

А. П. ХОМЯКОВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ КЕЛДЫШИТА

Группа келдышита включает щелочные силикаты циркония с типовой формулой $A_2^+ZrSi_2O_7$, известные пока лишь в Ловозерском и Хибинском массивах (Герасимовский, 1962; Хомяков и др., 1969; 1974; 1975; Хомяков, Воронков, 1973; Буссен и др., 1972). В предыдущей работе (Хомяков и др., 1975) в этой группе были выделены четыре близкие по составу и свойствам натриевые фазы, обозначенные номерами в последовательности обнаружения (табл. 1). Основанием для их индивидуализации послужили различия в рентгенограммах порошка, однако вопрос о степени структурного родства между различными фазами остался открытым из-за отсутствия данных о параметрах элементарных ячеек. Первоначально лишь для фазы II, образующей прозрачные зерна с небольшим числом двойниковых вростков, были определены параметры элементарной ячейки и расшифрована кристаллическая структура (Воронков и др., 1970; 1973). Получить аналогичные данные для фаз I, III, IV до последнего времени не удавалось из-за присущего им тонкого полисинтетического двойникования.

Недавно (Халилов и др., 1975) удалось определить параметры элементарной ячейки фазы I. Ниже на основе этих данных и результатов дополнительных рентгенографических, термографических и спектроскопических исследований обсуждается соотношение между фазами.

Материалом для детального рентгенографического анализа послужили отобранные с помощью методов оптического контроля монокристаллы фазы I с минимальным количеством двойниковых вростков (не более 10% от общего объема образца). Параметры элементарной ячейки, определенные по рентгенограммам качания, вращения и кфорограммам (камеры РК ОП, РК В-86, КФОР-4, нефилтрованное медное излучение), имеют значения¹: $a_0 = 9,24 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $b_0 = 5,34 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c_0 = 6,96 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $\alpha = 92^\circ \pm 1^\circ$, $\beta = 116^\circ \pm 1^\circ$, $\gamma = 88^\circ \pm 1^\circ$, $V_0 = 308,3 \text{ \AA}^3$, $z = 1$. Сингония триклинная. Пространственная группа P1 или P1. Рентгеновская плотность для состава $Na_3HZr_2(Si_2O_7)_2 \cdot 0,5 H_2O$: $\rho_{\text{рент}} = 3,26 \text{ г/см}^3$.

Как показывает сопоставление (табл. 1), фаза I и ее безводный аналог фаза II характеризуется значительным геометрическим подобием и близостью объемов элементарных ячеек. Но одновременно обе фазы значительно отличаются друг от друга:

1) существенные различия периода решетки вдоль оси c ($0,30 \text{ \AA}$) не могут быть связаны с неточностью эксперимента, так как при определении параметра фазы I диаметр камеры РК В-86 был уточнен по моно-

¹ Оси ячейки обозначены в соответствии с рациональной установкой кристаллов, принятой для фазы II (Хомяков и др., 1975).

Таблица 1

Сравнительная характеристика NaZr-диортосиликатов группы келдышита

Состав (вес. %) и свойства	Фаза II $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$	Фаза I	Фаза III	Фаза IV
		$\text{Na}_3\text{HZr}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$		
ZrO ₂	38,7	40,5	41,0	40,1
SiO ₂	38,8	39,8	39,8	39,5
CaO	3,5	1,4	2,1	5,0
Na ₂ O+K ₂ O	18,0	14,0	14,0	10,1
H ₂ O	0,0	2,6	2,8	4,1
$a_0, \text{Å}$	9,31	9,24		
$b_0, \text{Å}$	5,42	5,34		
$c_0, \text{Å}$	6,66	6,96		
α	94°15'	92°		
β	115°20'	116°		
γ	89°35'	88°		
$V_0, \text{Å}^3$	302,8	308,3		
Z	2	1		
Сингония	Триклинная			
Характерные линии дифрактограммы (l и d в ангстремах)	100—4,17	53—4,18	79—4,17	21—4,18
	70—3,96	100—3,99	100—3,99	42—3,99
	13—3,46	20—3,40	88—3,40	100—3,40
	2—3,30	—	83—3,30	4—3,28
	4—2,98	28—2,97	73—2,97	40—2,98
	45—2,91	5—2,91	28—2,90	8—2,90
	—	9—2,745	38—2,744	27—2,745
Слайность	Совершенная по псевдоромбоэдру (100), ($\bar{1}11$), ($\bar{1}\bar{1}1$) и пинакoidу (001)			
Двойникование	Системы пересекающихся двойниковых пластинок в теле кристалла с исходной решеткой			
Удельный вес	3,33	3,22	3,24	3,28
Твердость, кг/мм ²	406—687	344—458	—	—
Цвет	Бесцветный	Снежно-белый		
Блеск	Стеклоанный	Матовый, шелковистый		
Прозрачность	Прозрачный	Просвечивает в тонких сколах		
n_g	1,718	1,710	1,710	1,719
n_m	1,697	1,682	1,693	1,704
n_p	1,670	1,662	1,661	1,670
$2V$	—83°	+83°	—70°	—70°

