

УДК 549.657.11 :548.52/33

МИНЕРАЛОГИЯ

А. М. ПОРТНОВ, В. Т. ДУБИНЧУК, Л. С. СОЛНЦЕВА

НЕСИММЕТРИЧНЫЙ ИЗОМОРФИЗМ И ТРЕХМЕРНАЯ ПОЛИТИНИЯ В МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ КАТАПЛЕИТА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 15 XI 1970)

Исследованы кальциокатаплеит*, натрокатаплеит и продукты гипергенного изменения натрокатаплеита массива Бурнала, аналогичные «гидрокатаплеиту», описанному Е. И. Семеновым в Ловозере (1). Кальциокатаплеит* и натрокатаплеит описаны ранее (2).

«Гидрокатаплеит» образует псевдоморфозы по натрокатаплеиту (аналогичных продуктов изменения кальциокатаплеита не встречено). Он характеризуется белым или розовым цветом, низкой твердостью (1—2), совершенной спайностью. Под микроскопом наблюдаются кристаллы измененного катаплеита, оптически одноосные, отрицательные, с уменьшенными показателями преломления, составляющими для «гидрокатаплеита» из сиенит-пегматитов $n_e = 1,604$; $n_o = 1,559$ (исходный минерал: $n_e = 1,618$; $n_o = 1,582$) и из зон нефелинизации $n_e = 1,601$; $n_o = 1,561$ (исходный минерал: $n_e = 1,612$; $n_o = 1,572$).

Электронномикроскопическое и электроннографическое исследование «гидрокатаплеита» показало, что он является тонкодисперсной смесью нескольких фаз. Около половины всех частиц составляет гексагональная фаза, отличающаяся от исходного катаплеита удвоенными параметрами э.я.: $a_0 = 15,0$ и $c_0 = 20$ Å. Наблюдается также «дефектная» гексагональная фаза с обычными параметрами э.я., дающая диффузные отражения. Очень редко встречаются частицы с учетверенными параметрами э.я. натрокатаплеита. Постоянно присутствует кубическая фаза ZrO_2 с $a_0 = 5,08$ Å.

Оказалось, что в кальциокатаплеите (подобно одной из фаз, составляющих «гидрокатаплеит») примерно половина всех частиц обладает удвоенным параметром $a_0 = 15,0$ Å, но обычным — $c_0 = 10,10$ Å. Иногда отмечаются частицы с учетверенным a_0 и удвоенным c_0 . Другую половину частиц в кальциокатаплеите составляет фаза с обычными параметрами э.я. Кроме того, в незначительных количествах установлена кубическая фаза CaO, выщелачивающаяся в воде. Присутствие этой фазы объясняет повышенную рН суспензии кальциокатаплеита (7, 7) по сравнению с натрокатаплеитом (6,5). Дебаеграмма кальциокатаплеита отличается от дебаеграммы натрокатаплеита наличием серии слабых дополнительных отражений, однако на диффузной дебаеграмме «гидрокатаплеита» подобные слабые линии уже неразличимы.

И.-к. спектры минералов группы катаплеита в области $4000-60$ см⁻¹, полученные на спектрофотометрах UR-10 и Fis-1 приведены на рис. 1, а интерпретация полос поглощения — в табл. 1.

И.-к. спектры поглощения кальциокатаплеита отличаются от и.-к. спектров натрокатаплеита смещением и появлением дополнительных полос, а также изменением их относительных интенсивностей, что сви-

* Мы согласны с А. С. Поваренных (3), называющим «кальциевый катаплеит» кальциокатаплеитом.

детельствует о снижении симметрии его кристаллической структуры. Эти данные хорошо согласуются с появлением в кальциокатаплезите сверхпериодичности, что также указывает на снижение симметрии.

И.-к. спектры «гидрокатаплезита», как и данные электронографии, свидетельствуют о присутствии здесь в разной степени измененного материала, причем выделяются два основных типа и.-к. спектров поглощения. Один из них, по нашему мнению, соответствует продукту изменения

