Доклады Академии наук СССР
1976. Том 229, № 5

УДК 539.17/535.34 : 549.6

МИНЕРАЛОГИЯ

А. П. ХОМЯКОВ, А. М. КАЛИНИЧЕНКО, Е. В. ВЛАСОВА

ФОРМА ВХОЖДЕНИЯ ВОДЫ В СТРУКТУРУ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ КЕЛДЫШИТА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 15 III 1976)

Выяснение формы вхождения воды в минералы нередко имеет решающее значение для понимания их природы. Именно такое значение приобрел вопрос о структурной роли воды после открытия в щелочных массивах Кольского полуострова нескольких близких по свойствам водусодержащих силикатов циркония и натрия группы келдышита, образующих псевдоморфозы по их безводному аналогу $Na_2ZrSi_2O_7$ ([1]). Структура этих минералов, обозначенных в цитированной работе как фазы I, III и IV, не изучена из-за отсутствия совершенных монокристаллов, но, судя по рентгенограммам порошка и целому комплексу других данных, она близка к таковой для $Na_2ZrSi_2O_7$. Главной чертой этой структуры ([2, 3]) является послойное чередование Zr-октаэдров и диортогрупп Si_2O_7, образующих каркас смешанного типа, в котором все «немостиковые» атомы кислорода диортогрупп одновременно являются вершинами Zr-октаэдров; щелочные катионы приурочены к крупным полостям и каналам, пронизывающим Si—Zr-каркас.

Первые данные об особенностях вхождения воды в рассматриваемые вторичные фазы были получены при их общеминералогическом изучении. Комплексом методов было установлено, что все они содержат воду в качестве обязательного компонента, потеря которого при термической обработке сопровождается фазовым превращением; количество воды непостоянно и связано обратной зависимостью с содержанием натрия; химический состав этих фаз в целом отвечает общей формуле $Na_{2-x}(H_3O)_xZrSi_2O_7$, указывающей на возможное присутствие в них воды в форме иона оксония.

В настоящей работе приводятся результаты целенаправленного исследования состояния воды в этих минералах методами протонного магнитного резонанса (п.м.р.) и и.-к. спектроскопии, являющимися наиболее мощными современными методами решения подобных задач ([4]). Спектры п.м.р. записаны А. М. Калиниченко (Институт геохимии и физики минералов АН УССР), и.-к. спектры поглощения — Е. В. Власовой (Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР).

Для исследования методом п.м.р. был взят образец, по содержанию воды (3,7%) и термограмме (рис. 1) аналогичный фазе IV и отвечающий примерной формуле $Na_{1,3}Ca_{0,1}(H_3O)_{0,5}ZrSi_2O_7$ *. Спектр п.м.р. исходного образца, записанный при комнатной температуре (рис. 2), состоит из двух линий $\Delta H_1 = 1{,}25 \pm 0{,}05$ и $\Delta H_2 = 0{,}50 \pm 0{,}05$ гс. Второй момент (M_2) для первой линии при $T = 20°$ С равен $0{,}80 \pm 0{,}1$, а при $T = 77°$ К $M_2 = 0{,}9 \pm 0{,}1$ гс^2. Относительно широкую линию (ΔH_1) следует связывать с изолированными протонами ОН-групп, расстояние между которыми составляет не менее 2,85 Å. Эти протоны очень прочно связаны в структуре, так как замо-

* Образец 90—95% чистоты с незначительной примесью циркона, безводной фазы $Na_2ZrSi_2O_7$, апатита и полевого шпата получен концентрированием фракции менее 0,25 мм в тяжелых жидкостях и на электромагнитном сепараторе. Плотность образца 3,33 г/см^3. Фотометрией пламени в нем установлено 10,17% Na_2O, 0,05% K_2O и 1,09% CaO.

раживание образца до температуры жидкого азота практически не изменяет параметров соответствующей линии п.м.р. Более узкая линия (ΔH_2) исчезает при замораживании или нагревании образца, что указывает на ее связь с подвижными молекулами воды.

Изучение процесса дегидратации (дегидроксилации) показало, что наиболее интенсивное разрушение ОН-групп начинается после 400° С (см. рис. 1), причем потеря веса и уменьшение интенсивности сигнала п.м.р. от ОН-групп находятся в хорошем соответствии и в общем совпадают с данными дифференциально-термического анализа. Прогрев образца при различных температурах не приводит к изменению формы линии п.м.р. Наблюдается только уменьшение ее интенсивности.

