

УДК 535.343+549.623.5

МИНЕРАЛОГИЯ

Д. К. АРХИПЕНКО, член-корреспондент АН СССР Г. Б. БОКИЙ

ОБ ОКСОНИИ В СТРУКТУРЕ ФТОРФЛОГОПИТА

Ион оксония (H_3O^+) может присоединять от одной до шести молекул воды, и, как было показано методом рентгеноструктурного анализа, геометрия этого иона может быть самой различной (¹⁻⁵). Все это в полной мере можно отнести к оксониевым ионам, находящимся в структуре минералов. Сложность спектроскопического п.-к. определения ионов оксония в минералах заключается в том, что кроме H_3O^+ встречаются и другие OH_n -группировки (H_2O , OH); картина колебательного спектра усложняется также

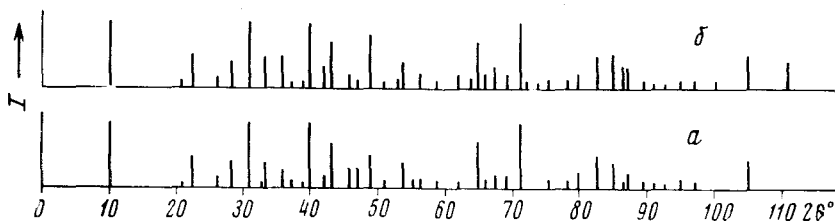
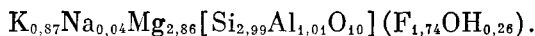


Рис. 1. Штрих-дебаграмма исходной (а) и замещенной (б) форм флогопита (Со-излучение, рентгенолог Э.П. Солотчина)

из-за взаимодействия этих группировок, наложения частот; полосы становятся очень широкими. Кроме того, ионы H_3O^+ , присоединяющие различное число молекул H_2O и различающиеся по конфигурации, будут различаться как числом частот, так и значительным смещением последних. Можно предположить, что именно по этой причине в литературе и приводятся очень широкие границы частот, характеризующие ионы оксония в различных минералах и неорганических соединениях (⁶). Поэтому особый интерес представляет изучение минералов, содержащих только оксониевый ион, а затем различные сочетания H_3O^+ с OH и H_2O . Поскольку подобрать такую серию минералов затруднительно, было проведено замещение обменных ионов калия на оксоний в синтетическом фторфлогопите. В данной работе обсуждаются результаты изучения колебательного спектра оксония во фторфлогопите, где эта группировка — единственная.

Был выбран фторфлогопит, синтезированный А. А. Бобр-Сергеевым. Состав слюды соответствует кристаллохимической формуле



(В исходном образце было определено небольшое количество воды, 1,30%, которая, по-видимому, частично заместила фтор, хотя соответствующих

и-к. полос в области $3600\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ обнаружено не было). Процесс замещения К на другие катионы для неизменной, хорошо окристаллизованной слюды проходит очень медленно, поэтому замещение на H_3O^+ проводилось последовательно: вначале K^+ замещался на Na^+ , а затем Na^+ — на H_3O^+ .

Замещение K^+ на Na^+ проводилось в автоклаве * при $T=320^\circ$ в расплаве соли NaNO_3 , а затем Na^+ на H_3O^+ замещался в 1*N* растворе уксусной кислоты по методу (8). Опыт повторялся дважды: первый в течение месяца, второй — в течение недели. Оказалось, что в первом случае замещение Na^+ на H_3O^+ прошло в процессе самой промывки; во втором — такой формы получить сразу не удалось.

Химический анализ в первом опыте не проводился, во втором содержание калия уменьшилось до 8,80%, т. е. около 10% калия было замещено,

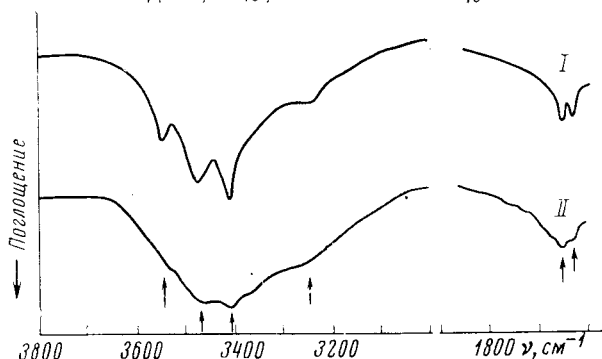


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения иона H_3O^+ в структуре фторфлогопита, снятые при температуре жидкого азота (два опыта)

причем, после того как хотя бы часть калия замещена на натрий, последующее замещение на H_3O^+ идет не только за счет Na^+ , но и частично K^+ -ионов. Квантометрический анализ уксусного раствора, в котором проводилось замещение $\text{Na} \rightarrow \text{H}_3\text{O}$, показал отсутствие окислов SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , т. е. еще раз подтвердил, что при реакциях, проводимых в таких условиях (8), происходит только замещение катионов, находящихся в обменных структурных позициях.

Сравнение дебаграмм исходного и $\text{K-H}_3\text{O}$ -форм фторфлогопита (рис. 1) показывает, что при таких обменных замещениях изменений в структуре пакета практически не произошло, рефлексy стали даже более четкими, чем в исходном образце. Появилось несколько очень слабых рефлексов, удовлетворяющих пространственной группе исходной формы: отдельные рефлексy исчезли, произошло небольшое перераспределение интенсивностей, параметры имели следующие значения: $a=5,33$; $b=9,20$, $c=10,11\text{ \AA}$, $\beta=100^\circ 12'$ — и после замещения остались без изменения.

