

STRUCTURAL MINERALOGY OF SILICATES

D. Yu. PUSHCHAROVSKY

The paper summarizes the results of recent structural studies of silicates and related compounds. The main subdivisions of their crystal chemical classifications are considered. A description of new types of anionic tetrahedron complexes, found in silicates and their analogues is given. The crystal chemical concepts useful for the interpretation of structure transformations of silicates under high pressure are reviewed.

Обобщены результаты современных структурных исследований силикатов и связанных с ними соединений. Рассмотрены основные подразделения кристаллохимической систематики силикатов и кристаллохимические концепции, используемые для интерпретации структурных трансформаций силикатов под влиянием высоких давлений. Приведено описание новых типов анионных тетраэдрических кремнекислородных комплексов.

© Пуцаровский Д.Ю., 1998

СТРУКТУРНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ СИЛИКАТОВ

Д. Ю. ПУЦАРОВСКИЙ

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

XX век ознаменован крупнейшими достижениями в минералогии, с которыми, несомненно, связано развитие многих важнейших направлений в науках о Земле. Определение атомных структур минералов существенно расширило научные представления о принципах строения и образования кристаллических веществ, подходах к их систематике, природе их физических свойств, составе земных оболочек, а также о закономерностях сочетаний и формах концентраций содержащихся в них химических элементов. Среди более 10 млн химических соединений число минеральных видов относительно невелико: к середине 90-х годов установлено лишь около 3600 минералов несмотря на применение в последние десятилетия мощной лабораторной техники, которая позволяет находить и определять химический состав частиц, измеряемых тысячными долями миллиметра.

Ограниченность количества минеральных видов становится особенно очевидной в сравнении с числом возможных сочетаний почти из 90 химических элементов, стабильно существующих в природе. В.М. Гольдшмидтом, В.С. Соболевым, В.С. Урусовым и другими исследователями отмечено, что физико-химическая устойчивость минерала имеет кристаллохимическую природу (правило максимальной полярности химической связи): стабильными оказываются либо наиболее ковалентные сочетания химических элементов (разность электроотрицательностей минимальна), либо наиболее ионные (разность электроотрицательностей максимальна). Другим важнейшим фактором, ограничивающим число минеральных видов, является изоморфизм, то есть способность атомов разных химических элементов замещать друг друга в одних и тех же позициях кристаллической структуры. Главные условия изоморфизма – близость размеров атомов или ионов и близость их химических свойств (например, электроотрицательностей). Изоморфизм приводит к тому, что почти третья часть всех стабильных химических элементов (Rb, Hf, Ge, Ga, Sc и др.) в результате наличия более распространенного “идеального” изоморфного партнера либо вообще не образует соответствующих минеральных фаз, либо создает очень редкие минералы, встречающиеся лишь в специфических геохимических условиях.

СИММЕТРИЙНАЯ СТАТИСТИКА МИНЕРАЛОВ

Изучение кристаллических структур позволило оценить распределение минеральных видов в зависимости от их симметрии (табл. 1). Среди кристаллохимических факторов, влияющих на симметричную характеристику минерала, выделяется ее связь с химическим составом. Степень симметричности кристалла уменьшается с ростом относительной сложности его состава (закон Федорова–Грота). В симметрии некоторых групп минералов проявляются специфические конфигурационные особенности слагающих их атомных группировок. Например, среди карбонатов относительно большая распространенность минералов тригональной и гексагональной сингонии связана с треугольной формой иона CO_3 . В целом симметричная статистика минералов показывает, что на долю представителей низшей категории (триклинных, моноклинных и ромбических) приходится более 60%. Это подтверждает вывод о том, что при обычных температурах и давлениях преимущественно образуются минералы с низкосимметричными структурами. Обширные экспериментальные исследования превращений низкосимметричных минеральных фаз земной коры (ромбических оливинов, ромбических и моноклинных пироксенов и амфиболов, моноклинных и триклинных полевых шпатов) показали, что в условиях верхней мантии и переходного слоя они превращаются в более симметричные и более плотноупакованные кубические шпинели, гранаты, периклаз, гексагональные типа ильменита и корунда, а также тетрагональный стишовит. Эти наблюдения позволили В.В. Доливо-Добровольскому выделить последовательность кристаллических оболочек с повышением симметрии от поверхности в недра Земли: триклинной (внешней), включающей гранитно-метаморфический слой с преобладанием полевых шпатов; моноклинной, охватывающей гранулит-базальтовый слой с клинопироксенами в качестве главных минеральных фаз; ромбической, соответствующей верхней мантии, где основным пороодообра-

Таблица 1. Распределение минеральных видов по их симметрии, % (по В.В. Доливо-Добровольскому)

Сингония	Все минералы	Оксиды	Сульфиды, арсениды	Карбонаты	Силикаты
Триклинная и моноклинная	37,9	13,4	22,0	33,3	55,0
Ромбическая	23,0	19,1	24,9	25,7	17,8
Тетрагональная	9,5	19,7	9,8	5,1	6,3
Тригональная	9,9	8,3	11,1	19,2	6,9
Гексагональная	7,4	10,2	7,9	12,8	7,1
Кубическая	12,3	29,3	24,3	3,9	6,9

зующим минералом является оливин; кубической, в пределах которой находятся переходный слой и нижняя мантия, содержащие силикатные шпинели, перовскит и периклаз.