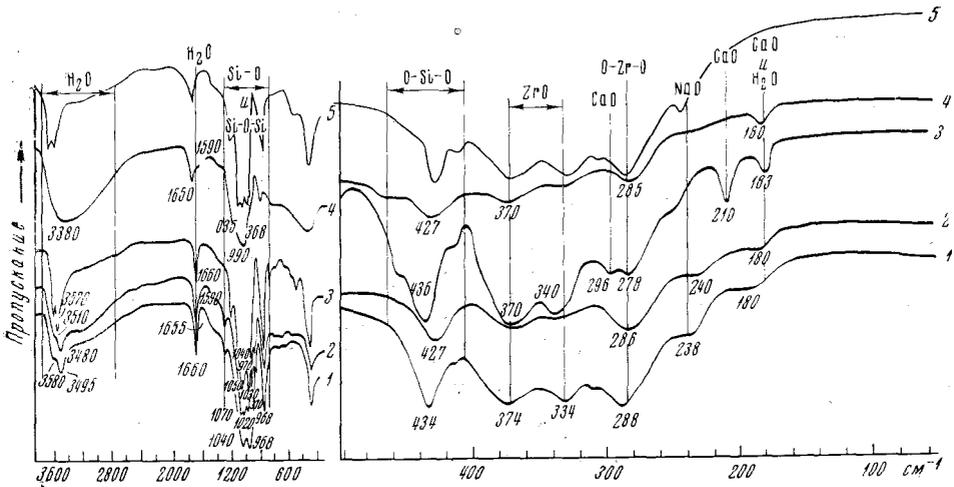


Рис. 1. И.-к. спектры поглощения натрокатаплезита (1), «гидрокатаплезита» с фазой α (2), кальциокатаплезита (3), «гидрокатаплезита» с фазой β (4), гидрокатаплезита с фазой α при 140° (5)

натрокатаплезита, обладающему удвоенными параметрами э. я., который мы выделяем под названием « α -гидрокатаплезит». По сравнению с исходным материалом, α -гидрокатаплезит, наряду с появлением сверхпериодичности, характеризуется ослаблением связей $\text{Na}-\text{O}$ и расширением полос поглощения. После нагревания до 140° (потеря низкотемпературной воды) характер полос поглощения воды и структурных групп $\text{Si}-\text{O}$ в

Таблица 1

Интерпретация и.-к. спектров поглощения минералов группы катаплезита

Область поглощения, см^{-1}	Колебания структурных групп веществ	Расчит. области поглощения для структурных групп веществ, см^{-1}
1060—1020; 750	$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$	
970; 870; 435	$\text{Si}-\text{O}-(\text{Zr}, \text{Na})$	990
370—380	$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}, \text{Zr}-\text{O}^{(6)}$	397
340	$\text{Zr}-\text{O}-(\text{Na}, \text{Ca})$	
290	$\text{O}-\text{Zr}-\text{O}$	
240	$\text{Na}-\text{O}^{(6)}$	229
290—270; 210; 180	$\text{Ca}-\text{O}^{(6)}$	291
3500—3600; 1600—1700	H_2O	3750; 3650; 1650

α -гидрокатаплезите становится аналогичным соответствующим полосам поглощения кальциокатаплезита. Учитывая также, что α -гидрокатаплезит, как и кальциокатаплезит, обладает сверхпериодичностью, мы приходим к выводу об известном сходстве структур α -гидрокатаплезита и кальциокатаплезита.

Другой тип и.-к. спектров поглощения, наблюдающийся в наиболее измененных выветриванием образцах, вероятно, относится к частицам сильно измененного натрокатаплезита с диффузными электронографиче-

Химические анализы натрокатаплевита и продукта его изменения — «гидрокатаплевита» (вес. %)

Окислы	Бурпала, сиенит-пегматиты			Вурпала, фениты			Ловозеро (1)	
	«гидрокатаплевит»	молек. кол-ва. × 100	исх. натрокатаплевит	«гидрокатаплевит»	молек. кол-ва. × 100	исх. натрокатаплевит	«гидрокатаплевит»	молек. кол-ва. × 100
SiO ₂	28,05	467	44,68	24,59	410	41,07	21,32	355
ZrO ₂	47,50*	367	32,92	48,18*	390	30,96	50,74*	412
TiO ₂	0,26	3	0,02	0,93	—	0,16	0,18	—
Al ₂ O ₃	1,07	21	0,20	Не обн.	—	2,00	—	—
Fe ₂ O ₃	1,39**	—	0,41	2,22**	—	0,22	1,20**	—
TR ₂ O ₃	—	—	0,68	0,39	—	0,72	—	—
CaO	0,54	10	1,73	0,64	11	1,96	1,95	35
MnO	0,07**	—	Не обн.	Не обн.	—	Не обн.	—	—
MgO	Не обн.	—	Не обн.	0,82	20	0,10	0,11	—
Na ₂ O	1,18	38	9,38	2,45	79	13,02	2,35	76
K ₂ O	Не обн.	—	0,10	1,33	28	1,05	0,38	8
H ₂ O ⁺	10,05	560	10,42	13,38	742	8,63	10,50	582
H ₂ O ⁻	9,70	539	0,35	5,10	233	Не обн.	8,33	463
Сумма	99,81		100,89	100,03		100,13	98,12	
Аналитик	Т. П. Ухина		К. А. Дорофеева	А. В. Быкова		А. В. Быкова	М. Е. Казакова	

* С примесью фазы ZrO₂.

** Механические примеси гидротенных гидроокислов.

скими максимумами и характеризуется широкими размытыми полосами поглощения с почти полным отсутствием связей Na—O. Мы выделяем эту фазу под названием «β-гидрокатаплевит». Таким образом, в «гидрокатаплевите» выделяются α-гидрокатаплевит с удвоенными параметрами э.я., сходный с кальциокатаплевитом, и β-гидрокатаплевит, представленный еще более сильно измененным веществом с диффузными электронными микродифрактограммами и обычными параметрами э.я., а также кубическая фаза ZrO₂.