Исходная и замещенные формы фторфлогопита в области $400\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ имеют тождественные спектры поглощения; в области ОН-связей в исходном образце полос не наблюдается, для $\text{K-H}_3\text{O}$ -формы появляются полосы в области 1600 и $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$. Применение низкотемпературной съемки спектра поглощения позволило получить тонкую структуру этих полос: в области 1600 см^{-1} две полосы: 1620 и 1640 см^{-1} ; в области валентных колебаний четыре полосы: 3235 ; 3410 ; 3480 и 3550 см^{-1} . Во втором опыте, когда процесс замещения в автоклаве был кратковременным, полосы поглощения получились хотя и менее четкими, но полностью совпадающими по значению частот (рис. 2).

* Авторы благодарят И. Федорова за проведение опыта с замещением в автоклаве по методу (7).

Из данных химического анализа следует, что в результате обменной реакции произошло замещение части ионов калия на ион оксония (во втором опыте замещение прошло на 10%, в первом опыте значительно больше 10%).

Идентичность параметров исходной и замещенных форм свидетельствует о том, что ион оксония вынужден размещаться в тех же объемах, что и ион калия ($r_K = 1,33 \text{ \AA}$), и, по-видимому, в тех же структурных позициях $a(2/m)$, хотя в принципе может занять и другие неэквивалентные наборы позиций с той же симметрией; 90% структурных позиций, занятых калием, надежно удерживают величину межслоевой прослойки постоянной.

Анализ колебательного спектра показывает, что водородно-кислородная группировка соответствует типу H_3O^+ . Сравнение значений и.-к. частот для оксония со структурой пирамиды (симметрии C_{3v}) и для структуры заме-

Таблица 1

Интерпретация частот иона H_3O^+

Тип симметр. колеб. (пр. гр. C_{3v})	Частота для идеальной пирамиды C_{3v} (⁹), см ⁻¹	Пределы частот для H_3O^+ в разл. структурах по данным (⁶)	Значения частот для H_3O^+ в структуре фторфлогопита, см ⁻¹	Тип симметр. колеб.	
				пр. гр. C_s	пр. гр. C_1
$\nu_1(A_1)$	~3160	2400–3285	3410	$\nu(A')$	$\nu(A)$
$\nu_2(\delta)(A_1)$	~1140–1050	960–1205	1050(?) *	$\nu_{(\delta)}(A')$	$\nu_{(\delta)}(A)$
$\nu_3(E)$	~3320	3235–3600	{ 3480 3550	$\nu(A'+A'')$	$\nu(A)$
$\nu_4(\delta)(E)$	~1740–1730	1590–1750	{ 1620 1640 3235 **	$\nu_{(\delta)}(A'+A'')$	$\nu_{(\delta)}(A)$

* Сливается с полосой Si—O.

** $2\nu_3(E)$?

щенного фторфлогопита позволяет сделать вывод, что ион H_3O^+ понизил свою симметрию от C_{3v} до пространственной группы C_s или C_1 (подгруппы низшей симметрии для C_{3v}) (табл. 1). Зарегистрированы все фундаментальные частоты, кроме $\nu_6(A_1)$ в области $\sim 1140 \text{ см}^{-1}$, которая совпадает с колебанием пакета; по данным (⁹), для оксония эта частота малоактивна и, следовательно, имеет малую интенсивность. Кроме фундаментальных частот, наблюдается также широкая полоса слабой интенсивности в области 3235 см^{-1} , которую можно отнести к первой гармонике деформационного колебания $2\nu_3(E)$. Следовательно, ион H_3O^+ в структуре фторфлогопита совершает локальные колебания, соответствующие иону с конфигурацией C_s или C_1 . Для большинства кристаллов, имеющих сложный примесной ион, уже неоднократно наблюдался этот эффект понижения симметрии локальных колебаний, независимо от симметрии занимаемой позиции (¹⁰). При подобных обменных реакциях можно было бы предположить еще один тип замещения $F \rightarrow OH$, но никаких новых полос в области $3600\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$, характерных для OH-флогопитов, не наблюдается, следовательно такое замещение практически не проходит.

Таким образом, для слоистых алюмосиликатов удалось впервые выделить и интерпретировать колебательный спектр для иона H_3O^+ (частично замещающего обменные позиции калия) в структуре фторфлогопита, где эта оксониевая группировка является единственной.

Институт геологии и геофизики
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
3 XI 1975

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССР
Москва

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. E. Nordman, Acta crystallogr., v. 15, 18 (1962). ² Joung ku Joon, Gene B. Carpenter, Acta crystallogr., v. 12, 17 (1959). ³ J. O. Lundgren, Ivar Olovsson, J. Chem. Phys., v. 49, № 3, 1068 (1968). ⁴ Werner H. Baur, Acta crystallogr., v. 19, 909 (1965). ⁵ Г. Цундель, Гидратация и межмолекулярное взаимодействие, М., «Мир», 1972, стр. 405. ⁶ Jan Kubisz, Rola dodatnich jonow wodorowo-tlenowych w mineralach, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa, 1968. ⁷ M. H. Hey, Min. Mag., v. 23, 243 (1932). ⁸ J. Barshad, Soil Sci., v. 77, № 6, 463 (1954). ⁹ Г. В. Юхневич, Инфракрасная спектроскопия воды, М., «Наука», 1973, стр. 208. ¹⁰ А. И. Стеханов, Т. И. Максимова, ФТТ, т. 9, 2590 (1967).