СТРУКТУРНЫЕ МОДЕЛИ МИНЕРАЛОВ

Расшифровка кристаллических структур минералов выявила относительное постоянство расстояний между атомами одного типа. Это позволило рассматривать атомы или ионы как соприкасающиеся сферы с характерным радиусом. Размеры катиона зависят от его окружения, то есть от природы и числа контактирующих с ним анионов. С увеличением отношений радиусов катиона и аниона растет координация катиона – число анионов, концентрирующихся вокруг него настолько плотно, насколько это возможно. Таким образом, многие структуры минералов оказываются построенными по принципу плотнейшей анионной упаковки, в которой катионы заполняют пустоты в соответствии со своим размером. Например, в структуре оливина $(\text{Fe}, \text{Mg})_2[\text{SiO}_4]$ более крупные катионы (Fe^{2+} , Mg^{2+}) и более мелкие Si^{4+} заселяют соответственно окта- и тетраэдрические пустоты в плотнейшей упаковке, образованной анионами O^{2-} . Наряду с этим в последнее время обращают внимание на аналогию в распределении катионов в структурах различных минералов и атомов металлов в интерметаллидах. Так, катионы Mg^{2+} и Si^{4+} в форстерите Mg_2SiO_4 повторяют мотив Ni_2In , а катионы Ca^{2+} и P^{5+} в апатите $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$ – мотив Mn_5Si_3 . Такое подобие, указывающее на определяющую роль атомов металлов в формировании кристаллических структур, пока не получило достаточно полного теоретического обоснования.

СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ И РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ СИЛИКАТОВ В ПРИРОДЕ

Важнейший объект структурной минералогии (науки о кристаллических структурах минералов) – силикаты составляют ~95% земной коры. Ниже приведено объемное содержание пороодообразующих силикатов в континентальной коре:

Минерал	Содержание, %
Полевые шпаты	57
Пироксены + амфиболы	13
Кварц	11
Слюды	11
Оливин	3

Слабая способность силикатов к взаимодействию с различными химическими реагентами определила особую эффективность рентгеноструктурного анализа при исследовании их кристаллических

структур. Российская рентгенографическая школа, созданная под руководством академика Н.В. Белова, сформировалась на основе структурного анализа силикатов, результаты которого внесли значительный вклад в развитие всей неорганической химии.

Распространенность силикатов не ограничивается земными оболочками. Силикатные минералы обнаружены в каменных метеоритах и космической пыли, а размер отдельных установленных в межзвездном пространстве обломков пород, содержащих оливин, циркон, пироксены, кварц, волластонит, полевые шпаты и другие минералы, колеблется от сотых долей миллиметра до 10 см. Главная структурная особенность силикатов – размещение атомов Si внутри тетраэдров из атомов O, чему благоприятствует отношение ионных радиусов $R_{Si} : R_O = 0,28$ (табл. 2).

Структуры силикатов и связанных с ними соединений (фосфатов, германатов, сульфатов, ванадатов, арсенатов) характеризуются разнообразными конфигурациями из тетраэдров $[SiO_4]$, формирующими изолированные группы, кольца, цепочки, слои и каркасы. Если принять во внимание лишь состав кремнекислородных тетраэдрических комплексов и их наиболее характерные геометрические особенности (например, число тетраэдров в периоде повторяемости цепочек или типы колец, образующих различные слои), то к середине 90-х годов число кремнекислородных построек превысило 100.

Можно предположить, что эта особенность кремния должна иметь общие предпосылки с расположенным над ним в IV группе Периодической системы углеродом, формирующим разнообразные структурные элементы в органических соединениях. Однако между кремнием и углеродом выявляются большие отличия в характере образуемых ими химических связей [3]. Во-первых, атомы Si отличаются тем, что их четыре валентных электрона $3s^2 3p^2$ находятся дальше от ядра по сравнению с валентными электронами $2s^2 2p^2$ атомов C. Таким образом, расстояния между соседними C атомами оказываются значительно короче, благоприятствуя образованию двойных связей C=C, в то время как одинарные связи Si-Si хотя и известны, но оказываются гораздо слабее (энергия связи C-C 346 кДж/моль,

тогда как для Si-Si 222 кДж/моль). Другое отличие кремния от углерода проявляется в более высокой прочности связи Si-O (энергия связи Si-O 452 кДж/моль, а C-O 358 кДж/моль). В атомах Si более высокий заряд ядра понижает энергию пустых 3d-орбиталей, и энергетически они оказываются близки 2p-орбиталам O. Таким образом, дополнительные π -компоненты, обусловленные боковым перекрытием 3d-орбиталей атомов Si и 2p-орбиталей атомов O, укрепляют связи между кремнием и кислородом, в результате чего экспериментально определяемые средние значения межатомных расстояний Si-O 1,626 Å оказываются меньше вычисленных 1,760 Å. Именно поэтому соединения, в которых атомы Si связаны мостиковыми атомами O, должны иметь большую устойчивость и меньшую реакционную способность.