кристаллу химически чистого NaCl с точностью до 0,01 Å, а параметр c_0 двух образцов фазы II¹ различается лишь на 0,06Å;

2) визуальное сопоставление кфорограмм этих минералов показывает, что ряд общих рефлексов по интенсивности резко различен.

¹ Аналог фазы II, изученной И. В. Буссен и др., (1972), имеет параметры $a_0=6,60$, $b_0=5,45$, $c_0=8,81$ Å, $\alpha=93^\circ$, $\beta=72^\circ$, $\gamma=96^\circ$ или в принятой нами установке: $a_0=9,23$, $b_0=5,45$, $c_0=6,60$ Å, $\alpha=96^\circ$, $\beta=115^\circ$, $\gamma=88,5^\circ$.

Таблица 2
Расчет дифрактограммы природных NaZr-диортосиликатов

1		2		3		4		1		2		3		4	
<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)
2	6,81	10	6,80	17	6,80	—	—	12	3,94	67	3,95	33	3,94	—	—
5	6,51	35	6,50	32	6,50	—	—	2	3,74	6	3,75	11	3,75	—	—
4	6,38	—	—	—	—	—	—	2	3,49	5	3,49	4	3,49	13	3,46
15	6,22	30	6,23	8	6,23	—	—	20	3,40	28	3,40	100	3,40	—	—
2	6,02	10	6,01	—	—	11	5,99	9	3,37	—	—	13	3,37	—	—
2	5,40	8	5,39	—	—	—	—	—	—	83	3,30	4	3,28	2	3,30
2	4,87	4	4,89	2	4,87	—	—	13	3,26	13	3,26	—	—	—	—
—	—	4	4,76	—	—	—	—	6	3,18	9	3,18	3	3,18	6	3,17
5	4,62	—	—	8ш	4,64	5	4,65	4	3,14	—	—	—	—	—	—
8	4,53	11ш	4,58	—	—	15	4,59	5	3,12	16	3,12	13	3,12	5	3,13
15	4,39	28	4,42	8	4,41	9	4,38	6	3,03	52	3,03	49	3,04	9	3,05
—	—	29	4,30	23	4,31	—	—	28	2,97	40	2,98	4	2,93	4	2,98
—	—	38	4,21	—	—	50	4,22	5	2,91	28	2,90	8	2,90	45	2,91
53	4,18	79	4,17	21	4,13	100	4,17	13	2,88	25	2,88	—	—	—	—
49	4,12	68	4,12	23	4,12	13	4,12	15	2,83	19	2,82	7	2,83	13	2,784
100	3,99	100	3,99	42	3,99	70	3,96	9	2,745	33	2,744	27	2,745	25	2,718
—	—	33	2,702	12	2,708	35	2,704	4	2,192	13	2,195	4	2,186	18	2,197
35	2,877	38	2,674	11	2,677	36	2,671	10	2,156	30ш	2,156	24	2,156	7	2,172
—	—	—	—	—	—	28	2,645	3ш	2,088	8	2,087	—	—	14	2,085
37	2,631	35	2,637	10	2,632	—	—	6	2,058	19	2,063	2	2,063	—	—
—	—	—	—	4	2,604	—	—	4	2,016	7	2,009	—	—	7	2,013
11	2,586	10	2,586	4	2,585	2	2,591	13ш	1,996	16	1,994	9ш	1,992	—	—
—	—	27	2,516	—	—	—	—	2	1,974	12	1,983	4	1,979	19	1,982
3	2,506	14	2,495	10ш	2,500	9	2,499	2	1,966	8	1,969	—	—	9	1,965
14	2,423	21ш	2,421	11ш	2,414	11	2,444	6	1,945	8	1,948	3	1,948	4	1,942
3	2,331	11	2,335	—	—	—	—	—	—	5	1,924	—	—	11	1,926
6	2,268	32	2,269	27	2,270	12	2,268	—	—	10	1,908	6ш	1,908	—	—
10	2,217	13	2,216	4ш	2,211	—	—	8ш	1,899	10	1,892	—	—	7	1,887
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	17	1,794	14ш	1,794	—	—

