

# И в минералах каналы бывают «сухими»



Р.К.Расцветова,  
доктор геолого-минералогических наук,  
С.М.Аксенов,  
кандидат геолого-минералогических наук  
Институт кристаллографии им.А.В.Шубникова РАН  
Москва

К минералам, названным по ведущим компонентам химической формулы, фенакситу (Fe–Na–K–Si) и манакситу (Mn–Na–K–Si), недавно добавился новый представитель — кальцинаксит (Ca–Na–K–Si). Первые два найдены на Кольском п-ове (в Хибинском и Ловозерском щелочных массивах соответственно), а третий происходит из пород вулкана Беллерберг (из района Айфеля в Германии). Все они объединяются в группу (таб.), возглавляемую литидионитом  $\text{NaKCuSi}_4\text{O}_{10}$ , который обнаружен в кратере Везувия и исследован первым. Несмотря на различие в составе и в их происхождении из разных регионов, минералы близки по структуре и родственны структуре агреллита  $\text{NaCa}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}$  из метаморфизованных пород Квебека (Канада) [9, 10].

Главная деталь архитектуры всех этих минералов — кремнекислородные трубки  $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ , бесконечные вдоль короткого направления  $a$  и образованные двумя объединенными власовитовыми лентами (рис.1). Каждая из них составлена из четверных колец тетраэдров. Трубки заполнены атомами K, а в агреллите — атомами Na (рис.2), они имеют шестиугольное сечение, а с боков — четырех- и восьмиугольные окна.

Строго говоря, калий находится в трубках не в центре, а смещен к восьмиугольным окнам. Его крупные полиэдры (9-вершинники с расстояниями K–O = 2.66–3.24 Å), объединившись ребрами, выстраиваются рядами вдоль параметра  $b$  перпендикулярно трубкам. Различен и способ объединения трубок. В агреллите они соединяются слоями, состоящими из полиэдров кальция, которые соединяются друг с другом попарно ребрами в ленты, а затем через F-вершины в слой. Слои простираются параллельно трубкам (рис.2).

**Таблица**  
**Радиусы ( $R$ )  $M^{2+}$ -катионов, параметры ячейки и состав минералов группы литидионита**

Минерал	$R, \text{Å}$	Параметры ячейки			$V, \text{Å}^3$	Литература
		$a, \text{Å}$ $\alpha, ^\circ$	$b, \text{Å}$ $\beta, ^\circ$	$c, \text{Å}$ $\gamma, ^\circ$		
Литидионит $\text{K}[\text{NaCu}][\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	0.57	6.970 105.56	8.011 99.53	9.790 114.16	456.3	[1, 2]
Фенаксит $\text{K}[\text{NaFe}][\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	0.64	6.974 105.78	8.133 100.06	9.930 114.26	467.1	[3, 4]
Манаксит $\text{K}[\text{NaMn}][\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	0.75	6.985 105.70	8.183 99.51	9.975 114.58	473.3	[5, 6]
Кальцинаксит $\text{K}[\text{NaCa}(\text{H}_2\text{O})][\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	1.00	7.021 102.23	8.250 100.34	10.145 115.09	495.4	[7, 8]

Примечание: ячейки даны в одинаковой установке; в формулах минералов квадратными скобками выделены составы колонок и трубок;  $\alpha, \beta, \gamma$  — углы элементарной ячейки.

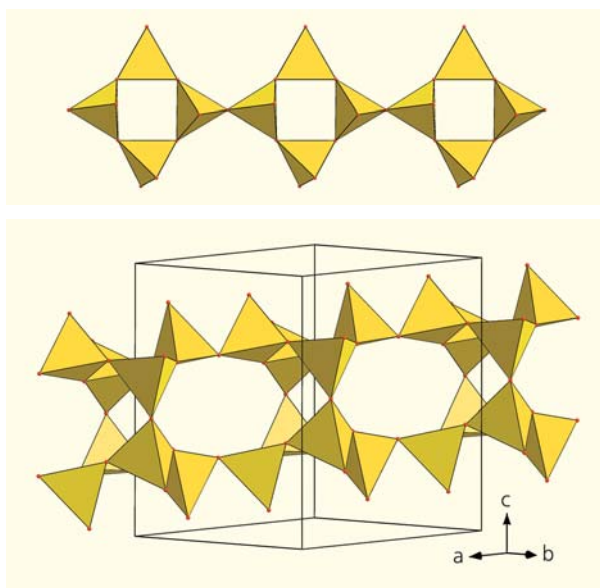


Рис.1. Власовитовая лента из четверных колец кремнекислородных тетраэдров (вверху) и кремнекислородная трубка. Вид сбоку: восьмиугольные кольца соседних трубок образуют канал для крупных катионов калия и натрия.

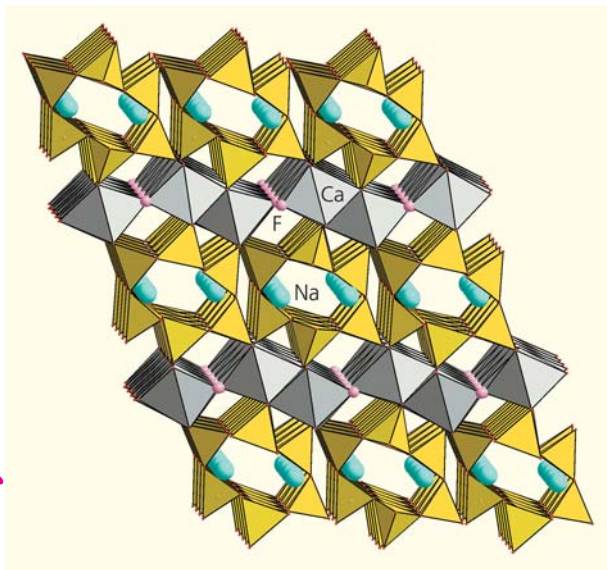


Рис.2. Кристаллическая структура агреллита.

