2\text{Na}(\text{Nb}, \text{Ti})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{OH}, \text{O})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Рекон *et.al.*, 2007; Ямнова и др., 2007), обнаруженных И.В. Пековым в щелочных массивах соответственно Илимаусак (Гренландия), Ловозерском и Сент-Илер (Квебек, Канада).

Основу структур родственных лабунцовиту минералов составляет гетерополиэдрический каркас, образованный колонками из связанных по вершинам M-

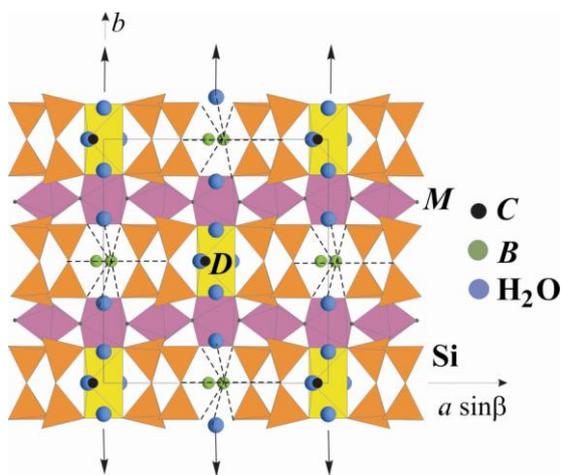


Рис. 14. Проекция структур исследованных минералов подгруппы кузьменкоита на плоскость (001). Штриховыми линиями показаны связи катион-кислород в координационной сфере B-позиции. Позиция C в структуре гьердингенита-На вакантна. Жирными стрелками обозначены поворотные оси второго порядка.

октаэдров ($M = \text{Ti}, \text{Nb}$) и четверными кольцами из Si-тетраэдров (рис.14). В сквозных каналах цеолитоподобного каркаса расположены крупные низкозарядные катионы и молекулы воды. В образовании каркаса моноклинных минералов с общей формулой $A_4B_4C_{4-2x}[D_x(\text{H}_2\text{O})_{2x}][M_8(\text{O}, \text{OH})_8][\text{Si}_4\text{O}_{12}]_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ($n \sim 8$, $x=0-2$; A и B – позиции внекаркасных катионов (Na, Ca, K, □); C (K, Ba, □) – позиция, альтернативная с комплексом $[D_x(\text{H}_2\text{O})_{2x}]$) также могут участвовать жестко

связанные по общим ребрам с *M*-октаэдрами *D*-октаэдры, что может вызвать деформацию каркаса.

Карупмёллерит-Са, гьердингенит-Са и гьердингенит-На изоструктурны с ниобиевыми членами подгруппы кузьменкоита – гьердингенитом-Fe (Raade *et al.*, 2002) и гьердингенитом-Mn (Raade *et al.*, 2004), в структурах которых в *M*-октаэдрических позициях доминирует Nb, *A*-позиции – всегда вакантны, *C*-позиции – преимущественно, а *B*- и *D*-позиции – частично вакантны. **Гьердингенит-На** – первый конечный член подгруппы кузьменкоита с полностью заселенными *D*-октаэдром (100% Na с небольшой примесью Ca) и *B*-позиции при полностью вакантных *A*- и *C*-позиций внекаркасных катионов, что является необычным для минералов подгруппы кузьменкоита. В структуре **гьердингенита-Са** *D*-октаэдр заполнен (Ca>Mn) на 65%, *A*-позиция полностью вакантна, *C*-позиция заселена <50% (Sr и Ca), а *B* позиция на 70% (K>Na). По составу и степени заселенности внекаркасных позиций гьердингенит-Са наиболее близок к карупмёллериту-Са и является вторым после него членом лабунцовитовой группы с преобладанием Са в изолированном *D*-октаэдре. В структуре **карупмёллерита-Са** наблюдается статистическое (30%) заполнение Са и Na *C*-позиции и ее смещение (удаление) от *D*-позиции (расстояние *D*–*C*=2.41 Å) и молекулы H₂O(3) (расстояние *C*–H₂O(3) = 0.82 Å), что указывает на альтернативное заселение *C*- и *D*-позиций Са и Na с преобладанием *D*-комплекса над *C* (~70% и 30%). Замещение Ti на более крупный Nb, Mn – на Са и повышение содержания H₂O вызывает заметное увеличение параметров элементарной ячейки карупмёллерита.

Присутствие более крупных по сравнению с Fe²⁺ и Mn²⁺ катионов Na⁺ и Ca²⁺ в «сшивающих» *D*-октаэдрах каркаса гьердингенита-Са, гьердингенита-На и карупмёллерита-Са обуславливают не только увеличение размеров элементарных ячеек гьердингенита-Са, гьердингенита-На и карупмёллерита-Са по сравнению с гьердингенитом-Mn и гьердингенитом-Fe, но и существенную деформацию всего каркаса.

Находки новых разновидностей минералов ловозеритовой и лабунцовитовой группы подтверждают возможность широкого разнообразия минеральных видов. Для обеих групп рассмотренных минералов при фазовых переходах сохраняются наиболее устойчивые структурные единицы - гетерополиэдрические каркасы из Si-тетраэдров и *M*-октаэдров, центрированных высокозарядными (Zr, Nb, Ti)-катионами. При этом геометрия каркаса остается неизменной, а разнообразие минеральных видов в группах ловозерита и лабунцовита связано с особенностями распределения катионов в пустотах и некоторых позициях каркаса. Кроме того, если для минералов группы ловозерита твердофазные преобразования происходят путем декатионирования и гидратации, то для соединений со структурным типом лабунцовита наиболее характерен ионный обмен.

Природные аналоги (γ и β) модификаций полиморфного ряда Ca_2SiO_4 – кальциооливин $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ и ларнит $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, – обнаружены А.Е.Задовым и В.М. Газеевым в карбонатных ксенолитах (г. Лакарги, Сев. Кавказ), причем для ларнита характерны только сдвойникованные кристаллы. Структура кальциооливина определена на порошковом материале методом Ритвельда (Гобечия и др., 2008), для рентгеноструктурного исследования ларнита (Ямнова и др., 2011) использован образец сдвойникового кристалла.

Основу структур кальциооливина и ларнита составляет однородный каркас из связанных друг с другом Са-полиэдров, в пустотах которого расположены изолированные Si-тетраэдры (рис.15). Кальциооливин является структурным аналогом оливина, а ларнит, как и синтетическая β -модификация Ca_2SiO_4 , – сильно искаженным моноклинным аналогом ромбического арканита $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$, производного от глазерита $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ ($\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$). Механизмы переходов от высокотемпературных ($\alpha, \alpha'_H, \alpha'_L$) к низкотемпературным β - и γ -модификациям Ca_2SiO_4 связаны с особенностями послойной укладки атомов в структурах полиморфов Ca_2SiO_4 – наличием характерных для глазеритоподобных соединений гетерогенных плотноупакованных (ПУ) слоев, образованных совместно катионами и анионами. При переходе β -фазы в оливиноподобную γ -модификацию максимально деформированные гетерогенные слои в структуре $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ преобразуются в гомогенные ПУ-слои оливиноподобной структуры $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, в которой анионы расположены по закону гексагональной ПУ, а катионы заполняют октаэдрические пустоты. Метастабильность $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ подтверждается результатами структурного моделирования возможных гипотетических фаз Ca_2SiO_4 , а также отсутствием несдвойникованных образцов кристаллов как природного ларнита, так и его синтетических аналогов. Наиболее энергетически выгодной моделью полиморфного ряда Ca_2SiO_4 является ромбическая оливиноподобная гипотетическая фаза, близкая к $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$.

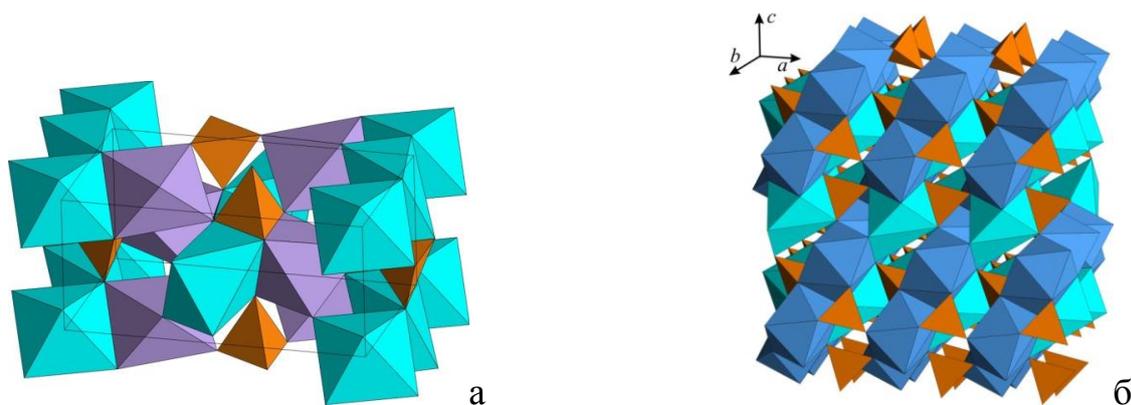


Рис. 15. Структуры кальциооливина (а) и ларнита (б) в аксонометрии.

Природный аналог гидратированного диортосиликата кальция, относящегося к семейству цементных силикатов, джаффеит $\text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_6$ обнаружен в рудных метаморфитах месторождения Комбат (Намибия) (Sarp &

Реасор, 1989). Основу кристаллической структуры джаффеита $\text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_6$, как и его синтетического аналога, составляют вытянутые вдоль оси c колонки из связанных по общим ребрам Ca-октаэдров (**рис.16а**), которые объединяются в каркас с образованием каналов двух типов: шестиугольного и треугольного сечения (**рис.16б**). В широких шестиугольных каналах каркаса локализованы атомы H, образующие бифуркированные водородные связи с атомами O каркаса, каждый из которых одновременно является и донором, и акцептором. В треугольных каналах расположены диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. По строению джаффеит топологически близок с отротриборатами флюоборитом $\text{Mg}_6[\text{BO}_3]_2(\text{F},\text{OH})_6$,

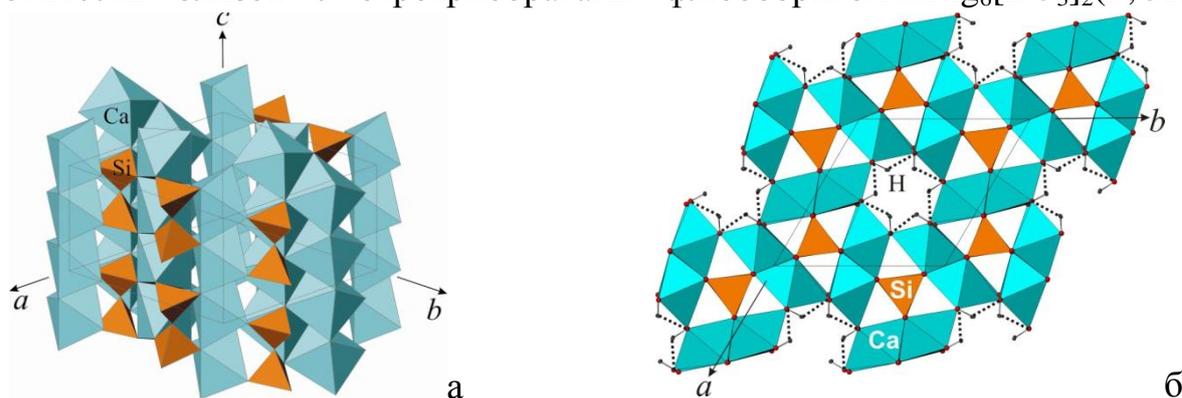


Рис. 16. Структура джаффеита в аксонометрии и проекции на плоскость (0001).

еремеевитом $\text{Al}_6[\text{BO}_3]_5(\text{F},\text{OH})_3$ и пейнитом $\text{Al}_9\text{CaZr}[\text{BO}_3]_{10}\text{O}_{15}$. Общая архитектурная основа данных структур – каркас из октаэдрических колонок с каналами треугольного и шестиугольного сечения и общей формулой $[\text{M}_9\text{X}_{18}]$, где M – катионы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , B^{5+} , а X – анионы O^{2-} , F, OH⁻. При одинаковой геометрии каркаса, структуры различаются заполнением каналов. Матрицей, диктующей заполнение каналов с треугольным сечением, можно считать параллельные плоскости (001) кислородные треугольники, расположенные друг над другом вокруг осей 3-го порядка. Различное заполнение данной матрицы (B-треугольники во флюоборите и еремеевите, диортогруппы в джаффеите, B-треугольники и Zr-призмы в пейните) создает разнообразие структурных типов – силикатов, боратов, цирконо-боратов, – и объясняет близость горизонтальных параметров гексагональных элементарных ячеек минералов при различающихся в кратное число раз параметрах c .

Глава 2. Природные и синтетические бораты, карбонатобораты, карбонатосульфат и карбонаты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов

Основные структурные характеристики исследованных боратов представлены в **таблице 2**.