Условия съемки: камера УРС 50 УМ, Fe-излучение; Мп-фильтр.

1 — фаза I, Ловозеро, Тавайок; 2,3,4 — фазы III, IV, II Хибинь, Тахтарвумчорр. Опущены *d* некоторых слабых линий.

Результаты детального рентгенографического анализа фаз III и IV еще не получены. Однако можно утверждать, что в основе строения этих двух силикатов циркония лежит элементарная ячейка (псевдоячейка) фазы I. Основанием для такого утверждения служит тот факт, что рентгенограммы порошка всех трех водосодержащих фаз содержат практически одинаковый набор межплоскостных расстояний (табл. 2, рис. 1). С другой стороны, на дифрактограмме фазы II имеется значительное число линий (например, с $d=4,48; 3,20; 2,784; 2,718; 2,645; 2,444; 2,172; 2,111$ Å), отсутствующих у фаз I, III, IV.

О наличии более тесного кристаллохимического родства между фазами I, III и IV и их структурной обособленности от безводного аналога свидетельствуют также данные ИК-спектроскопии (рис. 2). Спектры фаз I, III, IV по общей конфигурации не отличаются друг от друга, в то время как спектр фазы II вполне индивидуален. При переходе от фазы II к ее водосодержащим аналогам все максимумы основной полосы поглощения закономерно смещаются от 990, 945, 880 к 950, 905, 850 см^{-1} . Ряд дополнительных максимумов характерен только для фазы II (595, 560,

Рис. 1. Часть дифрактограммы NaZr-диортосиликатов группы кельдышита

Условия съемки:

камера УРС-50И;

Fe-излучение;

Mn-фильтр;

$V=0,5$ град./мин;

1 — фаза I;

2 — фаза III;

3 — фаза IV;

4 — фаза II;

5-7 — образцы фаз I, III, IV, прокаленные при 600°C

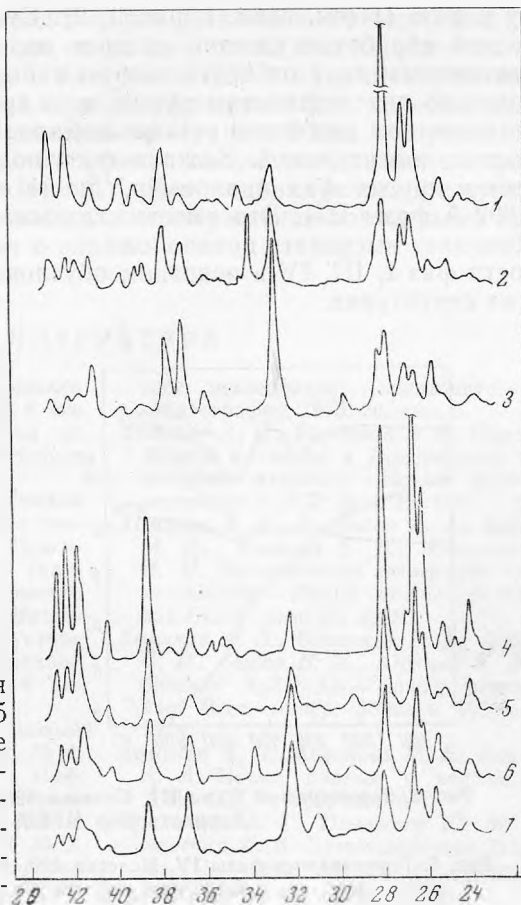


Рис. 2. ИК-спектры поглощения NaZr-диортосиликатов. Спектрофотометр UR-10. Аналитик Е. В. Власова

