

УДК 549.6:539.26

Р.Г. Аскеров, М.И. Чырагов, А.Ф. Ширинова, К.Г. Рагимов

О КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ МАУНТЕЙНИТА $K_2Na_2Ca_2[Si_8O_{18}(OH)_2](OH)_2 \cdot 3H_2O$

Используя сравнительную кристаллохимию, сведения о химическом составе и параметрах элементарных ячеек минералов семейства родезита-макдональдита, авторы смоделировали структуру К, Na, Са силиката — маунтейнита, в котором атомы кальция и натрия образуют сплошные октаэдрические стенки. Они с обеих сторон связаны с тетраэдрической сеткой состава $[Si_{16}O_{40}]$ и образуют структурные блоки, которые создают структурные типы маунтейнита, повторяясь через расстояние, равное $c = 1,351$ нм. Между структурными блоками располагаются атомы калия и молекулы воды, а в несвязанных с октаэдрической стенкой свободных вершинах тетраэдров — ОН-группы. Кристаллохимическую формулу минерала можно представить в виде: $K_2Na_2Ca_2[Si_8O_{18}(OH)_2](OH)_2 \cdot 3H_2O$, $z = 4$, пространственная группа $P2_1$, $\rho_{экс} = 2,36$, $\rho_{выч} = 2,31$ г/см³.

E-mail: mchiragov@yandex.ru; afashf@rambler.ru

Щелочные кальциевые силикаты — родезит и маунтейнит впервые установлены в провинции Кимберлей (Южная Африка) и описаны в работах [5, 8]. В работе [5] приведены параметры элементарных ячеек, результаты химического, электронно-микроскопического, рентгенографического и термического исследований и сопоставлены экспериментальные данные о родезите, маунтейните и томсоните. Между термограммами родезита и маунтейнита наблюдается четкое сходство, тогда как термограмма томсонита резко отличается от них. На основе этих данных можно предположить, что структуры минералов семейства родезита-макдональдита и маунтейнита построены из одинаковых структурных элементов, а структура томсонита из других.

В данной работе с использованием метода сравнительной кристаллохимии [2] смоделирована структура К, Na, Са силиката — маунтейнита. Для этого использованы сведения о структурных миналах, установленных в кальциевых и редкоземельных силикатах, хими-

ческом составе и отношении параметров элементарных ячеек минералов семейства родезита-макдональдита (таблица).

Из таблицы и рис. 1 видно, что параметры элементарной ячейки a и b родезита, дельхайелита и гидродельхайелита почти одинаковые, а их параметр c (в монтереджианите b) приблизительно равен 2,39 нм. Параметры ячейки a и b макдональдита — это удвоенные параметры указанных выше минералов, что связано с распределением атомов бария в цеолитоподобных пустотах смешанного каркаса. На рис. 1 видно, что из параметров a и b родезита, дельхайелита можно получить a , b и β параметры монтереджианита, т. е. $a = 0,951$, $c = 0,963$ нм, $\beta = 94^\circ$. Из таблицы также видно, что параметры $b_{маунт} = b_{макл} = 2b$ (родезита, дельхайелита, гидродельхайелита) = 1,310 нм. Сопоставление параметров маунтейнита и макдональдита показывает, что $a_{маунт} \approx a_{макл} \cdot \sin \beta = 1,36$ нм. Экспериментально установленный параметр $a_{маунт}$ составляет 1,351 нм. Уменьшение a параметра маунтейнита, возможно, связано со структурной особенностью минерала.