ГЛАВНАЯ КОНЦЕПЦИЯ КРИСТАЛЛОХИМИИ СИЛИКАТОВ

В истории изучения кристаллических структур силикатов можно выделить два периода, первый из которых завершился к концу 30-х годов. Основная часть расшифрованных в то время структур до некоторой степени случайно содержала ионы только двух размеров: крупные анионы O^{2-} и небольшие металлические катионы двух типов: магния–железа и кремния–алюминия. Соответственно кремнекислородная часть этих структур была представлена изолированными тетраэдрами $[SiO_4]$ или их производными. Это обстоятельство привело У. Брэгга, В.М. Гольдшмидта, Л. Полинга и других исследователей к выводу об очень большой жесткости построек из $[SiO_4]$ -тетраэдров. Начиная с 40-х годов Н.В. Белов со своими учениками в большой группе силикатов с крупными катионами (Na, K, Ba, группы редких земель и др.) установили другие структурные единицы – диортогруппы $[Si_2O_7]$, представляющие собой связанные по вершине два тетраэдра. Выявившаяся распространенность диортогрупп $[Si_2O_7]$ в структурах с катионами иного размера позволила Н.В. Белову обосновать принцип приспособляемости кремнекислородных анионов к катионным мотивам, объяснявшим, почему в силикатах с небольшими катионами (Mg, Fe, Al) основным звеном служат Si-ортотетраэдры, а в силикатах с крупными катионами – диортогруппы $[Si_2O_7]$. Соответственно кристаллохимия силикатов стала разделяться на две “главы”: первую, в которой основным элементом является тетраэдр $[SiO_4]$, имеющий общее ребро с октаэдром относительно мелкого катиона, и вторую, доминирующий фрагмент которой – диортогруппа $[Si_2O_7]$, вершины которой опираются на ребра полиэдров более крупных катионов. В настоящее время этот качественный подход Н.В. Белова к определяющей роли катионов в силикатных структурах дополняется количественными корреляциями между кристаллохимическими

Таблица 2. Координационные числа (К.Ч.) и координационные конфигурации как функции отношений ионных радиусов

К.Ч.	Тип координации	Отношение ионных радиусов
2	Гантель	< 0,15
3	Треугольник	0,15–0,22
4	Тетраэдр	0,22–0,41
6	Октаэдр	0,41–0,73
8	Куб	0,73–1,37

параметрами катионов и геометрическими особенностями (Si, O)-комплексов.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ СИЛИКАТОВ

В наиболее распространенных классификациях силикатов (Ф. Махачки, У. Брэгг, И. Нарай-Сабо, Ф. Либау, Д.Ю. Пушаровский, Г.Б. Бокий) в качестве определяющего параметра используется тип сочленения $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров. К основным (Si, O)-комплексам относятся помимо изолированных Si-тетраэдров и диортогрупп более сложные линейные конфигурации из 3, 4... и вплоть до 10 тетраэдров (рис. 1). Уникальный по своим размерам островной полианион из 48 Si-тетраэдров, в котором атомы Si расположены по вершинам кубооктаэдра со скошенными вершинами, установлен в структуре K, Na, Y-силиката ашкрофтина. В отличие от силикатов в структурах природных фосфатов и арсенатов установлены лишь изолированные P- или As-тетраэдры. Единственное исключение – минерал канафит, содержащий диортогруппы $[\text{P}_2\text{O}_7]$. Отсутствие конденсированных (P, O)-анионов в минералах связывают с более высоким по сравнению с кремнием валентным усилием (отношение валентности к координационному числу) фосфора = $5/4 = 1,25$. Сумма валентных усилий со стороны каждого атома фосфора, направленных в сторону мостикового атома O в связях $\text{P}-\text{O}-\text{P} = 2,5$, что значительно превышает валентность O^{2-} и приводит к разрушению таких связей. Помимо этого индийским кристаллографом К. Байраппой экспериментально установлено, что

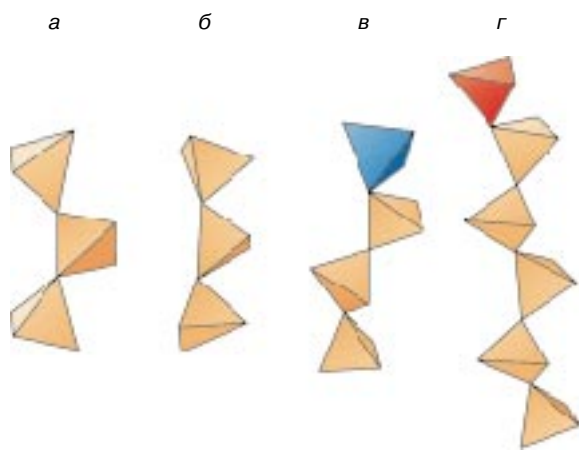


Рис. 1. Островные линейные группы в структурах силикатов: а – изогнутые триортогруппы $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ в $\text{Na}_4\text{Cd}_2[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$, б – линейные триортогруппы $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ в $\text{Na}_2\text{Cd}_3[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$, в – тетраэдрические анионы $[\text{Si}_3\text{AsO}_{13}]$ в тирагаллоите $\text{Mn}_4[\text{AsSi}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$, г – тетраэдрические анионы $[\text{VSi}_5\text{O}_{18}(\text{OH})]$ в медаите $\text{HMn}_6[\text{VSi}_5\text{O}_{18}]$. Синим и красным цветом выделены As-тетраэдр (тирагаллоит) и V-тетраэдр (медаит)

увеличение щелочности и повышение парциального давления H_2O в минералообразующих системах способствуют кристаллизации ортофосфатов. Именно с этими условиями, характерными для постмагматических процессов пегматитообразования, связана кристаллизация основной части фосфатов (более 180 минералов).