1 — фаза I;

2 — фаза III;

3 — фаза IV;

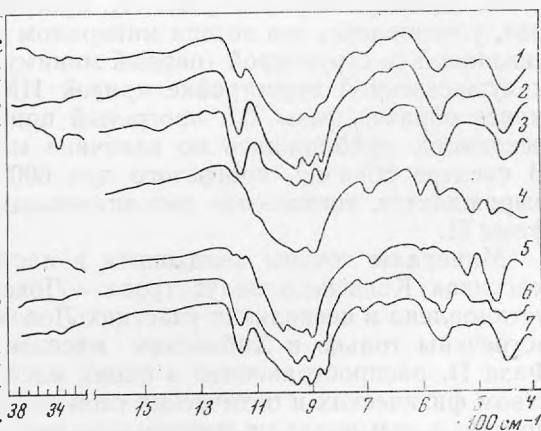
4 — фаза II;

5-7 — образцы фазы III, прогретые соответственно при температурах $600, 400$ и 210°

$503, 472\text{ см}^{-1}$), либо только для фаз I, III, IV ($1155, 562, 445\text{ см}^{-1}$). Кроме того, в спектре трех последних фаз имеется отсутствующий у фазы II максимум в области 3400 см^{-1} , обусловленный колебаниями OH-групп. Более резко этот максимум выражен у фазы IV, в составе которой химическим анализом установлено максимальное содержание H_2O . Фаза I с минимальным содержанием воды отличается от других фаз слабой интенсивностью полосы 1155 см^{-1} .

Вода является обязательным компонентом фаз I, III, IV, прочно связанным в их кристаллических постройках. На это указывает сравнительно высокая температура дегидратации минералов ($330, 460$ и $530-540$), установленная термическим исследованием (рис. 3, 4). Комбинации термических эффектов индивидуальны для каждой фазы¹.

После прогревания образцов при $500-600^\circ\text{C}$ зафиксирован переход фаз I, III, IV в новое соединение, близкое по рентгенограмме и ИК-спект-



¹ На кривых ДТА и ДТГ фазы I, полученных из микронавески минерала, фиксируются слабо выраженные минимумы $260-280$ и 530° . Исследование природного образца фазы II на дериватографе не производилось. Для искусственного $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ отмечен лишь один эндотермический эффект при 1480° , связанный с плавлением (Полежаев и др., 1966).

ру к фазе II (см. табл. 1, рис. 1, 2). Существенно, что продукты термической обработки каждой из трех водосодержащих фаз практически неотличимы друг от друга как по набору межплоскостных расстояний, так и по интенсивностям линий, в то время как для тех же образцов в естественном состоянии установлены значительные различия в интенсивностях многих линий. Каждая фаза содержит ряд линий, отсутствующих у других фаз (например, линии с $d=6,38, 3,14$ Å фазы I; 4,76; 1,892 Å фазы III). Это вместе с данными термографического анализа позволяет высказать предположение о том, что индивидуальные особенности фаз I, III, IV в основном обусловлены разным положением воды в их структурах.

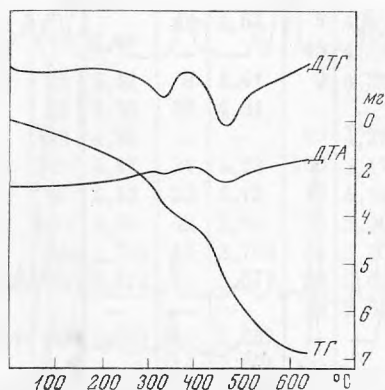


Рис. 3. Термограмма фазы III. Навеска 323,7 мг; потеря веса 9,8 мг ~ 3%. Дериватограф ИГЕМ АН СССР

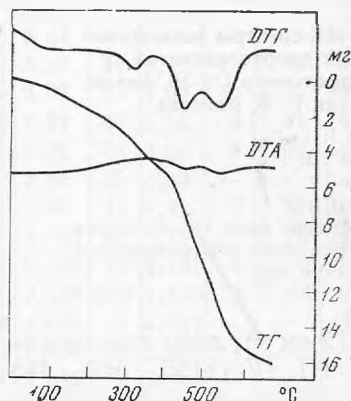


Рис. 4. Термограмма фазы IV. Навеска 420 мг; потеря веса 16,1 мг ~ 3,8%. Дериватограф ИГЕМ АН СССР

На примере образца фазы III, прогретого при различных температурах, установлено, что потеря минералом части воды, относительно слабо связанной со структурой (первый минимум на кривой ДТГ), не приводит к существенной перестройке кривой ИК-спектра (см. рис. 2). Тем не менее образец фазы III, прогретый при 400°, несколько отличается от исходного, приближаясь по величине максимума 1155 см^{-1} к фазе I. В спектре образца, прогретого при 600°, полоса 1155 см^{-1} полностью вырождается, появляются дополнительные максимумы, характерные для фазы II.