© Р.Г. Аскеров, М.И. Чырагов,
 А.Ф. Ширинова, К.Г. Рагимов, 2009

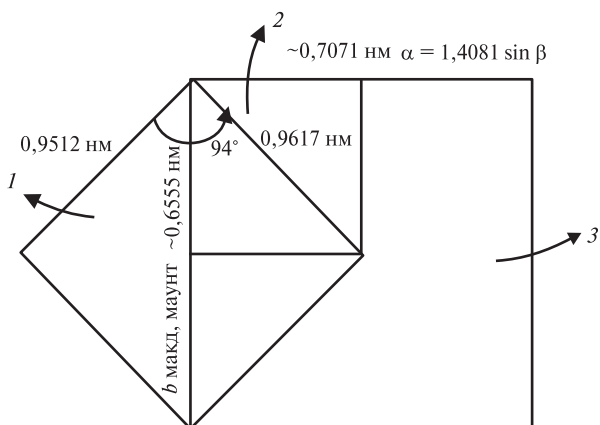


Рис. 1. Отношение параметров элементарных ячеек минералов группы родезита-макдональдита (1 — монтереджианит; 2 — родезит, дельхайелит, гидродельхайелит; 3 — макдональдит, маунтейнит)

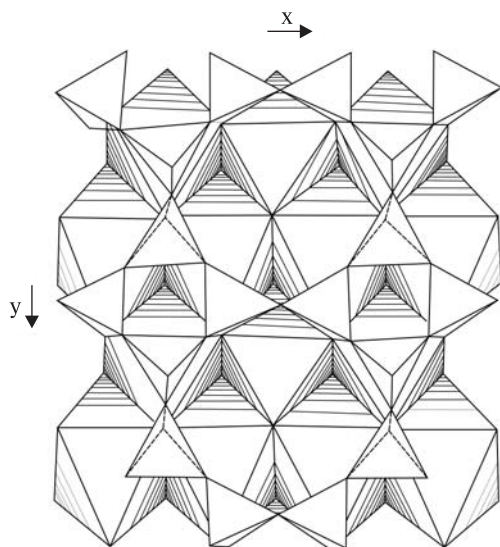


Рис. 2. Сплошные октаэдрические стенки атомов Са и Na, связанные с кремнекислородным слоем состава $[Si_8O_{20}]$

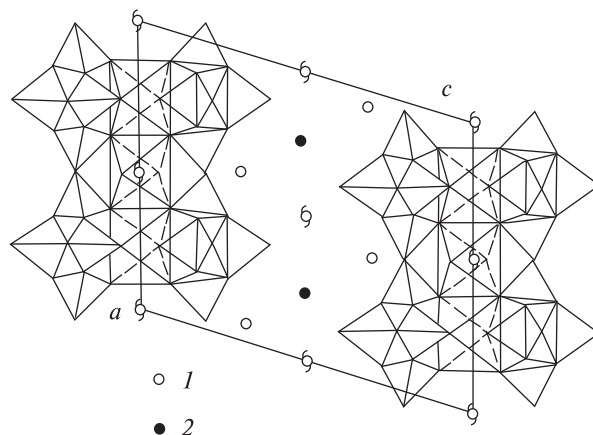


Рис. 3. Смоделированная структура маунтейнита: 1 — H_2O , 2 — K

Прослеживается взаимосвязь между параметрами c и β маунтейнита с параметрами a и c макдональдита. Выделив параметр $c_{\text{маунт}}$ вдоль диагонали параллелограмма со сторонами $\frac{1}{4} a_{\text{макд}}$ и $\frac{1}{2} c_{\text{макд}}$, получим для маунтейнита параметр $c_{\text{маунт}}$, равный 1,225 нм, при этом угол β между $\frac{1}{2} c_{\text{макд}}$ и $c_{\text{маунт}}$ составит 17° или, соответственно, 107° . Если вместо $\frac{1}{4} a_{\text{макд}}$ представить $\frac{1}{4} a_{\text{маунт}}$ и значение диагонали 1,225 нм увеличить до 1,351, тогда угол между параметрами $c_{\text{макд}}$ и $c_{\text{маунт}}$ составит 14° или $\beta = 104^\circ$, что соответствует моноклинному углу маунтейнита. Установленная закономерность в параметрах ячейки и особенности структурных миалов позволяют предположить, что структурные элементы минералов семейства родезита-макдональдита сохраняются и в структуре маунтейнита.

Отличия симметрии и значений c и β параметров маунтейнита от таковых указанного семейства минералов позволяет предположить, что структуры этих минералов также различны.