Впервые определены структуры природных монобората гидроксилборита $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)[(\text{OH})_{2.00}\text{F}_{1.00}]$ (Руднев и др., 2007), обнаруженного в бороносных

магнезиальных скарнах Титовского месторождения; нонабората **студеницита** $\text{NaCa}_2[\text{B}_9\text{O}_{14}(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ямнова и др., 1993; Малинко и др., 1995) и трибората **ярандолита** $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$ (Ямнова и др., 1994; Малинко и др., 2004), найденных С. Аничичем в борных месторождениях Побрджски Поток и Писканя (Сербия) (Obradović *et al.*, 1992). Определение структуры гидроксилборита подтвердило принадлежность минерала к структурному типу флюоборита, а исследованный образец гидроксилборита $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)[(\text{OH})_{2.04}\text{F}_{0.96}]$ является ОН-доминантным ($\text{F}/\text{OH}\sim 0.3/0.7$) членом непрерывного изоморфного ряда флюоборит-гидроксилборит. С уменьшением содержания F в структуре гидроксилборита связано увеличение значений расстояний Mg–O(1) до 1.998–2.039Å и параметра a элементарной ячейки (8.924Å) по сравнению с флюоборитом ($\text{F}/\text{OH}\sim 0.8/0.2$), где для двух изученных образцов минерала значения расстояний Mg–F(O1) равны 1.971–2.011Å и 1.971–2.011Å, а параметров a – 8.861Å и 8.860Å. Основу структур минералов данного ряда составляет каркас из колонок Mg-октаэдров, топология которого близка с описанными выше каркасами ортотриборатов и джаффеита (рис.16).

В структуре **студеницита** $\text{NaCa}_2[\text{B}_9\text{O}_{14}(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ установлен новый тип слоистого борокислородного полианионного радикала с формулой $[\text{B}_5^t\text{B}_4^\Delta\text{O}_{14}(\text{OH})_4]^{5-}$. Данный радикал состоит из двух блоков: тетраборатного ($2\Delta+2\text{T}$) $[\text{B}_2^t\text{B}_2^\Delta\text{O}_6(\text{OH})_2]^{2-}$, характерного для структур тетраборатов (бура, ровеит), и пентаборатного ($2\Delta+3\text{T}$) $[\text{B}_3^t\text{B}_2^\Delta\text{O}_8(\text{OH})_2]^{3-}$, являющегося фундаментальным строительным блоком многих боратов (улексит, пробертит, гейдорнит, тузлаит). Данные радикалы связаны в ажурные слои (010), которые скреплены в единую постройку через полиэдры вокруг Na и Ca (рис.17).

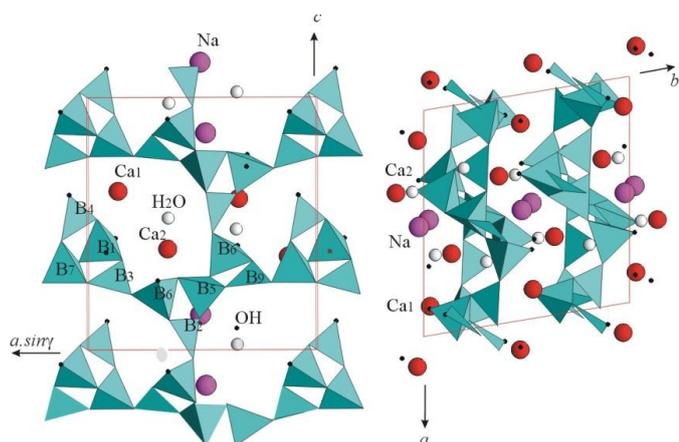


Рис. 17. Структура студеницита.

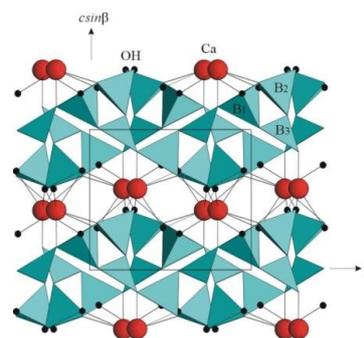


Рис. 18. Структура ярандолита.

Анионный радикал в структуре **ярандолита** $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$ – образованная из тройных колец ($1\Delta+2\text{T}$) цепочка с формулой $[\text{B}_2^t\text{B}^\Delta\text{O}_4(\text{OH})_3]^{2-}$, – подобен радикалу в структуре колеманита $\text{Ca}[\text{B}_2^t\text{B}^\Delta\text{O}_4(\text{OH})_3]\cdot \text{H}_2\text{O}$. Различия заключаются в симметричной связи составляющих цепочку тройных «индеритовых» колец, а также в архитектуре катионных построек из Ca-полиэдров. В структуре

ярандолита (**рис.18**) Ca-полиэдры образуют слои-стенки, а в структуре колеманита аналогичные полиэдры разделены на ленты, в свободные полости между которыми внедрены молекулы H_2O . Дополнительную прочность структурам исследованных боратов придают водородные связи, реализованные с участием OH-групп и молекулы H_2O в студениците и только OH-групп в ярандолите. По классификации Штрунца (Strunz, 1997), студеницит отнесен к группе слоистых нонаборатов (6.GA.10, 9(4Δ+5T), *phyllo-nonaborates*), а ярандолит – цепочечных триборатов (6.CB.10, 3(1Δ+2T), *ino-triborates*). Присутствие в структуре студеницита фрагментов, характерных для структур улексита и пробертита, так же, как и структурное родство ярандолита и колеманита, согласуется с часто встречаемыми ассоциациями указанных минералов.

Получение гидротермальным методом при различных физико-химических условиях **синтетических аналогов боратных минералов** является частью фундаментальных исследований по моделированию процессов образования минералов в экзогенных системах. Синтез исследованных соединений проходил в области избытка бора с соотношением $CaO:B_2O_3=1:(2-3)$ в хлоридно-карбонатных растворах (pH=5-8) в присутствии ионов K^+ и Na^+ , использовании $Ca(OH)_2$ как основного компонента шихты и в интервалах $T=250-280^\circ C$ и $P=70-80$ атм.

Выполненное с локализацией атомов водорода уточнение структур диморфа фабианита $Ca[B_3O_5(OH)]$ (Ямнова и др., 2015), Ca-аналога стронциоборита $Ca[B_8O_{11}(OH)_4]$ (Ямнова и др., 2005) и аналога гексагидроборита $Ca[B(OH)_4] \cdot 2H_2O$ (Ямнова и др., 2011), – скорректировало форму вхождения атомов H и роль водородных связей в структурах.

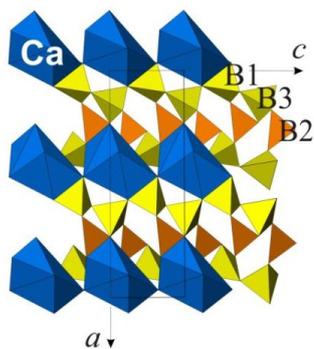


Рис. 19. Структура $Ca[B_3O_5(OH)]$.

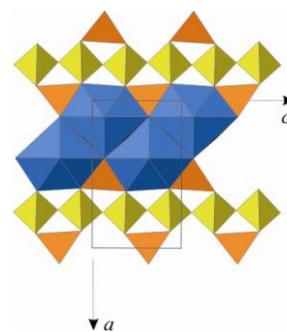
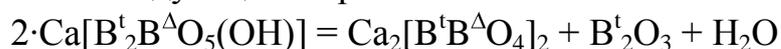


Рис. 20. Структура кальциборита CaB_2O_4 .

Структура Ca-трибората $CaB_3O_5(OH)$ идентична описанной ранее (Clark *et al.*, 1964). Основу структуры составляют параллельные (100) гофрированные слои из B-тетраэдров и B-треугольников ($B^t:B^\Delta=2:1$), в которых вдоль кратчайшей оси $c \sim 4.4 \text{ \AA}$ выделяются цепочки пироксенового типа из B-тетраэдров, связанные с B-треугольниками (**рис.19**) – общими для двух соседних по осям a и b цепочек. Параллельно цепочкам вдоль оси c вытянуты колонки из Ca-семивершинников, которые заполняют пустоты между гофрированными борокислородными слоями и связывают соседние по оси a слои. Дополнительную прочность структуре

придают бифуркированные водородные связи, реализованные с участием ОН-групп. Изучение физических свойств $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})]$ методом ГВГ показало превышение зарегистрированного сигнала по отношению к кварцевому эталону ($I_{2\omega}/I_{2\omega\text{SiO}_2}=26$), его обратимое ослабление при нагреве до 200°C и исчезновение при 400°C . Рентгенофазовый анализ установил, что при нагреве выше 400°C в веществе стабилизируется centrosymmetric фаза – аналог безводного природного дибората кальциборита CaB_2O_4 (Шашкин и др., 1970) (рис.20). Возможный механизм перехода связан с разрушением при нагревании борокислородного слоя в структуре Са-трибората с одновременным выносом В-тетраэдров одной из «пироксеновых» цепочек, развороте В-треугольников и образовании кальциборитовых цепочек с соотношением $\text{V}^t:\text{V}^\Delta=1:1$. Химическая реакция данного процесса при условии образования парообразной формы V^t_2O_3 может быть представлена следующим образом:



В структуре кальциборита параллельно борокислородным цепочкам так же, как и в исследованном Са-триборате, вытянуты колонки из спаренных по общим граням Са-восьмивершинников, заполняющих пустое пространство между соседними борокислородными цепочками и образующих гетерополиэдрический каркас.

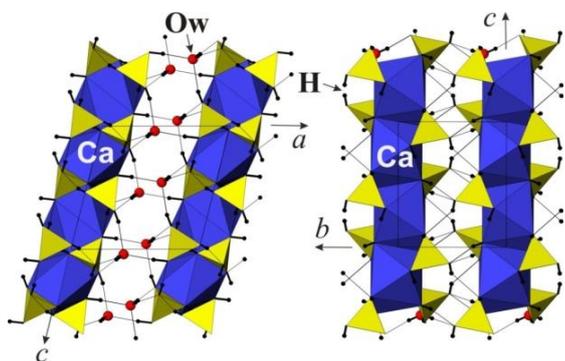


Рис. 21. Структура синтетического аналога гексагидробората.

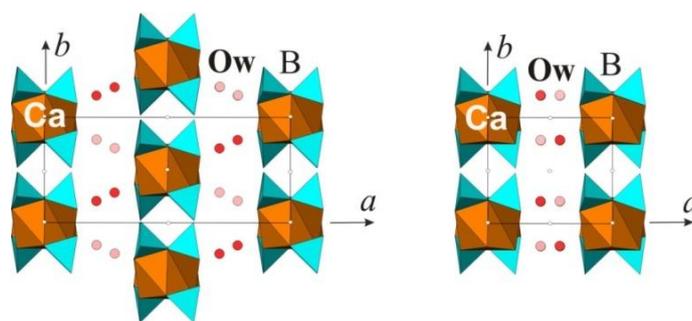


Рис. 22. Структуры полиморфных модификаций $\text{Ca}[\text{V}(\text{OH})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Уточнение структуры с локализацией атомов Н и анализ ИК-спектра синтетического Са-стронциборита $\text{Ca}[\text{B}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_4]$ не подтвердили выдвигаемое ранее предположение о содержании молекул воды в каналах структуры. Уточнение структуры водного кальциевого бората $\text{Ca}[\text{V}(\text{OH})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, синтезированного при перекристаллизации кальциборита CaB_2O_4 , установило его идентичность с природным гексагидроборитом, основу структуры которого составляют бесконечные вдоль c колонки из Са-полиэдров, связанных по ребрам между собой и с $[\text{V}(\text{OH})_4]$ -ортотетраэдрами. Трансляционно-идентичные по двум другим осям колонки объединены лишь водородными связями, реализованными с участием групп ОН и молекул H_2O (рис.21). Детальный анализ водородных связей установил наличие прочной связи дискретных (Са–В–О)-колонок вдоль кратчайшей оси ($b=6.6\text{Å}$) и ослабленной – вдоль оси a , что объясняет возможность

смещения колонок на $\frac{1}{2}Tb$, удвоения параметра a и образования второй модификации $\text{Ca}[\text{V}(\text{OH})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис.22).

Основу структур двух витчитоподобных пентаборатов кальция: $\text{Ca}_2[\text{V}_5\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot [\text{V}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (фаза I) и $\text{Ca}[\text{V}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (фаза II) составляют изолированные друг от друга трехслойные пакеты, в центральной части которых расположены колонки из Ca-полиэдров, а по периферии – борокислородные сетки из пентагрупп $[\text{V}_2^{\text{IV}}\text{V}_3^{\text{V}}\text{O}_8(\text{OH})]^{2-}$. В структуре фазы I (рис. 23) вдоль вертикального периода чередуются идентичные трехслойные пакеты, а в структуре фазы II (рис.24) на аналогичный период элементарной ячейки приходится два связанных операциями симметрии пакета. Вдоль вертикальных периодов трехслойные пакеты объединены только через Н-связи с участием молекулы H_2O и OH-группы. Данная особенность витчитоподобных структур объясняет возможность смещения и разворота соседних трехслойных пакетов друг относительно друга и, как следствие, образования политипов с близкими горизонтальными параметрами и различающимися в кратное число раз вертикальным параметром.