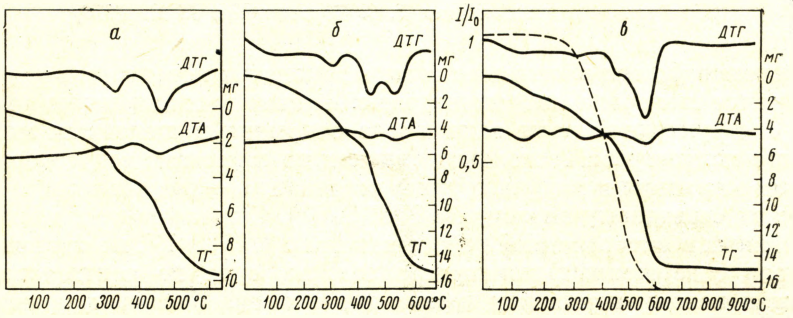

Рис. 1. Термограммы минералов группы келдышита (дериватограф ИГЕМ АН СССР). *а* – фаза III (навеска 323,7 мг, потеря веса 9,8 мг=3%); *б* – фаза IV (навеска 420,1 мг, потеря веса 16,1 мг=3,8); *в* – аналог фазы IV (навеска 419,3 мг, потеря веса 15,3 мг=3,7%). Прерывистая кривая – изменение относительной интенсивности (I/I_0) сигнала п.м.р. ОН-групп

Спектры п.м.р. дают возможность определить количество ОН-групп на формулу. Выбрав в качестве эталона $Ca(OH)_2$, определяем число протонов в 1 г вещества $N_x=2{,}9\cdot10^{21}$. На формульную единицу изученного минерала приходится 1,5 H^+. Это соответствует количеству ионов водорода, рассчитанному непосредственно из данных химического анализа, и указывает на то, что практически весь водород в минерале связан с ОН-группами. Подвижные молекулы воды составляют около 0,1 вес.%.

Таким образом, если в первоначальном варианте формулы водород был представлен в форме H_3O^+-ионов, то из данных п.м.р. следует, что H^+ входит в структуру в виде OH^--ионов. Это существенно различные формы: если ион гидроксония должен был бы локализоваться в пустотах структуры типа $Na_2ZrSi_2O_7$, то ОН-группы, вероятно, замещают в ней часть атомов кислорода, служащих общими вершинами для Zr-октаэдров и диорто-групп Si_2O_7. Полученный результат подтверждает вывод ([5]), согласно которому формальная компенсация заряда по схеме $Na, K^+ \rightleftarrows H_3O^+$ не может рассматриваться как доказательство наличия H_3O^+-ионов в минералах с дефицитом катионов и избытком воды.

Метод структурной аналогии позволяет представить идеализированную формулу изученного минерала в виде $Na_3\square Zr_2[Si_2O_6OH]_2OH$. От удвоенной формулы безводного аналога $Na_2ZrSi_2O_7$ она отличается, в частности, наличием одного «лишнего» атома кислорода, который входит в состав ОН-группы и, по-видимому, дополняет Zr-октаэдры до семивершинников. Отметим, что к.ч. 7 характерно для циркония в различных классах природных и искусственных соединений.

К сожалению, фазы I и III пока не могли быть изучены методом п.м.р. из-за ограниченного количества материала, но этот недостаток частично восполняется данными и.-к. спектроскопии, полученными для большой серии образцов на малых навесках вещества. Как следует из полученных

данных (рис. 3), спектры фаз I, III, IV отличаются от спектра их безводного аналога рядом существенных особенностей, в частности наличием максимумов поглощения в области 3200—3400 и 1400 $см^{-1}$, связанных с колебаниями ОН-групп и молекул H_2O. Но наиболее существенной особенностью спектров фаз I, III, IV является наличие отсутствующей у $Na_2ZrSi_2O_7$ сильной линии поглощения 1155 $см^{-1}$. Согласно общим представлениям об и.-к. спектрах гидросиликатов ([6]), поглощение в области 1155 $см^{-1}$, вероятнее всего, обусловлено деформационными колебаниями связей Si—OH. Сигнал от этой линии почти не меняет своей интенсивности при нагревании образцов до 400° С, но резко ослабляется при более высоких температурах, вызывающих, по данным п.м.р., массовое разрушение