В структурах силикатов и их ближайших аналогов – фосфатов и германатов известны девять типов колец из тетраэдров, начиная от тройных (вадеит, $\text{K}_2\text{Zr}[\text{Si}_3\text{O}_9]$) и вплоть до построенных из 18 тетраэдров (мегациклит, $\text{KNa}_8[\text{Si}_9\text{O}_{18}(\text{OH})_9]19\text{H}_2\text{O}$). В стиците $\text{KTh}[\text{Si}_2\text{O}_3]_2$ установлены достаточно редкие сдвоенные четверные кольца в отличие от гораздо более распространенных сдвоенных шестерных, впервые описанных в структуре миларита $\text{KCa}_2\text{Be}_2\text{Al}[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]\text{H}_2\text{O}$.

Общее число различных цепочек из тетраэдров, выявленных в структурах силикатов и их аналогов, достигло 15. Их различные конфигурации изображены на рис. 2. На примере большой группы силикатов и фосфатов выявлены количественные корреляции между степенью вытянутости цепочек и важнейшими свойствами контактирующих с ними катионов – электроотрицательностью, валентностью и размером. Кремнекислородные цепочки с периодом в два тетраэдра, контактирующие с лентами шириной в два октаэдра, – характерный структурный элемент пироксенов, распространенных породообразующих минералов. На рис. 3 показано, как изменение ширины лент с двух до трех октаэдров влияет на форму кремнекислородных цепочек в структурах легко сопоставимых с пироксенами минералов, получивших название пироксеноидов. С кольцевыми и цепочечными кремнекислородными комплексами связаны так называемые разветвленные, к остову которых подвешиваются дополнительные тетраэдры-отростки (рис. 4). При объединении тетраэдрических цепочек образуются ленты, установленные в структурах большой группы силикатов, в том числе широко распространенных амфиболов. Изучение ленточных силикатов методом электронной микроскопии высокого разрешения способствовало в последние годы развитию представлений об их реальной структуре. Например, в структурах биопириболов, характеризующихся элементами, общими для пироксенов, амфиболов и слюд, установлены многорядные ленты, образованные тремя, четырьмя и вплоть до десяти пироксеновыми цепочками, представляющими собой постепенный переход от лент к слоям.

Структуры основных породообразующих слоистых силикатов содержат плотнейшую упаковку анионов O^{2-} или $(\text{OH})^-$, в которой меньшие по размеру катионы (Si^{4+} , Al^{3+}) размещаются в тетраэдрических позициях, а более крупные (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) – в октаэдрических. Таким образом осуществляется чередование тетраэдрических кремнекислородных

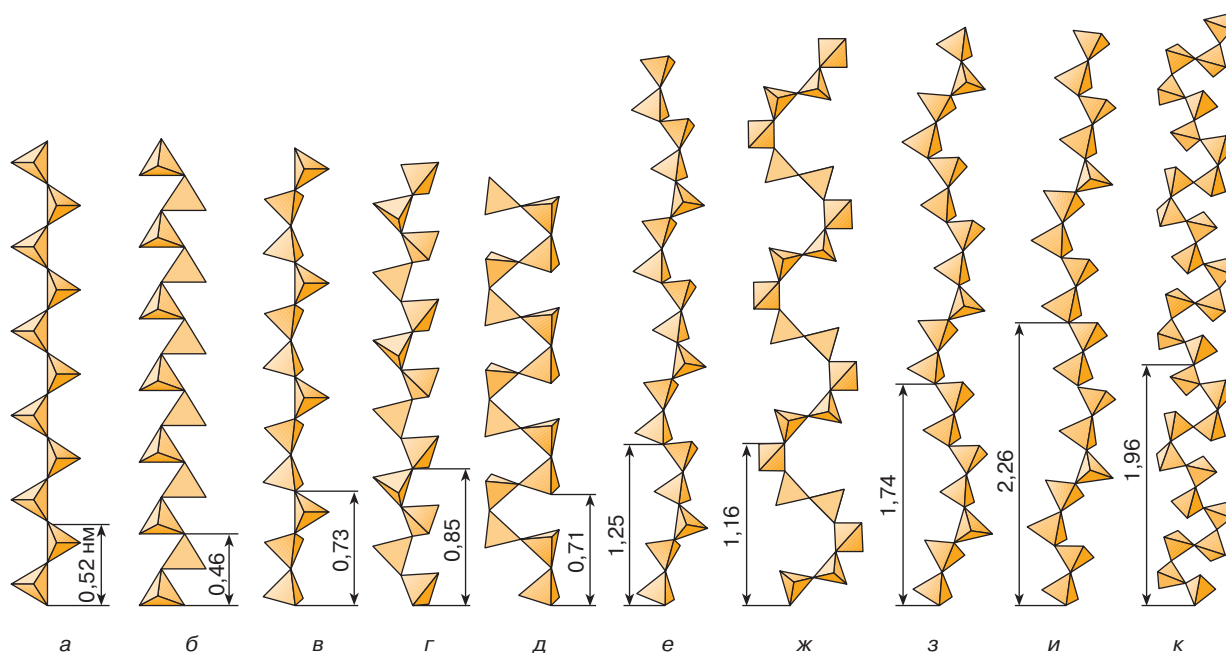


Рис. 2. Различные типы (Si, O)-цепочек: а – энстатит $Mg_2[Si_2O_6]$, б – высокотемпературная форма $Ba_2[Si_2O_6]$, в – волластонит $Ca_3[Si_3O_9]$, г – краускофит $Ba_2[Si_4O_8(OH)_4]$, д – харадаит $Sr_2(VO)_2[Si_4O_{12}]$, е – родонит $CaMn_4[Si_5O_{15}]$, ж – стоксит $CaSn[Si_3O_9]2H_2O$, з – пироксферроит $(Fe, Ca)_7[Si_7O_{21}]$, и – ферросилит III $FeSiO_3$, к – алмаозит $Pb_{12}[Si_{12}O_{36}]$ (по Ф. Либбу)