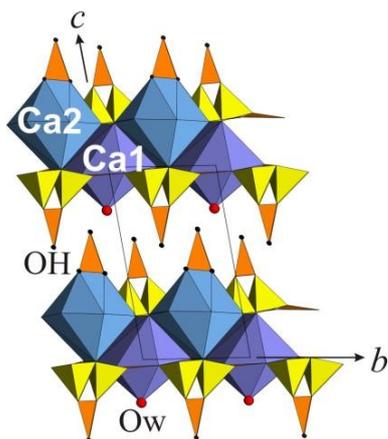


Рис. 23. Структура $\text{Ca}_2[\text{V}_5\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot [\text{V}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

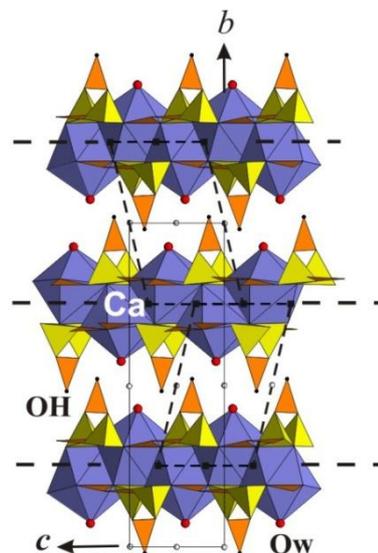


Рис. 24. Структура $\text{Ca}[\text{V}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Кристаллохимические исследования минералов группы витчита, проведенные ранее (Расцветаева и др., 1993; Белоконева и др., 2000; Grice, Pring, 2012), продолжены нами в (Ямнова и др., 2009; Yamnova *et al.*, 2011) с использованием модулярного подхода (Ferraris *et al.*, 2004; Ямнова и др., 2008; Расцветаева, Аксенов, 2011). В качестве базовой структуры выделен модуль-блок состава $\{M[\text{V}_5\text{O}_8(\text{OH})]\}_2 \cdot \{[\text{V}(\text{OH})_3], \text{H}_2\text{O}\}_2$ ($M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; первая фигурная скобка соответствует содержанию пакета, а вторая – межпакетного пространства), с фиксированными метрическими характеристиками ($a^* \sim 6.7\text{\AA}$, $b^* \sim 6.7\text{\AA}$, $c^* \sim 10.8\text{\AA}$, $\alpha^* \sim 105^\circ$, $\beta^* \sim 75^\circ$, $\gamma^* \sim 120^\circ$) и расположением атомов. Проведенное тестирование гипотетических структур, построенных на основе данного блока показало, что

теоретически наиболее вероятной **базовой моделью** политипов витчитоподобных пентаборатов с полярными борокислородными слоями является структура соединения состава $\{M[B_5O_8(OH)]\}_2 \cdot \{H_2O\}_2$ с триклинной «косой» элементарной ячейкой и симметрией (*i*). Косая трансляция вдоль направления T_v , перпендикулярного к плоскости борокислородных слоев, обеспечивающая определенный сдвиг друг относительно друга трехслойных пакетов, является необходимым условием образования стабильной структуры. В силу этого реализация моноклинных (с прямой трансляцией T_v) базовых моделей аналогичного состава и строения (с пр.гр. $P11n$ или $P12_11$) маловероятна: среди известных витчитоподобных природных и синтетических соединений нет примеров структур, построенных из такого типа блоков.

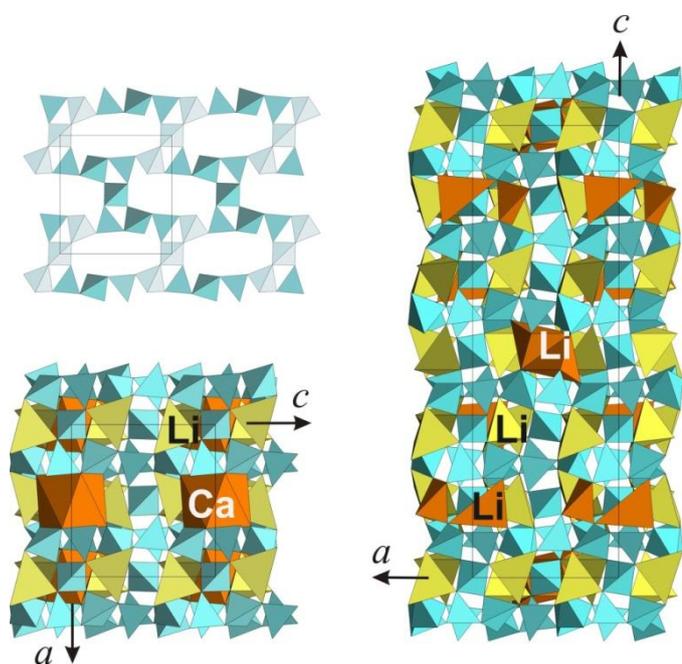


Рис. 25. Структуры $CaLi_4[B_5O_8(OH)_2]_2$ и $Li_3[B_5O_8(OH)_2]$ -II.

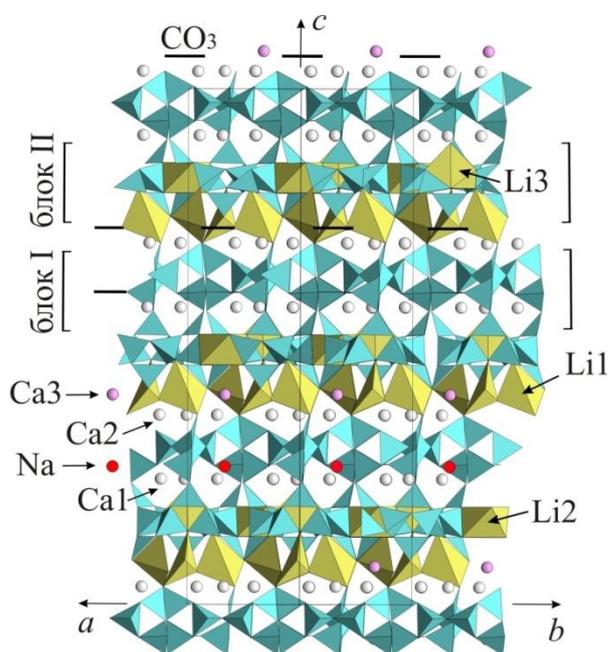


Рис. 26. Структура нового Ca-Na-Li-карбонатобората.

В структурах синтезированных в системе $MO-Li_2O-B_2O_3-H_2O$ ($M=Ca,Zn$) пентаборатов кальция и лития $CaLi_4[B_5O_8(OH)_2]_2$ и $Li_3[B_5O_8(OH)_2]$ -II установлен новый тип гофрированного слоя, образованного из пентаборатных радикалов $[B_2^{\Delta}B_3^{\Delta}O_8(OH)_2]^{3-}$ (Кантор и др., 2004; Соколова, Ямнова, Белов, 1980). Структуры данных боратов можно также интерпретировать как гетерокаркасные, в которых борокислородные слои через Li-полиэдры объединены в каркас со сквозными каналами, заполненными Ca (Li) (рис.25).

Впервые определена структура с локализацией позиций водородных атомов синтезированного гидротермальным методом нового Ca-,Na-карбонатобората $Ca_2Na(Na_xCa_{0.5-x})[B_3^{\Delta}B_2^{\Delta}O_8(OH)(O_{1-x}OH_x)](CO_3)_{(x \sim 0.4)}$ и установлена его изоструктурность с Sr,Na-карбонатоборатом (Белоконева и др., 2009) и родство с

природными пентаборатами гейдорнитом, тузлаитом и синтетическими Na-, Ва-декаборатом.

В структуре синтезированного в системе $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--CaO--B}_2\text{O}_3\text{--NaCl}$ нового Ca-Na-Li-карбонатобората $\text{Ca}_6\text{Na}_{(2-x)}\text{Li}_5[\text{B}^t_{12}\text{B}^\Delta_{10}\text{O}_{36}(\text{O},\text{OH})_6]\cdot\text{CO}_3(\text{OH})(\text{OH})_{(1-x)}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, ($x\sim 0.4$) (Ямнова и др., 2002) установлен новый оригинальный борокислородный радикал $[\text{B}^t_{12}\text{B}^\Delta_{10}\text{O}_{36}(\text{O},\text{OH})_6]^{15-}$ – двухэтажный слой, состоящий из образованных тремя «индеритовыми» кольцами девятичленных борокислородных радикалов $[\text{B}^t_6\text{B}^\Delta_3\text{O}_{15}(\text{O},\text{OH})_3]^{7.5-}$, связующих их В-треугольников $[\text{B}^\Delta\text{O}_{1.5}]$ и двенадцати членных колец $[\text{B}^t_6\text{B}^\Delta_6\text{O}_{19.5}(\text{O},\text{OH})_3]^{7.5-}$. Данные В,О-радикалы совместно с Ca-, Na- и Li-полиэдрами формируют два типа блоков: блок I из Ca, Na, В-полиэдров и блок II из Li-, В-полиэдров (рис.26). Таким образом, Li-полиэдры играют связующую роль, формируя гетерополиэдрический Li-В-каркас и объединяя Ca, Na, В-блоки в единую кристаллическую постройку. Именно присутствием Li-прослойки можно объяснить совершенную спайность кристаллов карбонатобората, параллельную плоскости (0001). Сложный характер структуры синтетического Ca, Na, Li-карбонатобората, не имеющего аналогов среди известных карбонатоборатов и боратов, позволяет отнести данное соединение к редкой, по классификации Штрунца, группе сложнослоистых мегаборатов.

В таблице 3 представлены основные структурные характеристики исследованных карбонатов.

Новый натрий-барий-ториевый карбонат тулюокит $\text{Na}_6\text{BaTh}(\text{CO}_3)_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ обнаружен В.Н.Яковенчуком (Яковенчук и др., 1990) в пегматитовых гидротермальных жилах (г. Кукисвумчорр, Хибинский массив). В структуре тулюокита $\text{Na}_6\text{BaTh}(\text{CO}_3)_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ямнова и др., 1990) выделяются колонки из чередующихся вдоль оси *c* и связанных между собой по общей грани Ва- и Th-икосаэдров (рис.27), объединенных с CO_3 -треугольниками. Расположенные по периферии колонок атомы Na объединяют их в единый каркас, дополнительную прочность которому придают водородные связи.

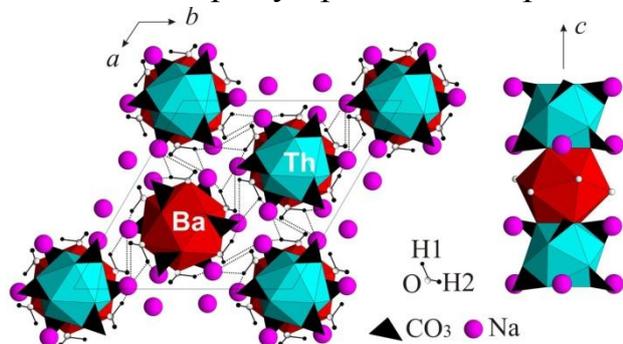


Рис. 27. Одномерные Ва, Th, CO_3 -комплексы в структуре тулюокита. Ва-икосаэдры координированы шестью молекулами воды и двумя тройками О-атомов – вершин групп CO_3 . С Th-икосаэдрами по ребрам связаны шесть групп CO_3 .

Новый натрий-барий-редкоземельный фтор-хлор-сульфатокрбонат минеевит-(Y) $\text{Na}_{25}\text{BaTR}_2(\text{CO}_3)_{11}(\text{HCO}_3)_4(\text{SO}_4)_2\text{F}_2\text{Cl}$ и натрий-кальций-марганцево-кальциевый фторкарбонат рувиллит $\text{Na}_3\text{Ca}(\text{Mn},\text{Ca})(\text{CO}_3)_3\text{F}$ обнаружены А.П.Хомяковым в

пегматоидах г. Аллуайв Ловозерского щелочного массива (Хомяков и др., 1991; Хомяков и др., 1992). Впервые рувиллит, получивший статус нового минерального вида, обнаружен в нефелиновых сиенитах (Сент-Хилари, Квебек, Канада)

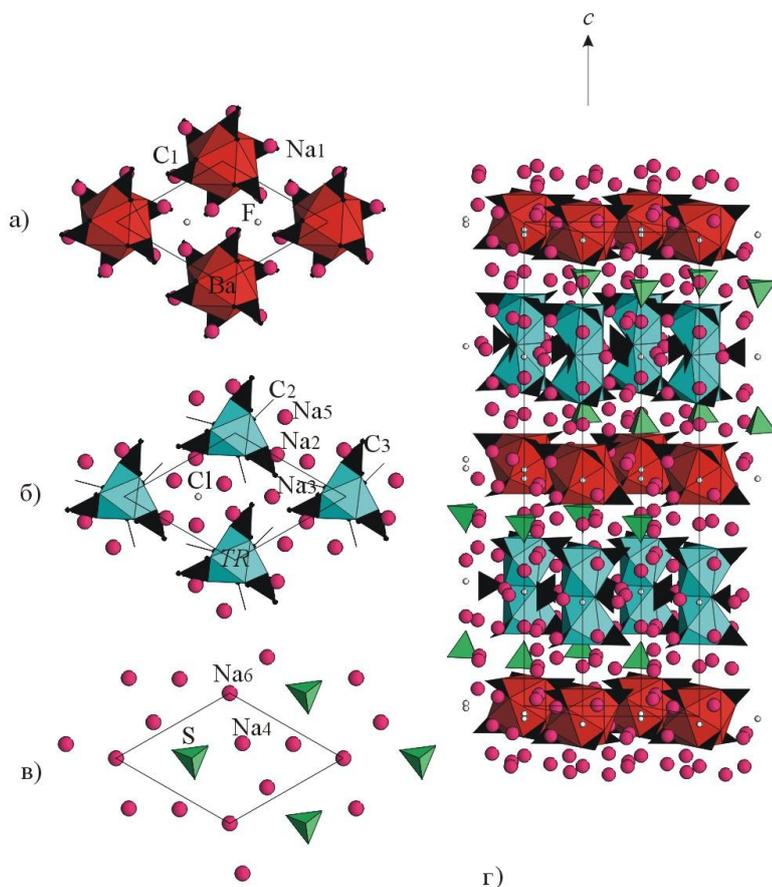


Рис. 28. Структура минеевита: чередование слоев (а-в) и общий вид (г).