В приведенных химических анализах «гидрокатаплевита» (табл. 2) высокое содержание ZrO₂ обусловлено примесью двуокиси циркония; возможно также, что часть натрия связана с присутствием реликтов неизмененного натрокатаплевита. Приближенный пересчет анализов (принимая за основу кремний) дает значительный дефицит Na. Использование метода я.м.р. при 87° К показало, что образование «гидрокатаплевита» сопровождается появлением значительного количества свободных H⁺ (~ 0,3—0,5%). Ранее принималось, что на разных стадиях изменения натрокатаплевита протон входит или на место Na⁺ в виде H⁺ или на место кремнекислородного тетраэдра в форме (OH)⁴⁻ (6). Данные и.к.с., в отличие от я.м.р., не отмечают присутствия H⁺ в «гидрокатаплевите», что, возможно, объясняется большим количеством воды в продуктах изменения натрокатаплевита, маскирующей присутствие гидроксония.

Проведенное исследование позволяет считать более вероятным вхождение протона на место Na⁺, причем в пустотах размещается дополнительная вода. В этом случае, возможно, α-гидрокатаплевит отвечает составу NaHZr[Si₃O₉]·2H₂O·aq, и становится понятным его сходство с кальциокатаплевитом CaZr[Si₃O₉]·2H₂O, имеющим вакантные катионные позиции на месте Na⁺ (изоморфизм идет по схеме 2Na⁺ ← Ca²⁺ + oν). Возможно также, что β-гидрокатаплевит является протонным аналогом натрокатаплевита, имеет состав H₂Zr[Si₃O₉]·2H₂O·aq и является метастабильным соединением, легко разрушающимся с образованием фазы ZrO₂.

Структурный мотив патрокатаплевита определяется параллельными плоскостями, образованными кольцами Si_3O_9 и октаэдрами ZrO_6 , соединенными ионами Na^+ , образующими бесконечные колонки вдоль оси c (в э. я. входят 2 формульные единицы и соответственно 4 иона Na^+). Симметрия этой ячейки, очевидно, может измениться в кальциокатаплевите и α -гидрокатаплевите, где вместо 4 ионов Na^+ размещаются 2 иона Ca^{2+} и 2 вакансии или же 2 иона Na^+ и 2 протона. При этом возможны упорядоченные комбинации АВАВ — с обычными параметрами э. я., АВВА и ААВВ с удвоением c_0 , ААВВАВВА — с учетверением c_0 и т. д. Изменение последовательности набора элементов в каждой из колонок по оси c может привести к изменению симметрии кристаллической решетки и по оси c (А соответствует Ca^{2+} и Na^+ ; В — катионной вакансии и протону). Таким образом, α -гидрокатаплевит, и кальциокатаплевит обладают сходной симметрией. Примерно равное соотношение модификаций с обычными и удвоенными параметрами в кальциокатаплевите и α -гидрокатаплевите указывает на равновероятность образования соответствующих упорядоченных комбинаций.

Любой упорядоченный изоморфизм нарушает симметрию соединения, однако появление ионных вакансий или вхождение в структуру ничтожных по размерам протонов, занимающих места катионов (в случае их упорядоченного размещения), является крайним случаем несимметричного изменения мотива кристаллической структуры, поскольку вакансии или протон выступают в качестве нового элемента точечной симметрии. Представляется, что замещения подобного типа рационально выделять в особый тип — «несимметричный изоморфизм».

Несимметричный изоморфизм, сопровождаемый снижением симметрии, характерен для таких крайних членов изоморфных рядов, как натролит (ромбич.) — сколецит (монокл.), анальцит (кубич.) — вайрацит (монокл.); а также для минералов группы шабазита, урановых слюдок и др.

Изменения параметров структуры в минералах группы катаплевита весьма своеобразны. Они не укладываются в рамки общепринятой терминологии, хотя наибольшее сходство здесь все же усматривается с политипией. Очевидно, эти явления следует рассматривать как трехмерную политипию, характеризующуюся появлением целочисленных кратных периодов по различным направлениям э. я., что легко отражается в обозначениях Рамседа добавлением названий осей. Таким образом, несимметричные изоморфные замещения в минералах группы катаплевита приводят к снижению симметрии и появлению трехмерных политипных модификаций $1H_{(a,c)}$; $2H_{(a,c)}$; $4H_{(a,c)}$.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт минерального сырья
Москва

Поступило
5 II 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. И. Семенов, И. П. Тихоненков, Тр. Инст. минерал., геохим. и кристаллохим. редких элементов, в. 9 (1962). ² А. М. Портнов, ДАН, 154, № 3 (1964). ³ А. С. Поваренных, Кристаллохимическая классификация минеральных видов, Киев, 1966. ⁴ Б. М. Моисеев, Л. И. Федоров, А. М. Портнов, В сборн. Радиоспектроскопические и квантовохимические методы в структурных исследованиях, «Наука», 1967.