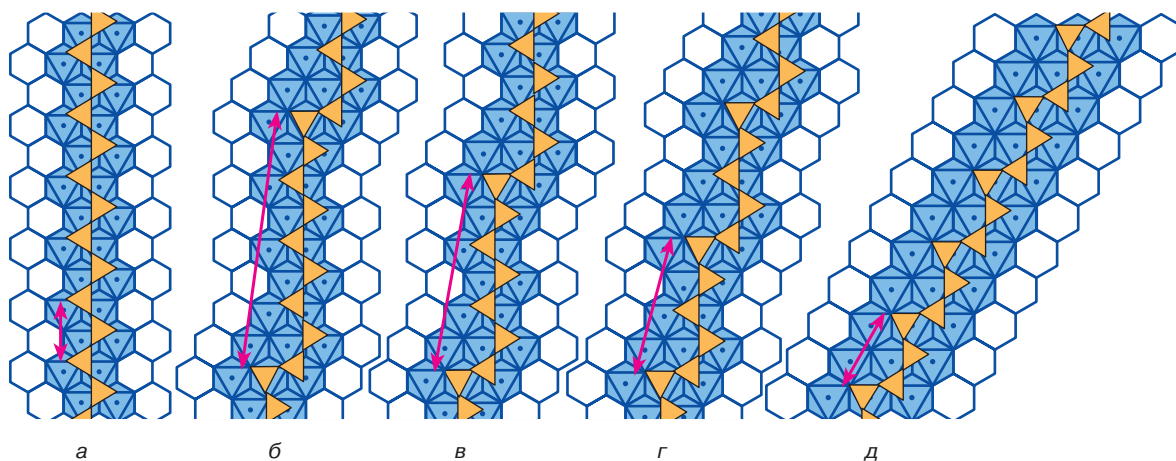


Рис. 3. Контакт (Si, O)-цепочек и октаэдрических лент в структурах энстатита (а), ферросиллита (б), пироксмангита (в), родонита (г), волластонита (д) (по Ф. Либбу). Стрелками отмечен период повторяемости тетраэдрических цепочек, который зависит от конфигурации расположенных снизу по отношению к ним октаэдрических лент

и октаэдрических слоев, которые, соединяясь между собой, образуют двух- или трехслойные пакеты. В двухслойном пакете, называемом каолинитовым, объединяются один тетраэдрический и один октаэдрический слой (их отношение 1 : 1). В трехслойном пакете, называемом слюдяным, октаэдрический слой зажат с двух сторон тетраэдрическими (отноше-

ние тетраэдрических и октаэдрических слоев 2 : 1). В хлоритовых пакетах между соседними слюдяными вставляется дополнительный октаэдрический слой, по форме аналогичный бруситовому (отношение тетраэдрических и октаэдрических сеток 2 : 2). Тетраэдрические сетки каолинита, слюд, хлорита и других минералов содержат шестерные кольца,

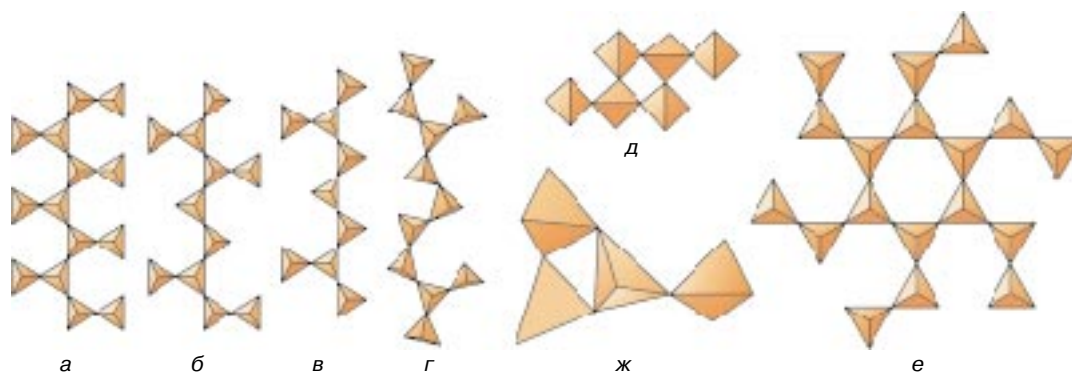


Рис. 4. Линейные разветвленные (Si, O)-анионы в структурах астропиллита, $\text{NaK}_2\text{Mg}_2(\text{Fe, Mn})_5\text{Ti}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2(\text{O, OH, F})$ (а), энigmatита $\text{Na}_2\text{Fe}_5\text{Ti}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\text{O}_2$ (б), суринамита $\text{Mg}_3\text{Al}_4[\text{BeSi}_3\text{O}_{12}]\text{O}_4$ (в) и санерита $\text{HNa}_{1,5}\text{Mn}_5[(\text{Si}_{5,5}\text{V}_{0,5}\text{O}_{18})\text{OH}]$ (г). Кольцевые разветвленные анионы в структурах икерита $\text{Ca}_2\text{SnAl}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{OH})_{22}\text{H}_2\text{O}$ (д), тьяншанита $\text{KNa}_3\text{Ca}_2\text{Ba}_6(\text{Mn, Fe})_6(\text{Ti, Nb, Ta})_6\text{B}_{12}[\text{Si}_{18}\text{O}_{54}]\text{O}_{15}(\text{OH})_2$ (е) и уралборита $\text{Ca}_2[\text{B}_4\text{O}_4(\text{OH})_4]$ (ж)

апофиллита – восьмерные и четверные, окенита – восьмерные и пятерные, манганопиромалита – двенадцатерные, шестерные и четверные и т.д.