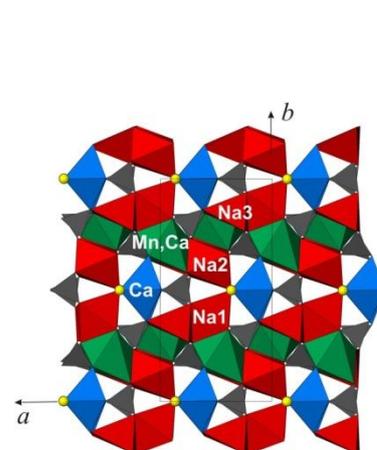


Рис. 29. Каркас в структуре рувиллита, образованный одинарными прямыми колонки из Ca-, Na1-, Na2-октаэдров и зигзагообразными – из чередующихся (Mn,Ca)-октаэдров и Na3-октаэдров. В пустотах каркаса расположены треугольные группы CO₃.

(McDonald *et al.*, 1991), однако структура его оставалась неизученной.

Характерной чертой строения **минеевита-(Y)** $\text{Na}_{25}\text{BaTR}_2(\text{CO}_3)_{11}(\text{HCO}_3)_4(\text{SO}_4)_2\cdot\text{F}_2\text{Cl}$ (Ямнова и др., 1992) является образование гетерополиэдрических слоистых комплексов. Ва-икосаэдры, TR-девятершинники, Na-пяти-, шести- и семершинники, совместно с CO₃-группами и SO₄-тетраэдрами образуют три типа слоев, причем более плотные Ва,Na,CO₃,F-слои и сдвоенные TR,Na,CO₃,Cl-слои чередуются вдоль оси *c* с рыхлыми Na,SO₄-слоями (рис.28). Натрий, присутствуя в большом количестве в составе минеевита-(Y), выполняет цементирующую функцию, объединяя островные Ва,CO₃- и TR,CO₃-комплексы, и образует рыхлую Na,SO₄-прослойку, с присутствием которой связано наличие у кристаллов совершенной спайности по (0001).

Структуру **рувиллита** (рис.29) можно рассматривать как содержащую гетерополиэдрические Na,Ca,(Mn,Ca),F,CO₃-комплексы, образующие каркас (Ямнова и др., 1991). Рувиллит $\text{Na}_3\text{Ca}(\text{Mn,Ca})(\text{CO}_3)_3\text{F}$ изоструктурен с синтетическим фторкарбонатом кальция и натрия $\text{Ca}_2\text{Na}_3(\text{CO}_3)_3\text{F}$ (Luo *et.al.*, 2016), для кристаллов которого зафиксированы сигналы ГВГ. Ацентричность и близкие

структурные характеристики рувиллита и $\text{Ca}_2\text{Na}_3(\text{CO}_3)_3\text{F}$ указывают на возможность проявления нелинейно-оптических свойств и у исследованного нами природного рувиллита.

Методом Ритвельда на порошковых образцах уточнены структуры двух образцов **анкилита-(Ce)** из Хибинского щелочного массива (Кольский п-ов): **обр.52 из щелочных гидротермалитов** (Ловчорритовый рудник, долина Гакмана) с пр.гр. $Pmc2_1$ и состава $(\text{Sr}_{1.01}\text{Ca}_{0.02}\text{Ba}_{0.01})_{\Sigma 1.04}(\text{Ce}_{0.52}\text{La}_{0.28}\text{Nd}_{0.11}\text{Pr}_{0.04}\text{Sm}_{0.01})_{\Sigma 0.96}(\text{CO}_3)_2(\text{OH}_{0.98}\text{F}_{0.13})_{\Sigma 0.96} \cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$ и **обр.54 из карбонатитов** (окрестности залива Тульилухт) с пр.гр. $Pm\bar{c}n$ состава $(\text{Sr}_{0.80}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_{0.01})_{\Sigma 0.86}(\text{Ce}_{0.62}\text{La}_{0.40}\text{Nd}_{0.09}\text{Pr}_{0.03})_{\Sigma 1.14}(\text{CO}_3)_2(\text{OH}_{0.99}\text{F}_{0.15})_{\Sigma 1.14} \cdot 1.0\text{H}_2\text{O}$ (Беловицкая и др., 2000; Беловицкая и др., 2002). Рентгендифракционный спектр **обр.52** отличался присутствием дополнительных отражений с индексами h,k,l (100) и (010), указывающих на понижение симметрии. Уточнение распределения катионов по позициям, расчет локального баланса валентностей и анализ водородных связей показали, что понижение симметрии связано с упорядоченным распределением не катионов, как предполагалось, а ОН-групп и молекул воды.

Глава 3. Природные и синтетические сложные оксиды и оксофосфаты щелочных, щелочноземельных и переходных элементов

Основные структурные характеристики исследованных природных и синтетических сложных оксидов представлены в **таблице 4**.

Mn,W-танталониобат **корагоит** $\text{Mn}_3(\text{Nb},\text{Mn})_2(\text{Nb},\text{Ta})_3\text{W}_2\text{O}_{20}$ обнаружен А.В. Волошиным в долине реки Вез-дара (Шахдаринский хребет) в гранитных пегматитах Юго-Западного Памира (Волошин и др., 1997). Корагоит относится к структурному типу, производному от $\alpha\text{-PbO}_2$. Основу структуры минерала (Ямнова и др., 1995) составляют подобные $\alpha\text{-PbO}_2$ зигзагообразные колонки, образованные реберносвязанными октаэдрами с атомами Mn, Nb и Ta в центрах (**рис.30**).

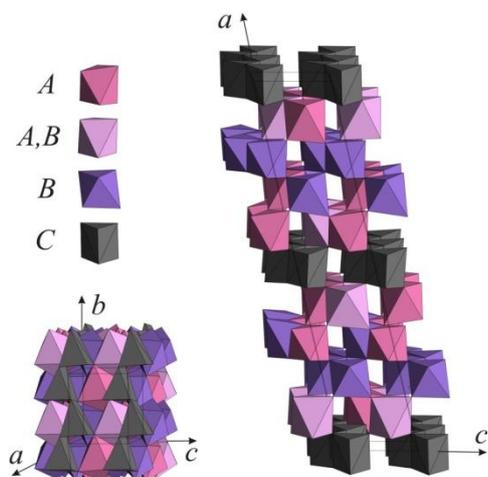
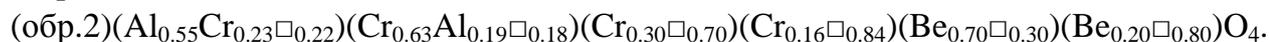
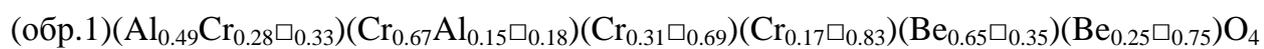


Рис. 30. Расположенные на 4-х уровнях вдоль оси a элементарной ячейки и связанные через общие O-вершины октаэдрические колонки, объединенные колонками из тригональных призм, центры которых заняты атомами W, в структуре корагоита. Образование призм сопровождается нарушением плотнейшей упаковки в расположении части кислородных атомов.

На природном материале изучен танталат кальция и натрия, обнаруженный в гранитных пегматитах Кольского п-ва (Волошин и др., 1985) и квалифицированный ранее как новый минеральный вид **унгурсаит**, который отличался от установленного кальциотантита и его синтетического аналога присутствием в составе небольшого количества Na и утроенной величиной параметра *c*. Уточнение структуры данного образца состава $(\text{Ca}_{0.94}\text{Na}_{0.06})(\text{Ta}_{3.86}\text{Nb}_{0.13})\text{O}_{10.97}$ (Ямнова и др., 1988) установило его полную структурную идентичность с **кальциотантитом**, в результате чего унгурсаит $\text{Ca}_5\text{NaTa}_4\text{O}_{65}(\text{OH})$ должен рассматриваться как Na-содержащая разновидность кальциотантита. Характерной особенностью строения кальциотантита, как и синтезированных в поликомпонентных системах методом раствор-расплавной кристаллизации ($T=1070-1420\text{K}$) танталатов и ниобата редкоземельных элементов, кальция и молибдена являются гетерополиэдрические каркасы, образованные совместно Ta-октаэдрами и крупными полиэдрами вокруг Ca-, Mo- или TR-катионов ($TR=\text{La},\text{Nd},\text{Sm}$). Для соединений **NdTaO₄** (Ямнова и др., 1986) **Nd_{0.33}TaO₃** (Пушаровский и др., 1986), **Nd_{1.67}(TaO₃)₅** (Пушаровский и др., 1987), **Sm₃Ta₁₇O₄₇** (Ямнова и др., 1988) определены новые структуры – производные от структурных типов фергусонита и перовскита. Уточнена структура синтетического La-содержащего ферсмита **(Ca_{0.95}La_{0.05})Nb_{1.99}O₆** (Ямнова и др., 1993), что указывает на возможность кристаллизации соединений структурного типа колумбита AB_2O_6 с частичной заменой в A-позиции катионов Ca^{2+} на La^{3+} . Для синтезированных **NdTa₇O₁₉** (Пушаровский и др., 1987) и **MoTa₁₂O₃₃** (Ямнова и др., 1989) установлено структурное родство с изученными ранее соответственно $\text{CeTa}_7\text{O}_{19}$ и $\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$.

Хромовый аналог хризоберилла **мариинскит $\text{Be}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$** , утвержденный ранее как новый минеральный вид, но структурно неизученный, обнаружен на месторождении Мариинское (Уральские Изумрудные копи) (Pautov *et al.*, 2011; Pautov *et al.*, 2013) в ассоциации с эсколаитом Cr_2O_3 и хромитом FeCr_2O_4 . В структуре мариинскита (Ямнова и др., 2014) установлено сосуществование двух компонент, каждая из которых принадлежит структурному типу оливина (**рис.31**). Кроме M1- и M2-позиций базисных атомов локализованы дополнительные M3- и M4-позиции, заселенные катионами Cr или Al, а также позиция бериллия, расположенная в центре Be2-тетраэдра. Основные особенности состава изученных двух образцов мариинскита отражены в кристаллохимических формулах, где в скобках указано содержание позиций M1, M2, M3, M4, Be1 и Be2:



Наличие в структуре мариинскита дополнительных M3- и M4- позиций, статистически (~20%) заселенных ионами Cr^{3+} , как и вакансии в основных M1- и

$M2$ - позициях, приводят к сильному искажению M -октаэдров и Be -тетраэдров со значительным разбросом расстояний катион–анион и, как следствие, понижению симметрии минерала от centrosymmetric пр.гр. $Pc2n$, характерной для минералов группы оливина, до ацентричной $P2_12_12_1$.

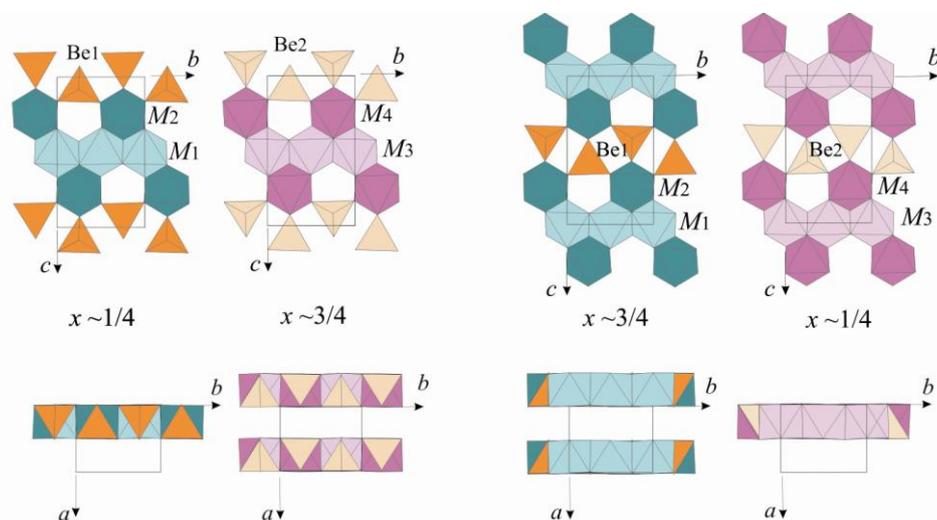


Рис. 31. Чередование одвиноподобных лент двух компонент (выделены разным цветом) в структуре мариинскита. Позиция $Be2$ -тетраэдра альтернативна позиции $Be1$ -тетраэдра (расстояние $Be1-Be2 \sim 1.4 \text{ \AA}$) и $M1$ - и $M2$ -октаэдрам (расстояние $M-Be \sim 1.7 \text{ \AA}$).