Кристаллоструктурные данные минералов семейства родезита-макдональдита

Минерал	Химический состав	Параметры ячейки, нм			Z	Простр. группа	V_0 (OH, H_2O , K), nm^3	V_c , nm^3	Источник
		a, α	b, β	c, γ					
Маунтейнит	$KNa_2Ca_2[Si_8O_{18}(OH)_2](OH) \cdot 3H_2O$	1,351 90°	1,310 104°	1,351 90°	4	$P2_1$	2,148	2,393	5, 8
Родезит	$HKCa_2Si_8O_{19} \cdot 5H_2O$	0,711	0,656	2,342	2	$Pm\bar{m}$	2,164	1,092	7
Дельхайелит	$K_3Na_2Ca_2[AlSi_7O_{19}]ClF$	0,707	0,653	2,486	2	$Pmnm$	2,39	1,148	3
Гидродельхайелит	$KH_2Ca_2(Si, Al)_8O_{19} \cdot 6H_2O$	0,707	0,665	2,385	2	$Pmn2_1$	2,156	1,121	1
Макдональдит	$BaCa_4H_2Si_{16}O_{38} \cdot 10,4H_2O$	1,408	1,311	2,356	4	$Cmcm$	2,201	4,348	4
Монтереджианит	$K_2Na_4Y_2Si_{16}O_{38} \cdot 10H_2O$	0,951	2,396 93°85'	0,962	2	$P2_1/n$	2,191	2,186	6

В структурах минералов семейства родезита-макдональдита кремнекислородный радикал — двухэтажная тетраэдрическая сетка с составом $[\text{Si}_8\text{O}_{19}]$ или $[\text{Si}_{16}\text{O}_{38}]$, в пустотах которого располагаются атомы калия, бария и молекулы воды. По результатам химических анализов [5] установлено, что состав кремнекислородного радикала маунтейнита — $[\text{Si}_{16}\text{O}_{40}]$, что соответствует одноэтажной тетраэдрической сетке, которая получается вследствие разложения Si—O радикала родезит-макдональдитового типа.

Сопоставив химический состав минералов семейства родезита-макдональдита, можно установить, что в структуре маунтейнита атомы кальция и натрия образуют октаэдрические стенки (рис. 2).

Возможно, уменьшение параметра a в маунтейните до 1,351 нм связано с уплотнением октаэдрического слоя. В октаэдрической стенке удвоение параметров a и c , очевидно, связано с упорядоченным распределением атомов натрия и кальция в октаэдрических пустотах двухслойной упаковки атомов кислорода. Сплошные октаэдрические стенки с обеих сторон связываются с тетраэдрической сеткой состава $[\text{Si}_{16}\text{O}_{40}]$ и образуют структурные блоки (рис. 2), которые, повторяясь через интервал $c = 1,351$ нм, создают структурный тип маунтейнита (рис. 3). Между структурными блоками располагаются атомы калия и молекулы воды. Исходя из кристаллохимических особенностей маунтейнита можно допустить, что в несвязанных с октаэдрической стенкой свободных вершинах тетраэдров располагаются OH-группы.

Подобные структурные блоки имеются и в слоистых силикатах. В этих структурах четко выделяются тетраэдрические сетки, характерные как для мелких, так и для крупных вне-тетраэдрических катионов. В первом тетраэдрические слои образуются в результате двумерной конденсации пироксеновых, а во втором — волластонитовых цепочек. В структуре маунтейнита появляется оригинальная тетраэдрическая сетка, где волластонитовая цепочка связывается дополнительными тетраэдрами. Последнюю также можно представить как результат двумерной конденсации власовитовых цепочек. Описанная структура маунтейнита имеет моноклинную симметрию с пространственной группой $P2_1$, как установлено в работе [5].

На основе описанной структуры маунтейнита его кристаллохимическую формулу можно представить в виде: $\text{K}_2\text{Na}_2\text{Ca}_2[\text{Si}_8\text{O}_{18} \times (\text{OH})_2](\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $z = 4$, $\rho_{\text{экс}} = 2,36$ г/см³, $\rho_{\text{выч}} = 2,31$ г/см³.