Кристаллические структуры каркасных силикатов характеризуются большим разнообразием. Прочность связи расположенных в полостях тетраэдрических каркасов катионов или молекул H_2O с (Si, O)-тетраэдрами позволяет подразделить силикаты на три класса [1]:

1) пикнолиты: в структурах минералов этого класса даже малые молекулы H_2O удерживаются очень крепко и могут быть освобождены только при перестройке каркаса. К пикнолитам относят большинство полиморфных модификаций SiO_2 , число которых достигло 18, полевые шпаты и другие минералы;

2) клатрасилы, в которых гостевые атомы или молекулы связаны с каркасом ван-дер-ваальсовыми силами (например, содалит $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{26} \cdot \text{Cl}_2$);

3) цеолиты, структуры которых содержат туннели или большие пустоты, вмещающие слабо связанные с каркасом различные катионы и молекулы H_2O , способные к ионной диффузии сквозь кристалл. Общая формула цеолитов $\text{M}_{x/n}^{n+}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)]_z\text{H}_2\text{O}$, где M^{n+} – катион, нейтрализующий отрицательный заряд алюмокремнекислородного каркаса. Тетраэдрические каркасы цеолитов характеризуются низкой плотностью (d_f), которая рассчитывается по формуле $d_f = 1000n_f/V_{\text{cell}}$, где V_{cell} – объем элементарной ячейки, а n_f – число атомов Si и Al в элементарной ячейке.

Значения d_f варьируют от 12,7 в фожазите до 29,3 в коэзите (высокотемпературная форма SiO_2) [1]. Низкие величины плотности тетраэдрических каркасов цеолитов означают присутствие в их структурах больших полостей и каналов, размер которых меняется в широких пределах от 3,5 Å в ловдарите, содержащем тройные кремнекислородные кольца, до

15 Å в какоксените. К цеолитам относятся 47 минеральных видов и более 120 синтетических соединений. Большинство синтетических цеолитов получено в щелочных гидротермальных средах, в которых структурообразующую роль выполняют крупные ионы или молекулы, поскольку вокруг них формируются каркасы из Si- и Al-тетраэдров. Благодаря структурным особенностям цеолиты находят применение для поглощения атомов радиоактивных элементов (клиноптилолит, $\text{K}_2\text{Na}_2\text{Ca}[\text{AlSi}_5\text{O}_{12}]8\text{H}_2\text{O}$), разделения и крекинга углеводородов, а также в других современных технологиях [2]. Цеолиты широко используются в качестве молекулярных сит. Например, шабазит $(\text{Ca, Na})_2[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5, а) способен поглотить широкий спектр соединений, содержащих относительно небольшие молекулы (воду, муравьиную кислоту, метиловый и этиловый спирты и другие вещества). Впервые синтезированный специалистами компании “Union Carbide” цеолит Линде А (рис. 5, б) с относительно небольшим размером полостей может освободить бензин от нежелательных углеводородов с удлиненными молекулярными цепочками, которые при сгорании взрываются. Тем самым более высокая концентрация кольцевых и разветвленных молекул углеводородов улучшает качество бензина. Этот же цеолит используется и для очистки от воды гидравлических тормозных систем.

В последние годы существенно расширилось применение цеолитов в процессах селективного катализа. Впервые для этих целей стали использовать цеолит Линде X, $\text{Na}_{86}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}$, структура которого приведена на рис. 5, в. Активация этого цеолита связана с замещением атомов Na, расположенных в полостях структуры, на Al. Это замещение имеет большое значение для последующего взаимодействия кристаллов Линде X с молекулами тяжелых углеводородов, поскольку сопровождается появлением у цеолита кислотных свойств: катионы

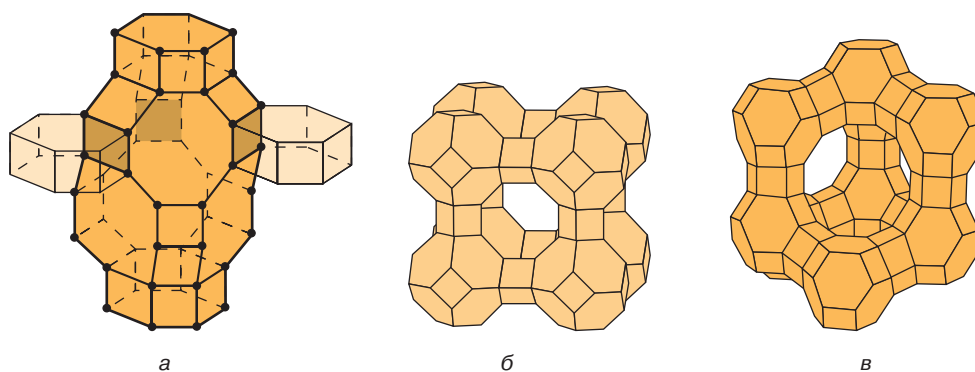


Рис. 5. Структурные элементы цеолитов: а – шабазит; б – синтетические кристаллы Линде А; в – фожазит и синтетические кристаллы Линде Х и Линде Y. Прямыми линиями соединены центры соседних тетраэдров. Каждая вершина соответствует положению атома Si или Al