Особенности внутреннего строения и состава мариинскита объясняют образование сдвойникованных сростков и неудовлетворительное качество кристаллов, исследованных ранее. Возможность заселения вакантных октаэдрических позиций атомами хрома и алюминия сближает структуру мариинскита со структурами эсколаита Cr_2O_3 и хромита $FeCr_2O_4$ – минералами, находящимися с ассоциации с мариинскитом.

Новые **Bi-содержащие оксофосфаты**, основные структурные характеристики которых представлены в **таблице 5**, получены методом гидротермального синтеза в системе $Bi(OH)_3-NiCO_3-K_2CO_3-K_3PO_4$ (соотношение компонент $Bi_2O_3:NiO:K_2O:P_2O_5=1:1:1:1$; pH 6-7, T 690-700K, P 480-500 атм).

В одном из опытов были одновременно получены 3 вида кристаллов, различающихся как по внешним признакам (морфология, окраска), так и по составу и рентгенографическим данным (Volkov *et al.*, 2018). Следуя изложенным в (Krivovichev & Filatov, 2001; Krivovichev *et al.*, 2013) принципам анионоцентрированной кристаллохимии, в структурах выделяются цепочечные и слоистые мотивы, образованные из $[OBi_4]$ -тетраэдров и $[OBi_3]$ -треугольников. В структуре нового оксофосфата висмута $[O_2Bi_3]O(PO_4)$ (Aksenov *et al.*, 2018), присутствуют слои (001) из анион-центрированных тетраэдров и треугольников, в вершинах которых расположены атомы Bi. Трансляционно-идентичные вдоль оси c слои чередуются с межслоевым пространством, в котором размещаются изолированные PO_4 -тетраэдры (рис.32а). Доминирующим структурным фрагментом слоя являются сдвоенные цепочки $C8$, образованные из связанных по общим ребрам $[OBi_4]$ -тетраэдров с центрами в позициях O1 и O2 (рис.32б).

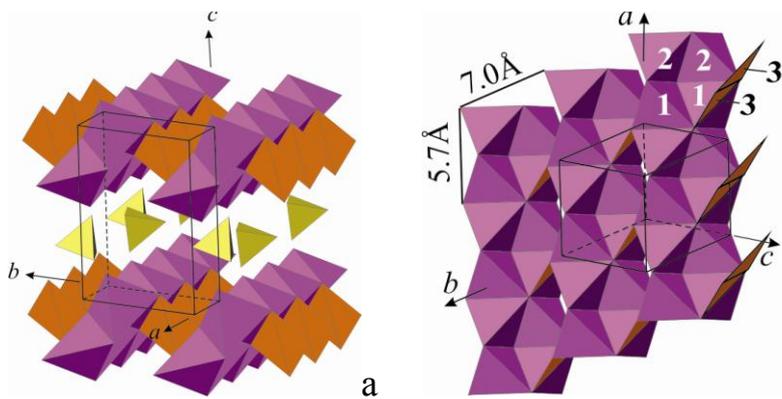


Рис. 32. Структура $[O_2Bi_3]O(PO_4)$: (а) общий вид; (б) Три трансляционно-идентичные по b сдвоенные цепочки $[O_2Bi_3]^{5+}$. Цифры – позиции атомов О в центрах тетраэдров (фиолетовые) и треугольников (коричневые). Параметры ячейки (5.7\AA) и (7.0\AA) соответствуют периоду цепочки и расстоянию между соседними по b цепочками.

По удлинению цепочки формируются наиболее прочные межатомные связи, что отмечено для многих флюоритоподобных оксидов и оксофосфатов висмута, а вакансии по атомам кислорода являются предпосылками для проявления ионной проводимости. Исследованный оксофосфат $[O_2Bi_3]O(PO_4)$ можно рассматривать не только как флюоритоподобную, но и как фазу, производную от структурно близкого с ним оксофосфата $[O_4Bi_5]O_{0.5}(PO_4)_2$ (Muktha & Guru Ro, 2006), для которого отмечена слабая ионная проводимость, что свидетельствует о возможности проявления этого свойства и для исследованного нами $[O_2Bi_3]O(PO_4)$.

В структуре $KBi_4Ni_2(PO_4)_3O_4$ (Ямнова и др., 2017) (рис.33) также присутствуют сдвоенные цепочки C8 состава $[O_2Bi_2Ni]^{4+}$, вытянутые вдоль параметра c и чередующиеся с изолированными PO_4 -тетраэдрами вдоль параметров a и b . Каждая цепочка (рис.33, правый) состоит из реберно-связанных $[OBi_3Ni]$ -тетраэдров. В результате в структуре формируется «катионный» блок (1) состава $\{[O_2Bi_2Ni]_2(PO_4)_2\}^{2+}$.

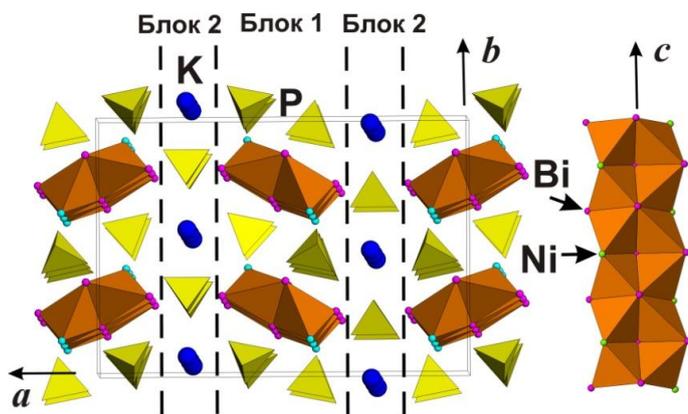


Рис. 33. Структура $KBi_4Ni_2(PO_4)_3O_4$.

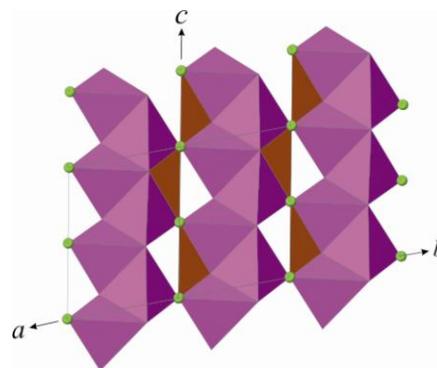


Рис. 34. Структура Ni- и P-аналога намибита $[O_2NiBi_2](OH)(PO_4)$.

Аналогичный блок (но нейтральный по заряду) присутствует в соединениях с общей формулой $[O_2BiM^{2+}_2](T^{5+}O_4)$ и в частности в структуре оксофосфата

висмута и цинка $[\text{O}_2\text{BiZn}_2](\text{PO}_4)$ (Ketatni *et al.*, 2000). Изменение соотношения Bi/M^{2+} в цепочке в сторону увеличения количества висмута приводит к положительному заряду блока **1**, который компенсируется за счет внедрения между блоками **1** дополнительного «анионного» блока **2** состава $\{\text{K}(\text{PO}_4)\}^{2-}$. Таким образом, можно говорить о модулярном строении соединения $\text{KBi}_4\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_3\text{O}_4$.

Для Ni- и Bi-оксофосфата $[\text{O}_2\text{NiBi}_2](\text{OH})(\text{PO}_4)$, (Aksenov *et al.*, 2017) и изоструктурного с ним природного Cu- и Bi- ванадата намибита $[\text{O}_2\text{CuBi}_2](\text{OH})(\text{VO}_4)$ (Kolitsch & Giester, 2000), также характерно образование полиэдров с атомами Bi и Ni(Cu) в вершинах тетраэдров вокруг атомов O и треугольников вокруг OH-группы. В обеих структурах (**рис.34**) доминирующий фрагмент – слои порового типа **L9**, образованные в результате объединения через концевые Ni(Cu)-вершины тетраэдров, связанных по общим Bi–Bi-ребрам в цепочки **C3**. Связующую роль также играют расположенные в пустотах треугольники, образованные из двух Ni(Cu)-вершин и одной Bi-вершины вокруг OH-группы.

Заключение и основные выводы.

В результате исследования 32 природных и 19 синтетических соединений установлено 28 новых структурных типов, из них 17 – в минералах.

В структурах чисто щелочных силикатов мегациклита, ревдита, грумантита и высокощелочного с содержанием переходных элементов интерсилита установленные новые анионные мотивы из Si-тетраэдров представляют четыре основных типа кремнекислородных радикалов: островной, цепочечный, каркасный и слоистый. В последнем случае данный радикал является частью гетерополиэдрических комплексов – трехслойных пакетов $(T_{\infty\infty}O_{\infty}T_{\infty\infty})$, в формировании O-составляющей которых участвуют Na, а также Mn и (Ti, Nb). Таким образом, интерсилит является представителем нового типа ленточно-слоистых силикатов.

Для силикатов щелочных, щелочноземельных и переходных элементов характерно образование трехслойных пакетов $(H_{\infty\infty}O_{\infty\infty}H_{\infty\infty})$, в которых в образовании H-слоя, наряду с Si, участвуют переходные элементы, а O-слой образован щелочноземельными, переходными и реже щелочными элементами. $(H_{\infty\infty}O_{\infty\infty}H_{\infty\infty})$ -пакеты с различной конфигурацией H-составляющей являются доминирующими структурными фрагментами гетерофиллосиликатов перротита, моноклинного магнезиострофиллита (лобановита) – представителей новых структурных типов, – и триклинного астрофиллита. Объединение по общим вершинам соседних пакетов приводит к образованию псевдокаркасных структур с взаимно перпендикулярными каналами, заполненными крупными катионами, что определяет промежуточное положение данных минералов между гетерофиллосиликатами и соединениями с гетерокаркасными структурами.

Разнообразие сформированных с участием Si-тетраэдров и *M*-октаэдров (*M*-переходный элемент) гетерополиэдрических каркасов в структурах исследованных тайканита, страховита и бельковита, а также минералов групп ловозерита и лабунцовита определяется вариативностью типов кремнекислородных радикалов (цепочки, четверные и шестерные кольца, диортогруппы) при преимущественно цепочечных (за исключением ловозерита) радикалов из *M*-октаэдров. Широкое разнообразие минеральных видов в группах ловозерита и лабунцовита связано с особенностями распределения катионов в пустотах и некоторых позициях каркаса при сохранении неизменной его геометрии. Это подтверждается находками новых представителей ловозеритовой (капустинит, литвинскит, ловозеритоподобный Na,Zr-силикат) и лабунцовитовой (карупмёллерит-Са, гьердингенит-Са, гьердингенита-Na) групп минералов.

Однородные каркасы флюоборитового, арканитового и оливинового типов, образованные из Са-полиэдров – отличительная черта строения чисто кальциевых силикатов соответственно джаффеита, ларнита и кальцио-оливина. Оливиноподобный каркас из Al,Cr-октаэдров присутствует в структуре сложного оксида мариинскита, а α -PbO₂-подобный каркас из Mn,Nb,Ta,Ti,Fe-октаэдров и W-тригональных призм – тантало-ниобата корагоита. В отличие от корагоита, для исследованных Са-, Мо- и *TR*-танталатов (*TR*=La,Nd,Sm) и Са-ниобата более характерны гетерополиэдрические каркасы, образованные совместно Та-октаэдрами и крупными полиэдрами вокруг крупных катионов.

Характерной особенностью структур новых высоконатриевых карбонатов минеевита и тулюокита, являются гетерополиэдрические Ва,*TR*,CO₃-комплексы. В данных структурах натрий выполняет цементирующую функцию, связывая в единую постройку островные одиночные Ва,CO₃- и спаренные *TR*,CO₃-комплексы минеевита и линейные Ва,*TR*,CO₃-комплексы тулюокита. В структуре Na,Ca,Mn-рувиллита – фторкарбоната с меньшим количеством Na и отсутствием крупных Ва и *TR*-элементов, октаэдры и семивершинники с близкими размерами вокруг натрия, кальция и марганца образуют однородный каркас, в пустотах которого расположены CO₃-треугольники.

Для гидратированных кальциевых и кальций-натриевых боратов характерно образование «рыхлых» и малостойких структур с борокислородными радикалами островного (гексагидроборит), ленточного (ярандолит) и слоистого (студеницит и шесть синтетических боратов) типа, в которых цементирующую роль, наряду с Са(Na)-полиэдрическими постройками, играют водородные связи. Для кальций-литиевых боратов характерны более плотные гетерокаркасные структуры, в формировании которых участвуют Li-полиэдры, связанные с В-полиэдрами гофрированных слоев в структуре Са,Li-пентабората и объемных В,О-радикалов в структуре сложнослоистого Са,Na,Li-мегабората.

В целом, формирование новых структурных типов исследованных природных и синтетических соединений определяется не только характером анионных мотивов, но и соотношением щелочных, щелочноземельных и переходных элементов в составе соединения, формой их вхождения в структуру и способами комбинаций с анионными радикалами. Отмеченные тесные ассоциации минералов коррелируют с присутствием в их структурах общих устойчивых фрагментов с наиболее прочными связями.