Для смоделированной структуры маунтейнита определены координаты базисных атомов и расстояния между ними: Si—O(OH) = 0,1562—0,1665 нм; (Si—O, OH)_{ср} = 0,1608 нм; Ca—O(OH) = 0,2310—0,2402 нм; (Ca—O, OH)_{ср} = 0,2352 нм; Na—O(OH) = 0,2261—0,240 нм; (Na—O, OH)_{ср} = 0,2342 нм; K—O(OH) = 0,306—0,362 нм; (K—O, OH, H₂O)_{ср} = 0,322 нм.

Указанные межатомные расстояния согласуются с соответствующими расстояниями в известных структурах щелочных кальциевых и редкоземельных силикатов.

1. Рагимов К.Г., Чырагов М.И., Мамедов Х.С., Дорфман М.Д. Кристаллическая структура гидродельхайелита // Докл. АН Азербайджана. — 1980. — XXXVI, № 12. — С. 49—52.
2. Чырагов М.И. Сравнительная кристаллохимия кальциевых и редкоземельных силикатов. — Баку, 2002. — 358 с.
3. Чырагов М.И., Мамедов Х.С. Кристаллическая структура дельхайелита // Минерал. сб. Львов. ун-та. — 1974. — № 28, вып. 1. — С. 3—7.
4. Cannillo E., Rossi G., Ungaretti L. Crystal structure of macdonaldite // Atti Accad. Naz. Lincei. — 1968. — 49. — P. 399—414.
5. Gard J.A., Taylor H.F.W. An investigation of two minerals: rhodesite and mountainite // Miner. Mag. — 1957. — 31. — P. 611—623.
6. Ghose S., Sen Gupta P.K., Campana C.F. Symmetry and crystal structure of monteregianite, $\text{Na}_4\text{K}_2\text{Y}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{38} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ // Amer. Miner. — 1987. — 72. — P. 365—374.
7. Hesse K.-F., Lieban F., Merlino S. Crystal structure of rhodesite // Z. Kristallogr. — 1992. — 199, No 1. — P. 25—48.
8. Mountain E.D. South Africa — Northern Cape Province — Kimberley — Bultfontein mine // Miner. Mag. — 1957. — 31. — P. 607—610.

Бакин. гос. ун-т, Баку

Поступила 27.05.2009

РЕЗЮМЕ. За допомогою методу порівняльної кристалохімії, використовуючи відомості про хімічний склад і параметри елементарних комірок мінералів сімейства родезиту-макдональдиту, авторами змодельовано структуру

К, Na, Ca силікату — маунтейніту, де атоми кальцію і натрію утворюють октаедричні стінки. Суцільні октаедричні стінки з обох боків зв'язуються з тетраедричною сіткою зі складом $[\text{Si}_{16}\text{O}_{40}]$ і утворюють структурні блоки, які, повторюючись параметром $c = 1,351$ нм, утворюють структурні типи маунтейніту. Між структурними блоками розташовуються атоми калію і молекули води. У незв'язаних з октаедричною стінкою вільних вершинах тетраедрів розташовуються ОН-групи. Кристалохімічна формула мінералу має вигляд: $\text{K}_2\text{Na}_2\text{Ca}_2[\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{OH})_2] \times (\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $z = 4$, просторова група $P2_1$, $\rho_{\text{экс}} = 2,36$, $\rho_{\text{выч}} = 2,31$ г/см³.

SUMMARY. Using the method of comparative crystallochemistry and the data of chemical composition and parameters of elementary cells of minerals of rhodézite-macdonaldite family the authors simulate structure of mountainite. Atoms of calcium and sodium create octahedric walls in the structure of mountainite. Continuous octahedric walls are connected on both sides with a tetrahedral layer composition $[\text{Si}_{16}\text{O}_{40}]$, which repeating in a parameter $c = 1.351$ nm, formed structural types of mountainite. It is probable that OH-groups are distributed in free vertices of tetrahedrons untied with the octahedral layer. On the basis of the described structure of mountainite the crystallochemistry formula of the mineral can be presented as follows: $\text{K}_2\text{Na}_2\text{Ca}_2[\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{OH})_2](\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $z = 4$.