Al^{3+} оттягивают на себя $(OH)^-$ -группы, разрушая молекулы воды и оставляя H^+ в каналах структуры. Именно кислотные свойства цеолитов Линде Х и близкого с ним по составу Линде Y, $Na_{36}(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}$, обеспечивают каталитическое расщепление крупных молекул тяжелых углеводородов, которое во многих странах используется при производстве бензина.

НОВЫЕ ЦЕОЛИТОПОДОБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В 1982 году группой исследователей под руководством Э. Фланигена были получены алюмофосфаты, структуры которых связаны со структурами цеолитов, но в отличие от них содержат Al не только в тетраэдрической координации. Для их гидротермального синтеза требуются нейтральные среды, и образование полиэдрического каркаса идет вокруг органических молекул. Спустя четыре года Дж.Л. Гут положил начало синтезу из фторсодержащих кислых сред новой группы микропористых (с размером пустот до 30 Å) материалов, характеризующихся присутствием F в полостях полиэдрических каркасов. Образующиеся при этом различные координационные полиэдры вокруг Al^{3+} , Ga^{3+} и других катионов существенно меняют архитектуру всего каркаса. Одно из наиболее известных соединений этой серии – галофосфат кловертит содержит пустоты, очерченные 20 полиэдрами, и уступает по размерам лишь полостям новых мезопористых материалов, диаметр которых ~100 Å.

Новая группа микропористых материалов, синтезированная французскими исследователями под руководством профессора Ж. Феря, включает оксислородные Al- и Ga-фосфаты, смешанные каркасы которых формируются вокруг некоторых диаминов – соединений, молекулы которых содержат две аминогруппы NH_2 . Названия этих соединений (ULM и MIL) связаны с аббревиатурой научных центров (Universite Le Mans и Materials of Institute

Lavoisier), где совсем недавно они были синтезированы. Замена Al и/или Ga в их структурах на переходные металлы (Fe, V) сопровождается появлением необычных для микропористых материалов антиферро- или ферромагнитных свойств с температурой магнитного упорядочения 10–40 К. Уже выявлено 25 структурных типов для соединений этой группы, и их всестороннее исследование продолжается.

НИТРИДОСИЛИКАТЫ

Представления о способах конденсации SiO_4 тетраэдров в последние годы были значительно расширены благодаря работам немецких кристаллографов под руководством В. Шнике, синтезировавших большую группу нитридосиликатов, в основе строения которых лежат тетраэдры $[SiN_4]$. В отличие от тетраэдров $[SiO_4]$, где каждая мостиковая вершина может быть связана не более чем с двумя Si-атомами, N-вершины в тетраэдрах $[SiN_4]$ оказываются связаны с тремя, а иногда и с четырьмя атомами Si (рис. 6). Таким образом нитридосиликаты характеризуются гораздо более широким спектром отношений $0,25 < Si : N < 0,75$ по сравнению с “нормальными” оксисиликатами ($0,25 < Si : O < 0,5$), что способствует формированию исключительно плотных каркасов, в которых тетраэдры $[SiN_4]$ оказываются связаны не только по вершинам, но и по ребрам. Эти структурные особенности нитридосиликатов определяют их химическую, термическую и механическую стойкость, что будет способствовать их использованию во многих современных технологиях.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ СИЛИКАТОВ

Предсказание кристаллических структур и физических свойств минералов при высоких давлениях и температурах – одна из важнейших проблем

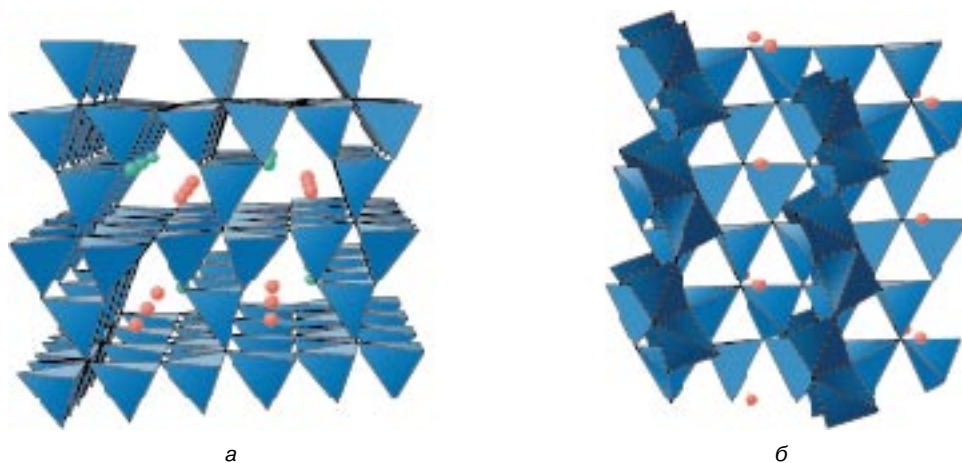


Рис. 6. Тетраэдрические каркасы из $[\text{SiN}_4]$ -тетраэдров в структурах $\text{M}^{2+}\text{YbSi}_4\text{N}_7$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$) (а) и $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ (б). На рис. 6, а красные кружки обозначают позиции атомов $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ и Eu , а зеленые – атомов Yb