Полученные новые данные по структурам природных и синтетических представителей классов силикатов, боратов, карбонатов, карбонатоборатов, сложных оксидов и оксофосфатов, – дополнили минералогическую и кристаллохимическую систематику неорганических соединений. Проведенные исследования особенностей строения, в том числе указывающих на потенциальные свойства, механизмов трансформаций и формирования новых структурных типов, – расширяют представления о минералогии и кристаллохимии относящихся к различным классам соединений щелочных, щелочноземельных и переходных элементов. Обобщения и выводы, сделанные на основе исследований, направлены на решение фундаментальной проблемы структурной минералогии – выявления взаимосвязей состав-структура-свойство-генезис.

Таблица 1. Основные характеристики силикатов щелочных, щелочноземельных и переходных элементов.

Минерал/формула	Симм., пр.гр.	Параметры ячейки		V, Å ³	Z	R _{hkl} /число отражений, I>2σ(I)/ число уточняемых параметров
		a, Å	α, град			
Грумантит* Na[Si ₂ O ₄ (OH)]·H ₂ O	Ромб., <i>Fdd2</i>	15.979(8)		2090.6(3)	16	0.043/707/63
Ревдит* Na ₁₆ [Si ₄ O ₆ (OH) ₅] ₂ [Si ₈ O ₁₅ (OH) ₆]·(OH) ₁₀ ·28H ₂ O	Мон., <i>C2</i>	53.83(4)	96.78(1)	3680(8)	2	0.084/1785/522
Мегациклит*** Na ₁₆ K ₂ [Si ₁₈ O ₃₆ (OH) ₁₈]·38H ₂ O	Мон., <i>P2₁/c</i>	24.91(5)	94.47(9)	4424.1(7)	2	0.048/2860/714
Интерсилит*** (Na _{0.80} K _{0.45})Na ₅ Mn ²⁺ (Ti _{0.75} Nb _{0.25})[Si ₁₀ O ₂₄ (OH)]· (O,OH)(OH) ₂ ·4H ₂ O	Мон., <i>I2/m</i>	13.033(6)	99.62(4)	2950(2)	4	0.066/1881/268
Перротит* (Na,Ca) ₂ (Ba,K) ₂ {(Mn,Fe) ₈ · [(Ti,Nb) ₄ O ₄ (OH) ₂ (Si ₂ O ₇) ₄](OH,F) ₄ }	Мон., <i>C2</i>	10.731(2)	121.19(2)	3084(1)	4	0.062/3458/561
Астрофиллит K ₂ Na{Fe ₇ [Ti ₂ (Si ₄ O ₁₂) ₂ O ₂ F](OH) ₄ }	Трикл., <i>A1</i>	5.365(2)	84.87(6)	1300.5(1)	2	0.041/3778/236
Лобановит (магнезиоастрофиллит*) K ₂ Na{Na(Fe,Mn) ₄ Mg ₂ [Ti ₂ (Si ₄ O ₁₂) ₂ O ₂](OH) ₄ }	Мон., <i>A2</i>	10.370(3)	99.55(2)	1258.8(2)	2	0.057/1720/204
Тайканит* Sr ₂ Ba{Mn ₂ [Si ₄ O ₁₂]O ₂ }	Мон., <i>C2</i>	14.59(1)	93.28(6)	581.8(2)	2	0.035/1027/99
Страховит*** NaBa ₃ {(Mn ²⁺ ,Mn ³⁺) ₄ [Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂]·[Si ₂ O ₇]O ₂ F}·H ₂ O	Ромб., <i>Pnma</i>	23.42(1)		2062.9(1)	4	0.063/964/180
Бельковит** Ba ₃ Si ₄ (Ti _{1.2} Nb _{4.8})O _{25.4}	Гекс., <i>P6₂m</i>	9.03(1)		555.6(1)	1	0.040/166/32
Литвинскит*** (Na, H ₂ O,□) ₃ □ ₃ {(□,Na,Mn) Zr[Si ₆ O ₁₂ (OH,O) ₆]}	Мон., <i>Cm</i>	10.589(7)	92.91(5)	794.7(2)	2	

		7.355(5)				0.065/1398/149
Капустинит*** (Na _{5.5} □ _{0.5}) { (□ _{0.75} Mn _{0.25})(Zr _{0.7} □ _{0.3} [Si ₆ O ₁₆ (OH) ₂] }	Мон., C2/m	10.69(1) 10.31(1) 7.407(9)	92.4(1)	816(1)	2	0.0750/839/81
Ловозерит (Na,□) ₃ □ ₃ { (Ca,Na,□)Zr[Si ₆ O ₁₂ (OH) ₃ (OH,O) ₃] } ·H ₂ O	Триг., R 3	10.18(1) 13.13(2)		1178(3)	3	0.077/753/95
Тисиналит (Na _{2.1} □ _{0.9})□ ₃ { (□ _{0.7} Mn ²⁺ _{0.2} Ca _{0.1}) ₂ (Ti,Zr,Nb,Fe ³⁺)· [Si ₆ O ₈ (O,OH) ₁₀] }	Триг., P $\bar{3}$	10.036(5) 12.876(9)		1123(1)	3	0.057/951/123
Новый Na,Zr-ловозеритоподобный силикат (Na,K,□) ₃ □ ₃ { (Na _{0.5} Mn _{0.2} □ _{0.3}) Zr[Si ₆ O ₁₂ (OH,O) ₆] }	Триг., R 3m	10.1857(6) 13.139(1)		1180.5(2)	3	0.072/483/60
Карупмёллерит-Са** (Na,Ca,K) ₂ Ca { (Nb,Ti) ₄ [(Si ₄ O ₁₂) ₂ (O,OH) ₄] } ·7H ₂ O	Мон., C2/m	14.641(1) 14.214(1) 7.9148(2)	117.36(1)	1463(2)	2	$R_p/R_{wp}/R_B/R_F$ 0.0283/0.0391/0.0228/0.0166 1407/68
Гьердингенит-Na** (K,Na) ₂ Na { (Nb,Ti) ₄ [(Si ₄ O ₁₂) ₂ (OH,O) ₄] } ·5H ₂ O	Мон., C2/m	14.6119(5) 14.1426(6) 7.9022(6)	117.432(6)	1449(7)	2	$R_p/R_{wp}/R_B/R_F$ 0.0341/0.0439/0.0138/0.0096 1631/102
Гьердингенит-Са** K ₂ Ca { (Nb,Ti) ₄ [(Si ₄ O ₁₂) ₂ (O,OH) ₄] } ·6H ₂ O	Мон., C2/m	14.6365(6) 14.2059(5) 7.8919(4)	117.467(5)	1456(5)	2	$R_p/R_{wp}/R_B/R_F$ 0.0274/0.0372/0.0388/0.0229 1114/112
Кальциооливин** γ-Са ₂ [SiO ₄]	Ромб., Pbnm	5.07389(7) 11.21128(14) 6.75340(9)		384.170(5)	4	$R_p/R_{wp}/R_B/R_F$ 0.0644/0.0852/0.0498/0.0690 224/32
Ларнит β-Са ₂ [SiO ₄]	Мон., P2 ₁ /n	5.5051(3) 6.7551(3) 9.3108(5)	94.513(4)	345.17(3)	4	0.053/1071/65
Джаффеит Са ₆ [Si ₂ O ₇](OH) ₆	Триг., P3	10.035(5) 7.499(3)		654.0(3)	2	0.030/871/84

*Новый структурный тип. **Новый минеральный вид, открытый при участии автора.

Таблица 2. Основные характеристики боратов и карбонатоборатов щелочных и щелочноземельных элементов.

Минерал/формула	Симм., пр.гр.	Параметры ячейки		V, Å ³	Z	R _{hkl} /число отражений, I>2σ(I)/ число уточняемых параметров				
		a, Å	α, град				b, Å	β, град	c, Å	γ, град
Гидроксилборит** Mg ₃ (BO ₃)[(OH) _{2.04} F _{0.96}]	Гекс., P6 ₃ /m	8.924 (5)		3.116 (1)		214.9(2)	2	0.054/238/25		
Студеницит*** NaCa ₂ [B ₉ O ₁₄ (OH) ₄]·2H ₂ O	Мон., P2 ₁ /b	11.503(7)		10.53(1)	99.48(7)	1502.96(15)	4	0.051/4925/312		
Ярандолит*** Ca[B ₃ O ₄ (OH) ₃]	Мон., P2 ₁ /a	8.386(3)		8.142(4)	98.33(3)	7.249(3)	489.7 (1)	4	0.035/2914/103	
Ca[B ₃ O ₅ (OH)] – диморф фабианита	Ромб., Pna2 ₁	13.4901(6)		6.9576(3)		4.3930(2)	412.32(3)	4	0.043/972/95	
Синтетический Ca-аналог стронциоборита Ca[B ₈ O ₁₁ (OH) ₄]	Мон., P2 ₁	7.4480(5)		8.2627(5)	108.331(1)	9.8102(6)	573.09	2	0.050/2663/229	
Синтетический аналог гексагидроборита Ca[B(OH) ₄]·2H ₂ O	Мон., P2/c	7.9941(3)		6.6321(2)	104.166(4)	7.9871(3)	410.58(3)	2	0.026/1196/84	
Ca ₂ [B ₅ O ₈ (OH)] ₂ ·[B(OH) ₃]·H ₂ O*	Трикл., P 1	6.6620(4)	103.372(5)	6.5990(4)	78.296(5)	10.5830(6)	120.931(7)	386.30(4)	1	0.071/4263/314
Ca[B ₅ O ₈ (OH)]·H ₂ O*	Мон., P2 ₁ /c	6.5303(9)		19.613(3)	119.207(2)	6.5303(9)	730.1(6)	4	0.076/1336/153	
CaLi ₄ [B ₅ O ₈ (OH) ₂] ₂ *	Ромб., Pb2n	8.807(7)		9.372(3)		8.265(6)	682.2(9)	2	0.056/2617/166	

$\text{Li}_3[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]\text{-II}^*$	Ромб., <i>Pn2b</i>	8.499(5) 9.308(3) 26.52(1)	2097.96(14)	12	0.052/1582/526
$\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Na}_x\text{Ca}_{0.5-x})[\text{B}_3^t\text{B}_2^\Delta\text{O}_8(\text{OH})(\text{O}_{1-x}\text{OH}_x)]\cdot(\text{CO}_3)$, ($x \leq 0.5$)	Мон., <i>C2/c</i>	11.1848(3) 6.4727(2) 96.364(3) 25.8181(7)	1857.60(9)	8	0.039/2663/210
$\text{Ca}_6\text{Na}_{(2-x)}\text{Li}_5[\text{B}_{12}^t\text{B}_{10}^\Delta\text{O}_{36}(\text{O},\text{OH})_6](\text{CO}_3)(\text{OH})\cdot(\text{OH})_{(1-x)}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, ($x \sim 0.4$)*	Триг., <i>R3</i>	8.99(2) 35.91(2)	2513(2)	3	0.072/3281/272

Таблица 3. Основные характеристики карбонатов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов.

Минерал/формула	Симм., пр.гр.	Параметры ячейки		$V, \text{\AA}^3$	Z	R_{hkl} /число отражений, $I > 2\sigma(I)$ / число уточняемых параметров
		$a, \text{\AA}$	α , град			
Тулиокит*** $\text{Na}_6\text{BaTh}(\text{CO}_3)_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Триг., <i>R3</i>	14.175(7) 8.605(4)		1497.4(6)	3	0.035/565/58
Минеевит-(Y)*** $\text{Na}_{25}\text{BaTR}_2(\text{CO}_3)_{11}(\text{HCO}_3)_4(\text{SO}_4)_2\text{F}_2\text{Cl}$ ($TR = \text{Y}_{0.55}\text{Gd}_{0.25}\text{Dy}_{0.20}$)	Гекс., <i>P63/m</i>	8.811(7) 37.03(3)		2490(4)	2	0.037/518/75
Рувиллит* $\text{Na}_3\text{Ca}(\text{Mn},\text{Ca})(\text{CO}_3)_3\text{F}$	Мон., <i>Cc</i>	8.012(4) 15.79(1) 100.78(7) 7.019(8)		872.3(5)	4	0.037/1209/162
Анкилит-(Ce) (образец 52) $(\text{Sr}_{0.49}\text{Ce}_{0.48}\text{Ca}_{0.02}\text{Ba}_{0.01})(\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})(\text{CO}_3)_2\cdot(\text{OH},\text{F})_{0.98}\cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$	Ромб., <i>Pmc21</i>	5.0634(1) 8.5898(1) 7.2781(1)		316.55(1)	2	$R_p/R_{wp}/R_B/R_F$ 0.0145 /0.0190/0.0153 /0.0143 437/90
Анкилит-(Ce) (образец 54) $(\text{Ce}_{1.13}\text{Sr}_{0.80}\text{Ca}_{0.06}\text{Ba}_{0.02})(\text{CO}_3)_2(\text{OH},\text{F})_{1.15}\cdot \text{H}_2\text{O}$	Ромб., <i>Pmcn</i>	5.0577(1) 8.5665(2) 7.3151(2)		316.94(1)	2	$R_p/R_{wp}/R_B/R_F$ 0.0187 /0.0238/0.0134 /0.0163 237/50

Таблица 4. Основные характеристики сложных оксидов щелочноземельных и переходных элементов.