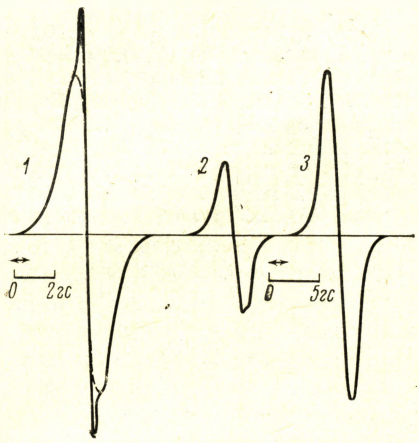

Рис. 2

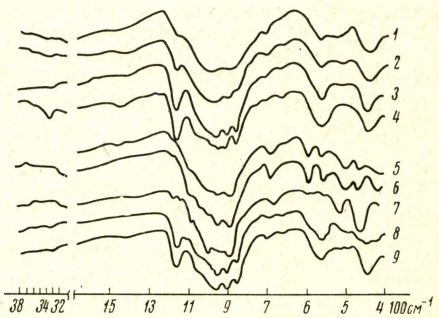

Рис. 3

Рис. 2. Спектры п.м.р. аналога фазы IV, записанные при T=20° С (*1*, *2*) и T=77° К (*3*)

Рис. 3. И.-к. спектры поглощения минералов группы келдышита (спектрофотометр UR-10). *1*, *2* – фаза I; *3* – фаза III; *4* – фаза IV; *5*, *6* – природный и синтетический аналоги $Na_2ZrSi_2O_7$; *7*–*9* – образцы фазы III, прогретые при T=600; 400 и 210° С

ОН-групп. Судя по интенсивности указанной линии у непрогретых образцов, фаза I содержит значительно меньше ОН-групп, нежели фаза IV, а фаза III по числу ОН-групп занимает промежуточное положение между фазами I и IV. Эти данные в общем соответствуют результатам химических анализов и ДТА *.

Характерно, что после полной дегидратации фазы I, III и IV утрачивают свои индивидуальные отличия и переходят в соединение, близкое по рентгенограмме порошка и и.-к. спектру (ср. кривые *5*—*7* на рис. 3) к $Na_2ZrSi_2O_7$. Это приводит к заключению, что индивидуальность рассматриваемых фаз в основном обусловлена разным содержанием и неодинаковой кристаллохимической ролью воды в их структурах.

По данным ([1]), результаты химического анализа фазы I удовлетворительно пересчитываются на эмпирическую формулу $Na_3Zr_2Si_4O_{13}OH \cdot 0{,}4H_2O$, которая отличается от установленной выше формулы фазы IV втрое меньшим числом ОН-групп при наличии небольшого избытка молекул воды. Наиболее вероятным положением ОН-групп в структуре фазы I, как и в структуре фазы IV, являются узлы решетки, служащие общими вершинами для Zr-октаэдров и диортогрупп Si_2O_7. Молекулы воды располагаются в пустотах Si—Zr-каркаса или, по аналогии с предположением для фазы IV, дополняют Zr-октаэдры до семивершинников. Структуру фазы III можно представить как послойное чередование мотивов фаз I и IV, а ее гипотетическую формулу как $Na_6Zr_4Si_8O_{25}(OH)_4 \cdot nH_2O$.

* По данным химических анализов, фаза I содержит 2,56, а фаза III 2,8% H_2O.

Высокая подвижность натрия в структуре $Na_2ZrSi_2O_7$, подтвержденная экспериментами ([7], [8]), указывает на возможность существования в природе вторичных минералов группы келдышита с весьма высокой степенью декатионирования и гидратации. Так, в условиях более высокого потенциала воды вместо изученных нами «однозамещенных» силикатов циркония и натрия становится вероятным формирование их «двузамещенных» аналогов типа $Na_2\square_2Zr_2Si_4O_{10}(OH)_6$.

Институт минералогии, геохимии и
кристаллохимии редких элементов
Москва

Поступило
11 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

[1] *А. П. Хомяков, А. А. Воронков и др.*, Тр. Мин. музея им. А. Е. Ферсмана АН СССР, в. 24, 120 (1975). [2] *А. А. Воронков, Н. Г. Шумяцкая, Ю. А. Пятенко,* ЖСХ, т. 11, № 5, 932 (1970). [3] *Р. Г. Сизова, А. А. Воронков, А. П. Хомяков,* В сб.: Структура и свойства кристаллов, Владимир, 1974, стр. 30. [4] *А. С. Марфунин,* Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах, «Недра», 1975. [5] *R. W. T. Wilkins, A. Mateen, G. W. West,* Am. Mineral., v. 59, № 7/8, 81 (1974). [6] *Я. И. Рыскин, Г. П. Ставицкая,* Водородная связь и структура гидросиликатов, «Наука», 1975. [7] *Ю. М. Полежаев, В. Г. Чухланцев, К. В. Алямовская,* ЖНХ, т. 14, № 8, 2278 (1969). [8] *Ю. М. Полежаев, Д. С. Рутман, Ю. С. Торопов,* Геохимия, № 4, 627 (1975).