современной структурной минералогии, решение которой существенно расширяет научные представления о составе, строении и эволюции земных оболочек [3]. Недоступность для изучения глубинных частей Земли определяет отсутствие прямых данных об их составе. Вместе с тем в ходе геодинамических процессов (горообразование, извержение вулканов) к поверхности Земли поступают образцы минералов и горных пород, по которым судят о состоянии вещества вплоть до глубин ~ 150 км. Многие исследователи допускают, что основу верхней мантии составляет пиролит – гипотетическое вещество, главными составными частями которого являются оливин, пироксены и гранат в отношении $4 : 2 : 1$. Структурные исследования этих минералов непосредственно в рентгеновских камерах высокого давления установили, что пиролит мало изменяется вплоть до глубины 350 км, ниже которой доказана возможность фазовых переходов пироксен–гранат и оливин– $\beta\text{-(Mg, Fe)}_2\text{SiO}_4$, характеризующихся уменьшением искажения как Si-тетраэдров, так и катионных полиэдров. Тенденция к уменьшению искажения координационных полиэдров прослеживается и при последующей перестройке на больших глубинах (550 км) $\beta\text{-(Mg, Fe)}_2\text{SiO}_4$ в шпинелеподобную γ -форму (рингвудит), содержащую правильные Si-тетраэдры и почти неискаженные катионные октаэдры.

Обобщение результатов рентгенографии при высоких давлениях нескольких десятков природных и синтетических соединений позволяет заключить, что многообразие (Si, O)-комплексов относится к минералам, устойчивым лишь в интервале сравнительно небольших глубин. Эта особенность силикатов в значительной степени обусловлена тем, что атомы O в конденсированных кремнекислородных мотивах из тетраэдров характеризуются

низкой координацией (2–3), которая определяет недостаточно компактную упаковку катионных полиэдров в подобных структурах и ограничивает их устойчивость при высоких давлениях. С увеличением высоких давлений в кристаллических структурах силикатов происходит постепенное сокращение межатомных расстояний в катионных полиэдрах и достижение критической длины связи Si–O $1,59 \text{ \AA}$ сопровождается изменением тетраэдрической координации на октаэдрическую (данные Р. Хейзена и Л. Фингера). Подобные структурные перестройки приводят к увеличению координационных чисел анионов O^{2-} и более плотному распределению атомов Si, поскольку ранее существовавшие тетраэдры из-за значительных сил отталкивания между центральными катионами могли соединяться только вершинами, тогда как Si-октаэдры с увеличенными расстояниями Si–O могут образовывать связи по ребрам и даже граням.

Представления о закономерностях структурных построек силикатов значительно расширяются на основе изучения их германатных аналогов. А.Е. Рингвуд подчеркнул, что многие германаты могут рассматриваться как структурные модели соответствующих силикатов глубинного происхождения, исходя из простых кристаллохимических принципов. Под влиянием высоких давлений радиусы составляющих структуру анионов сокращаются в неодинаковой степени. В кислородных соединениях крупные анионы O^{2-} более сжимаемы, чем сравнительно мелкие катионы, поэтому с увеличением давления возрастает отношение ионных радиусов ($r_{\text{кат}}/r_{\text{O}}$). При нормальном давлении радиус Ge^4 больше радиуса Si^4 примерно на 20%. Поэтому германаты, имея исходное отношение радиусов Ge^4 и O^{2-} , большее по сравнению с силикатами, требуют меньших давлений для аналогичных фазовых

переходов, а многие из них уже при нормальном давлении кристаллизуются в структурных формах, которые в силикатах возникают только при высоких давлениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая изложенные данные, можно констатировать, что “инвентарь” комплексов из Si-тетраэдров в последние годы продолжает интенсивно пополняться. При этом по разнообразию конфигураций из (Si, O)-тетраэдров минералы значительно опережают силикаты, синтезированные в лабораторных условиях. Расширение научных представлений о кристаллических структурах силикатов с использованием новых методов структурного анализа способствует решению важнейшей теоретической проблемы современной минералогии, направленной на изучение строения и свойств минералов. Именно на этой основе открываются новые перспективы, связанные с исследованием структурного типоморфизма минералов, а также с рациональным применением кристаллов в передовых технологиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Либав Ф.* Структурная химия силикатов. М.: Мир, 1988. С. 357.

2. *Kerr G. T.* Synthetic Zeolites // Sci. Amer. 1989. July. P. 82–87.

3. *Пушаровский Д. Ю.* Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра, 1986. С. 160.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Минералогическая энциклопедия Л.: Недра, 1985. С. 512.

2. *Белов Н. В.* Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. С. 344.

3. *Херлбат К., Клейн К.* Минералогия по системе Дэна. М.: Недра, 1982. С. 728.

* * *

Дмитрий Юрьевич Пушаровский, доктор геолого-минералогических наук, профессор геологического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, действительный член Российской академии естественных наук. Область научных интересов – структурные принципы минералов и неорганических соединений. Автор семи монографий и более 250 научных статей.