Минерал/формула	Симм., пр.гр.	Параметры ячейки		V, Å ³	Z	исло отражений, I>2σ(I)/ уточняемых параметров			
		a, Å	α, град				b, Å	β, град	c, Å
Мариинскит* (образец 1) Cr _{1.43} Al _{0.64} Ve _{0.9} O ₄	Ромб., P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4.487(1)		5.629(1)		9.732(2)	245.78(6)	4	0.089/347/80
Мариинскит* (образец 2) Cr _{1.32} Al _{0.74} Ve _{0.9} O ₄	Ромб., P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4.478(1)		5.620(1)		9.746(2)	245.27(8)	4	0.061/304/80
Корагоит*** (Mn ²⁺ _{1.76} Mn ³⁺ _{1.0} Fe ²⁺ _{0.1} □ _{0.14})(Nb _{0.8} Mn _{0.2}) ₂ (Nb _{2.0} Ta _{0.65} W _{0.1} □ _{0.25})(W _{1.71} Ti _{0.09} □ _{0.20})O ₂₀	Мон., P2 ₁	24.73(2)		5.056(3)	103.50(7)	5.760(3)	700.5(9)	2	0.054/1041/170
Кальциотантит («унгурсаит») (Ca _{0.94} Na _{0.06})(Ta _{3.86} Nb _{0.13})O _{10.97}	Гекс., P6 ₃ 22	6.245(3)		12.323(4)			416.2(5)	2	0.029/642/27
Синтетический La-содержащий аналог ферсмита (Ca _{0.95} La _{0.05})Nb _{1.99} O ₆	Ромб., Pcam	5.752(1)		15.004(4)		5.231(1)	451.45	4	0.044/917/42
NdTaO ₄ *	Мон., Pa	5.422(2)		5.596(2)	96.76(4)	5.242(2)	157.9(6)	2	0.057/708/51
Nd _{0.33} TaO ₃ *	Тетр., P4mm	7.822(2)		3.883(2)			237.6(3)	4	0.067/329/35
Nd _{1.67} (TaO ₃) ₅ *	Тетр., P4/m	12.551(2)		3.8944(2)			613.5(1)	2	0.067/329/34
NdTa ₇ O ₁₉	Гекс., P6 ₃ /mcm	6.219(1)		19.95(2)			668.2(6)	2	0.065/376/25
MoTa ₁₂ O ₃₃	Мон., I2/m	17.755 (5)		3.824(1)	106.34(3)	19.405(6)	1264.3(9)	2	0.066/2343/191

$\text{Sm}_3\text{Ta}_{17}\text{O}_{47}^*$	Мон., $P2/m$	12.591(5) 3.891(1) 102.86(3) 19.161(9)	915.3(7)	1	0.084/2440/216
--	-----------------	--	----------	---	----------------

Таблица 5. Основные характеристики синтетических оксофосфатов висмута, никеля и калия.

Формула	Симм., пр.гр.	Параметры ячейки		$V, \text{Å}^3$	Z	R_{hkl} /число отражений, $I > 2\sigma(I)$ / число уточняемых параметров				
		$a, \text{Å}$	$\alpha, \text{град}$				$b, \text{Å}$	$\beta, \text{град}$	$c, \text{Å}$	$\gamma, \text{град}$
$\text{Bi}_3(\text{PO}_4)\text{O}_3^*$	Трикл., $P\bar{1}$	5.6840(6)	78.958(2)	7.0334(7)	77.858(2)	9.1578(9)	68.992(2)	331.41(6)	2	0.044/1445/131
Ni,P-аналог намибита $\text{Ni}(\text{BiO})_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$	Трикл., $P\bar{1}$	6.3220(3)	90.483(5)	6.9043(4)	107.219(5)	7.5641(5)	110.758(5)	292.51(3)	1	0.041/1637/124
$\text{KBi}_4\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_3\text{O}_4^*$	Ромб., $Pnma$	13.623(1)		19.610(2)		5.4377(3)		1452.64(2)	4	0.058/3606/141

Список основных публикаций по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности

(исключая 10 статей в сборниках, одну главу в коллективной монографии и тезисы 51 доклада)

1. Соколова Е.В., Ямнова Н.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура ромбической модификации Li-бората $\text{Li}_3[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]\text{-II}$ // Кристаллография¹. 1980. Т.25. №4. С.716-721.
2. Егоров-Тисменко Ю.К., Соколова Е.В., Смирнова Н.Л., Ямнова Н.А. Кристаллохимические особенности минералов, родственных структурному типу глазерита // Минералогический журнал. 1984. Т. 6. № 6. С. 3-9.
3. Ямнова Н.А., Пушаровский Д.Ю., Богданова А.В., Леонюк Л.И. NdTaO_4 – новый структурный тип в ряду TRTaO_4 // Кристаллография¹. 1986. Т. 31. №5. С.892-896.
4. Пушаровский Д.Ю., Ямнова Н.А., Богданова А.В., Леонюк Л.И. Кристаллическая структура $\text{Nd}_{0,33}\text{TaO}_3$ – новой полиморфной модификации NdTa_3O_9 // Кристаллография.1986¹. Т. 31. № 5. С. 897-900.
5. Пушаровский Д.Ю., Ямнова Н.А., Леонюк Л.И., Богданова А.В. Кристаллические структуры Nd-танталатов: новые формы $\text{Nd}(\text{TaO}_3)_3$ и $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$ // Кристаллография¹.1987.Т.32. №6. С. 1392-1398.
6. Ямнова Н.А., Пушаровский Д.Ю., Леонюк Л.И., Богданова А.В. Кристаллическая структура $\text{Sm}_3\text{Ta}_{17}\text{O}_{47}$ // Кристаллография¹. 1988. Т. 33. № 3. С. 609-612.
7. Ямнова Н.А., Пушаровский Д.Ю., Волошин А.В. Об идентичности унгуурсита с кальцитантитом и синтетическим $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$ // Кристаллография¹. 1988. Т. 33. №4. С. 845-847.
8. Ямнова Н.А., Леонюк Л.И., Богданова А.В., Пушаровский Д.Ю. Кристаллическая структура $\text{MoTa}_{12}\text{O}_{33}$ // Кристаллография¹. 1989а. Т. 34. №2. С. 301-305.
9. Ямнова Н.А., Пушаровский Д.Ю., Леонюк Л.И. Кристаллическая структура NdTa_3O_9 // Кристаллография¹. 1989б. Т. 34. № 4. С. 1017-1017.
10. Ямнова Н.А., Пушаровский Д.Ю., Андрианов В.И., Расцветаева Р.К., Хомяков А.П., Михеева М.Г. Новый тип кремнекислородного радикала в структуре грумантита $\text{Na}[\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})]\text{H}_2\text{O}$ // Доклады АН СССР. 1989. Т.305. №4. С.868-871. (англ. версия опубликована в журнале *Soviet Physics Doklady*, 2017 *Impact Factor:0.558*)
11. Ямнова Н.А., Пушаровский Д.Ю., Волошин А.В. Кристаллическая структура тулюокита – нового природного Na,Ba,Th-карбоната // Доклады АН СССР. 1990. Т. 310. № 1. С.99-102.
12. Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Волошин А.В., Богданова А.Н., Ямнова Н.А., Пушаровский Д.Ю. Тулюокит $\text{Na}_6\text{BaTh}(\text{CO}_3)_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – новый водный карбонат натрия, бария и тория из щелочных пегматитов Хибинского массива (Кольский полуостров) // Минералогический журнал 1990. Т. 12. № 3. С. 74-78.

13. Ямнова Н.А., Пушаровский Д.Ю., Волошин А.В. Кристаллическая структура бельковита – нового природного (Ba,Nb)-силиката // Кристаллография¹. 1990. Т. 35. №2. С. 346-348.

14. Волошин А.В., Субботин В.В., Пахомовский Я.А., Бахчисарайцев А.Ю., Ямнова Н.А., Пушаровский Д.Ю. Бельковит $\text{Ba}_3(\text{Nb,Ti})_6(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_{12}$ – новый минерал из карбонатитов массива Вуориярви (Кольский полуостров) // Доклады АН СССР. 1990. Т. 315. №5. С.1218-1220.

15. Ямнова Н.А., Пушаровский Д.Ю., Хомяков А.П., Вяткин С.В. Кристаллическая структура нового природного фторкарбоната $\text{Na}_3\text{Ca}(\text{Mn,Ca})(\text{CO}_3)_3\text{F}$ // Кристаллография¹. 1991. Т. 36. № 1. С. 30-33.

16. Хомяков А.П., Полежаева Л.И., Рогачев Д.Л., Ямнова Н.А., Пушаровский Д.Ю. Новый природный фторкарбонат $\text{Na}_3\text{Ca}(\text{Mn,Ca})(\text{CO}_3)_3\text{F}$ из Ловозерского щелочного массива // Вестник Московского университета. 1991. сер.4. Геология. №1. С. 85-88. (англ. версия опубликована в журнале *Moscow University Geology Bulletin*, 2016 Impact Factor:0.325)

17. Voloshin A.V., Subbotin V.V., Pakhomovskii Ya.A., Bakhchisaraitsev A.Yu., Yamnova N.A., Pushcharovskii D.Yu. Belkovite – a new barium-niobium silicate from carbonatites of the Vuoriyarvi massif (Kola Peninsula, USSR) // Neues Jahrbuch für Miner. Monatsh. 1991. Н. 1. Р. 23-31.

18. Ямнова Н.А., Расцветаева Р.К., Пушаровский Д.Ю., Мернаф Т., Михеева М.Г., Хомяков А.П. Кристаллическая структура нового кольцевого Na,K-силиката $\text{Na}_{16}\text{K}_2[\text{Si}_{18}\text{O}_{36}(\text{OH})_{18}]\cdot 38\text{H}_2\text{O}$ // Кристаллография¹. 1992. т.37. №2. С. 334-344.

19. Ямнова Н.А., Пушаровский Д.Ю., Мернаф Т., Калинин В.В., Калачева Л.В. Кристаллическая структура нового природного Na,Ba,Mn-фторсиликата // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 2. С. 345-351.

20. Ямнова Н.А., Пушаровский Д.Ю., Вяткин С.В., Хомяков А.П. Кристаллическая структура нового природного Na,Ba,TR-фтор, хлор, сульфатокарбоната $\text{Na}_{25}\text{BaTR}_2(\text{CO}_3)_{11}(\text{HCO}_3)_4(\text{SO}_4)_2\text{F}_2\text{Cl}$ // Кристаллография¹. 1992. Т. 37. №6. С. 1396-1402.

21. Хомяков А.П., Полежаева Л.И., Ямнова Н.А., Пушаровский Д.Ю. Минеевит-(Y) $\text{Na}_{25}\text{Ba}(\text{Y,Gd,Dy})_2(\text{CO}_3)_{11}(\text{HCO}_3)_4(\text{SO}_4)_2\text{F}_2\text{Cl}$ – новый минерал Записки ВМО. 1992. №6. С. 138-143.

22. Ямнова Н.А., Калачева Л.В., Пушаровский Д.Ю., Калинин В.В., Кристаллическая структура тайканита $\text{Sr}_2\text{BaMn}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]\text{O}_2$ // Кристаллография¹. 1992. Т. 37. №3. С. 613-616.

23. Расцветаева Р.К., Михеева М.Г., Ямнова Н.А., Пушаровский Д.Ю., Хомяков А.П. Кристаллическая структура ревидита $\text{Na}_{16}[\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_5]_2[\text{Si}_8\text{O}_{15}(\text{OH})_6](\text{OH})_{10}\cdot 28\text{H}_2\text{O}$ // Кристаллография¹. 1992. Т. 37. № 5. С. 1177-1184.

24. Ямнова Н.А., Леонюк Н.И., Цомирова Э.С. Кристаллическая структура синтетического La-содержащего ферсмита // Кристаллография. 1993. Т.38. №1. С.232-233.

25. Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Ямнова Н.А., Пушаровский Д.Ю. Мегациклит $\text{Na}_8\text{K}[\text{Si}_9\text{O}_{18}(\text{OH})_9]\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ – новый минерал // Записки ВМО.1993. №1. С.125-128.