Минералы группы келдышита в настоящее время известны в двух массивах Кольского полуострова — Ловозерском и Хибинском. Фаза I установлена в нескольких участках Ловозерского массива, фазы III и IV встречены только в Хибинском массиве (каждая в одном участке). Фаза II, распространенная в обоих массивах, характеризуется постоянством физических и оптических свойств и по всем существенным особенностям, в том числе по рентгенограмме порошка, идентична искусственному соединению $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ (Полежаев и др., 1966; Чухланцев и др., 1968)¹. Минералогическая самостоятельность этой фазы не вызывает сомнений.

Столь же выдержанными (от участка к участку) особенностями характеризуется фаза I, распространенная совместно с фазой II в виде разнообразных сростков, в том числе эндотаксических. Фазы III и IV представляют собой продукты изменения фазы II, по которой они разви-

¹ Данные об искусственных аналогах фаз I, III, IV отсутствуют.

ваются в виде гомоосевых псевдоморфоз. Взаимоотношения между разными водосодержащими фазами не наблюдались, и пока остается неясным, имеем ли мы здесь дело с разновидностями одного гидросиликата циркония и натрия или каждая из водосодержащих фаз, подобно фазе II, представляет собой самостоятельный минеральный вид. Актуальной задачей дальнейших исследований является получение данных о параметрах элементарных ячеек фаз III и IV. Для индивидуализации этих фаз важное значение имело бы также их подтверждение повторными находками.

ЛИТЕРАТУРА

- Буссен И. В., Гойко Е. А., Меньшиков Ю. П. Исследование келдышита и его «новой фазы». — В сб. «Материалы по минералогии Кольского полуострова», вып. 9. Л., «Наука», 1972.
- Воронков А. А., Сизова Р. Г., Илюхин В. В., Белов Н. В. Кристаллохимия смешанных анионных каркасов. I. Щелочные соросиликаты циркония и скандия. — Кристаллография, 1973, 18, вып. 1.
- Воронков А. А., Шумяцкая Н. Г., Пятенко Ю. А. О кристаллической структуре новой природной модификации $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_2\text{O}_7]$. — Журн. структурной химии, 1970, 11, № 5.
- Герасимовский В. И. Келдышит — новый минерал. — ДАН СССР, 1962, 142, № 4.
- Полежаев Ю. М., Чухланцев В. Г., Пивник Л. Я. Получение и свойства цирконосилика натрия. — Изв. вузов, Химия и химическая технология, 1966, 9, № 2.
- Халилов А. Д., Хомяков А. П., Джафаров Н. Х., Эюбова С. М. Рентгенографическое исследование келдышита. — Кристаллография, 1975, 20, вып. 5.
- Хомяков А. П., Воронков А. А. Новые силикаты циркония в Ловозерском и Хибинском массивах. — Новые данные о минералах СССР, вып. 22, 1973.
- Хомяков А. П., Воронков А. А., Казакова М. Е., Власова Е. В., Смольянинова Н. Н. Исследование минералов группы келдышита. — Новые данные о минералах СССР, вып. 24, 1975.
- Хомяков А. П., Воронков А. А., Лебедева С. И., Быков В. П., Юркина К. В. Хибинскит $\text{K}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ — новый минерал. — Зап. Всес. минер. об-ва, ч. 103, вып. 1, 1974.
- Хомяков А. П., Казакова М. Е., Воронков А. А. Новые данные о келдышите. — ДАН СССР, 1969, 189, № 1.
- Чухланцев В. Г., Полежаев Ю. М., Алямовская К. В. Взаимодействие ZrSiO_4 с Na_2CO_3 . — Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1968, 4, № 5.