26. Ямнова Н.А., Сарп Х., Егоров-Тисменко Ю.К., Пушаровский Д.Ю. // Кристаллическая структура джаффеита // Кристаллография. 1993. Т. 38. № 4. С. 73-78.
27. Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Пушаровский Д.Ю., Малинко С.В., Дорохова Г.И. Кристаллическая структура нового природного Na,Ca-гидробората $\text{NaCa}_2[\text{B}_9\text{O}_{14}(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Кристаллография². 1993. Т. 38. № 6. С. 71-76.
28. Калинин В.В., Пушаровский Д.Ю., Ямнова Н.А., Диков Ю.П., Борисовский С.Е. Страховит $\text{NaBa}_3(\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+})_4\text{Si}_6\text{O}_{19}(\text{OH})_3$ – новый натрий содержащий силикат бария и марганца // Записки ВМО. 1994. №.4. С.94-97.
29. Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Малинко С.В., Пушаровский Д.Ю., Дорохова Г.И. «Кристаллическая структура нового природного кальциевого гидробората $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$ » // Кристаллография². 1994. Т. 39. № 6. С. 991-993.
30. Ямнова Н.А., Пушаровский Д.Ю., Волошин А.В. Кристаллическая структура нового природного Mn,W-танталониобата // Кристаллография². 1995. Т. 40. №3. С. 469-475.
31. Малинко С.В., Аничич С., Йоксимович Д., Лисицын А.Е., Дорохова Г.И., Ямнова Н.А., Власов В.В., Озол А.А. Студеницит $\text{NaCa}_2[\text{B}_9\text{O}_{14}(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – новый борат из Сербии, Югославия // Записки ВМО.1995. №.3. С. 57-64.
32. Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Хомяков А.П. Кристаллическая структура нового природного (Na,Mn,Ti)-филлосиликата // Кристаллография². 1996. Т. 41. №2. С. 257-262.
33. Егоров-Тисменко Ю.К., Ямнова Н.А., Хомяков А.П. «Новый представитель ленточно-слоистых силикатов с инвертированными тетраэдрическими постройками // Кристаллография².1996. Т. 41. № 5. С. 826-830.
34. Хомяков А.П., Робертс А., Нечелюстов Г.Н., Ямнова Н.А., Пушаровский Д.Ю. Интерсилит $\text{Na}_6\text{MnTi}[\text{Si}_{10}\text{O}_{24}(\text{OH})](\text{OH})_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – новый минерал с новым типом ленточно-слоистого кремнекислородного радикала // Записки ВМО. 1996. №.4. С. 79-85.
35. Волошин А.В., Пахомовский Я.А., Бахчисарайцев А.Ю., Пушаровский Д.Ю., Ямнова Н.А. Корагоит – новый минерал из гранитных пегматитов Ю-3 Памира, Таджикистан // Доклады РАН. 1997. Т.353. №4. С.10-16.
36. Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Пеков И.В. Кристаллическая структура перролтита из Приазовья // Кристаллография². 1998. Т. 43. № 3. С.439-448.
37. Shi Nicheng, Ma Zhesheng, Li Guavu, Yamnova N.A., Pushcharovsky D.Yu., Structure Refinement of Monoclinic Astrophyllite // Acta crystallogr. 1998. B54. P. 109-114. (2018/2019 Impact Factor:6.467) (**Top25**)
38. Пеков И.В., Беловицкая Ю.В., Карташов П.М., Чуканов Н.В., Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К. Новые данные о перротите (Приазовье) // Записки ВМО. 1999. №3. С.112-120.
39. Пеков И.В., Екименкова И.А., Чуканов Н.В., Задов А.Е., Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К. Литвинскит – новый минерал // Записки ВРМО. 2000. №1. С.45-53.
40. Ямнова Н.А., Пеков И.В., Кабалов Ю.К., Шнайдер Ю., Чуканов Н.В. Кристаллическая структура нового Ca,Nb-представителя группы лабунцовита //

Доклады РАН. 2000. Т. 375. № 4. С.487-490. (англ. версия опубликована в журнале *Doklady Chemistry*, 2018/2019 Impact Factor:0.58)

41. Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Злыхенская И.В., Хомяков А.П. Уточненная кристаллическая структура триклинного высокожелезистого астрофиллита // Кристаллография². 2000. Т. 45. № 4. С. 642-648.

42. Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Пеков И.В., Екименкова И.А. Кристаллическая структура литвинскита – нового природного представителя группы ловозерита // Кристаллография². 2001. Т. 46. №2. С. 230-233.

43. Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Пеков И.В. Уточненная кристаллическая структура ловозерита $\text{Na}_2\text{CaZr}[\text{Si}_6(\text{O},\text{OH})_{18}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ // Кристаллография². Т. 46. № 6. 2001. С. 1019-1023.

44. Беловицкая Ю.В., Пеков И.В., Гобечия Е.Р., Ямнова Н.А., Кабалов Ю.К. Кристаллические структуры двух модификаций анкилита // Кристаллография². 2002.Т.47. №2. С. 259-264.

45. Pekov I.V., Chukanov N.V., Petersen O.V., Zadov A.E., Yamnova N.A., Kabalov Yu.K., Schneider J. Karupmollerite-Ca, $(\text{Na},\text{Ca},\text{K})_2\text{Ca}(\text{Nb},\text{Ti})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O},\text{OH})_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, a new mineral of the labuntsovite group from the Pimaussaqa alkaline complex, South Greenland // N. Jb. Miner. Mh. 2002. N10. P. 433-444. (2018/2019 Impact Factor:0.487)

46. Ямнова Н.А., Пущаровский Д.Ю., Егоров-Тисменко Ю.К., Ши Ниченг, Ма Чжэ-шен, Ли Гуоу, Е Даньян. Новые данные о кристаллохимии минералов группы астрофиллита // Вестник Моск. Ун-та. Сер. 5. Геология. 2002. Т. 57. № 4. С. 84–86. (англ. версия опубликована в журнале *Moscow University Geology Bulletin*, 2016 Impact Factor:0.325)

47. Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Кантор А.П., Димитрова О.В. Кристаллическая структура нового синтетического Ca,Na,Li-карбонатобората // Кристаллография². 2002. Т. 47. №3. С. 423-430.

48. Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., И.В.Пеков, Л.В.Щеголькова Кристаллическая структура тисиналита $\text{Na}_2(\text{Mn},\text{Ca})_{1-x}(\text{Ti},\text{Zr},\text{Nb},\text{Fe}^{3+})[\text{Si}_6\text{O}_8(\text{O},\text{OH})_{10}]$ // Кристаллография². 2003. Т.48. №4. С. 602-607.

49. Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Зубкова Н.В., Димитрова О.В., Кантор А.П., Даньян Е, Мин Ксён Кристаллическая структура нового синтетического Са-пентабората $\text{Ca}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ и ее место в семействе пентаборатов со сходными борокислородными радикалами // Кристаллография². 2003. Т. 48. №4. С. 608-613.

50. Пеков И.В., Чуканов Н.В., Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Задов А.Е. Новый минерал капустинит $\text{Na}_{5.5}\text{Mn}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ из Ловозерского массива (Кольский полуостров) и новые данные по генетической кристаллохимии группы ловозерита // Записки ВМО. 2003. №6. С.1-14.

51. Кантор А.П., Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Димитрова О.В. Кристаллическая структура нового синтетического Ca,Li-пентабората $\text{CaLi}_4[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]_2$ // Кристаллография. 2004². Т.49. №6.С.1031-1036.

52. Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Пеков И.В., Щеголькова Л.В. Кристаллическая структура капустинита $\text{Na}_{5.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$ – нового

минерала группы ловозерита // Доклады РАН. 2004. Т.396. №5. С.680-685. (англ. версия опубликована в журнале *Doklady Earth Sciences*, 2018/2019 Impact Factor:0.597)

53. Малинко С.В., Аничич С., Йоксимович Д., Лисицын А.Е., Дорохова Г.И., Ямнова Н.А., Власов В.В., Озол А.А. Ярандолит $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$ – новый борат из Сербии» // Новые данные о минералах. 2004. Вып.39. С.26-31.

54. Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Зубкова Н.В., Димитрова О.В., Кантор А.П., Уточненная кристаллическая структура синтетического Са-аналога стронциоборита $\text{Ca}[\text{B}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_4]$ // Кристаллография². 2005. Т.50. №5. С.827-833.

55. Ямнова Н.А., Пеков И.В., Кабалов Ю.К., Чуканов Н.В., Шнайдер Ю. Кристаллические структуры гьердингенита-Са и гьердингенита-На – новых минералов группы лабунцовита // Доклады РАН. 2007. Т. 414. №1. С. 57-62. (англ. версия опубликована в журнале *Doklady Chemistry*, 2018/2019 Impact Factor:0.58)

56. Pekov I.V., Chukanov N.V., Yamnova N.A., Zadov A.E., Tarassoff P. Gjerdingenite-Na and Gjerdingenite-Ca, two new mineral species of the labuntsovite group // Canadian Mineralogist. 2007. V.45. P. 529-539. (2018/2019 Impact Factor:0.945)

57. Руднев В.В., Чуканов Н.В., Нечелюстов Г.Н., Ямнова Н.А. Гидроксилборит, $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3$ – новый минерал и изоморфный ряд флюоборит – гидроксилборит // Записки РМО. 2007. Вып. 1. С. 73-86. (англ. версия опубликована в журнале *Geology of Ore Deposits*, 2018/2019 Impact Factor:0.629)

58. Задов А.Е., Газеев В.М., Перцев Н.Н., Гурбанов А.Г., Ямнова Н.А., Гобечия Е.Р., Чуканов Н.В. Природный аналог кальцио-оливина ($\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$): находка и исследование // Доклады РАН. 2008. Т.423. №9. С.1431-1434. (англ. версия опубликована в журнале *Doklady Earth Sciences*, 2018/2019 Impact Factor:0.597)

59. Гобечия Е.Р., Ямнова Н.А., Задов А.Е., Газеев В.М. Кальцио-оливин ($\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$). I. Уточнение кристаллической структуры методом Ритвельда // Кристаллография². 2008. Т.53. №3. С.437-441.

60. Задов А.Е., Газеев В.М., Перцев Н.Н., Гурбанов А.Г., Гобечия Е.Р., Ямнова Н.А., Чуканов Н.В. Кальциооливин $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$: старый и новый минеральный вид // ЗРМО. 2008. Т. 137. Вып.3. С. 57-65. (англ. версия опубликована в журнале *Geology of Ore Deposits*, 2018/2019 Impact Factor:0.629)

61. Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Гобечия Е.Р., Задов А.Е. Кальциооливин ($\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$). Новые данные о полиморфных модификациях безводного двухкальциевого ортосиликата // Новые данные о минералах. 2008. Вып.43. С.54-71.

62. Ямнова Н.А., Зубкова Н.В., Димитрова О.В., Моченова Н.Н. Кристаллическая структура нового синтетического Са-пентабората $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2] \cdot [\text{B}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и модулярная кристаллохимия пентаборатов с полярными борокислородными слоями // Кристаллография². 2009. Т.54. №5. С.846-859.

63. Ямнова Н.А., Зубкова Н.В., Еремин Н.Н., Задов А.Е., Газеев В.М. Кристаллическая структура ларнита $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ и особенности полиморфных

переходов двухкальциевого ортосиликата // Кристаллография². 2011. Т.56. №2, С.235-245.

64. Ямнова Н.А., Боровикова Е.Ю., Димитрова О.В. Кристаллизация, уточнение структуры и ИК-спектроскопия синтетического аналога гексагидроборита // Кристаллография². 2011. Т.56. №6, С.1082-1087.

65. Ямнова Н.А., Боровикова Е.Ю., Гурбанова О.А., Димитрова О.В., Зубкова Н.В. Кристаллическая структура нового синтетического Са, Na-карбонатобората // Кристаллография². 2012. Т. 57. №3. 436-442.

66. Ямнова Н.А., Аксенов С.М., Паутов Л.А., Попов М.П., Ерохин Ю.В. Особенности распределения катионов в кристаллической структуре мариинскита BeCr_2O_4 – производной от структурного типа оливина // Кристаллография². 2014. Т. 59. №1. С.25-30.

67. Ямнова Н.А., Аксенов С.М., Еремин Н.Н. Модулярное строение политипов вичита и родственных пентаборатов // Новые данные о минералах. 2014. вып.48. С.77-91.

68. Ямнова Н.А., Аксенов С.М., Димитрова О.В., Стефанович С.Ю. Синтез, исследование генерации второй гармоники и уточнение кристаллической структуры трибората кальция $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})]$ // Кристаллография². 2015. Т.60. №5. С.703-709.

69. Aksenov S.M., Mironov V.S., Borovikova E.Yu., Yamnova N.A., Gurbanova O.A., Volkov A.S., Dimitrova O.V., Deyneko D.V. Synthesis, crystal structure, vibrational spectroscopy and expected magnetic properties of a new bismuth nickel phosphate $\text{Ni}(\text{BiO})_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ with a namibite-type structure // Solid State Science. 2017. V. 63. P. 16-22. (2018/2019 Impact Factor:1.861)

70. Ямнова Н.А., Аксенов С.М., Миронов В.С., Волков А.С., Боровикова Е.Ю., Гурбанова О.А., Димитрова О.В., Дейнеко Д.В. Первый слоистый оксофосфат калия, висмута и никеля $\text{KBi}_4\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_3\text{O}_4$: синтез, кристаллическая структура и потенциальные магнитные свойства // Кристаллография². 2017. Т. 62. №3. С. 394-402.

71. Aksenov S.M., Yamnova N.A., Borovikova E.Yu., Gurbanova O.A., Volkov A.S., Dimitrova O.V., Dal Bo F., Burns P. $\text{Bi}_3(\text{PO}_4)\text{O}_3$, the simplest bismuth(III) oxophosphate: synthesis, IR spectroscopy, crystal structure and structural complexity // Inorganic Chemistry. 2018. V. 57. P. 6799-6802. (2018/2019 Impact Factor:4.7) (**Top 25**)

^{1,2}Английские версии опубликованы в журналах: «Soviet Physics Crystallography» (1986-1992 г.г.) и Crystallography Reports (1993-2017 г.г.), (2018/2019 Impact Factor:0.762).