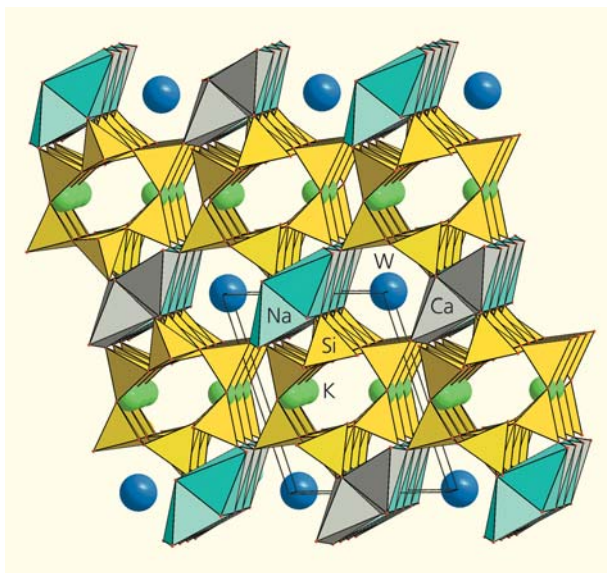


Рис.3. Структура кальцинаксита. Связь Ca-полиэдра с молекулой воды (W) не показана, чтобы не перекрывать канал.

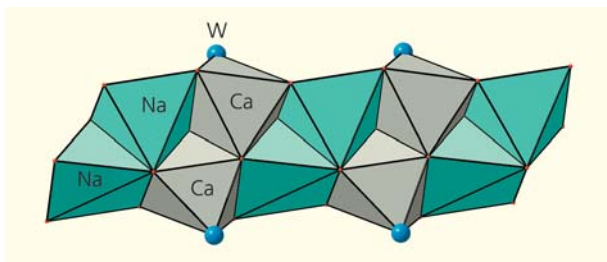


Рис.4. Колонка из чередующихся димеров Na-пятивершинников и Ca-октаэдров. Шестью вершинами Ca-октаэдров служат молекулы воды (W).

В минералах группы литидионита слои распадаются на колонки. Составляющие же их пары полиэдров лишились шести вершин и превратились в пятивершинники Na и двухвалентных катионов Fe, Mn или Cu (за исключением кальцинаксита, о котором мы расскажем дальше).

Промежуток между колонками имеет форму канала, параллельного трубкам, с таким же шестиугольным сечением, но состоящим из разносортных полиэдров — Si, Na, Fe (Mn, Cu). Стенки канала в сечении образованы четырьмя Si-тетраэдрами и двумя пятивершинниками. Интригующее обстоятельство заключается в том, что эти каналы неизменно оставались пустыми. И не только в минералах, но и в их синтетических аналогах.

Синтетические соединения со структурным типом литидионита привлекают внимание исследователей благодаря своим магнитным свойствам. Помимо синтетического фенаксита, манаксита и литидионита [11, 12] получены, например, кристаллы состава  $\text{Na}_2\text{MSi}_4\text{O}_{10}$  ( $M = \text{Mn, Co, Ni}$ ) [13, 14]. Все они синтезированы гидротермальным методом из смесей с участием воды. Однако ее нет в канале ни в одном из изученных соединений. Эта загадка долго оставалась неразгаданной, до тех пор пока к нам не попал на исследование новый минерал кальцинаксит. Его привез Н.В.Чуканов из вулканического района Айфеля. Незадолго до того мы исследовали найденный там же минерал гюнтерблассит  $(\text{K, Ca, Ba, Na, } )_3\text{Fe}[(\text{Si, Al})_{15}\text{O}_{25}(\text{OH, O})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}^*$ . Рентгеноструктурный анализ нового минерала из Германии мы также выполняли в Институте кристаллографии с использованием эксперимента на современном дифрактометре «Xcalibur» фирмы «Oxford Diffraction», оснащенном CCD-детектором.

Первые же результаты ввергли нас в шок. В структуре была вода! И именно в том самом канале, который всегда оставался безнадежно пустым (рис.3). Присутствие воды подтвердил и ИК-спектр. Как же изменилась структура? Что позволило воде войти в нее? Кальцинаксит  $\text{NaKCaSi}_4\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , так же как и остальные члены группы литидионита, построен на основе кремнекислородных трубок  $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ , которые также объединяются лентами из попарно связанных полиэдров Na и двухвалентного катиона (в данном случае — Ca). Как видно из таблицы, размер кальция больше остальных двухвалентных катионов, что заметно сказывается на размерах ячейки. Параметры триклинных ячеек особенно значительно изменяются (от минимальных для литидионита до максимальных для кальцинаксита) для  $b$ - и  $c$ -параметров:  $a = 6.97\text{--}7.02 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.02\text{--}8.25 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.79\text{--}10.15 \text{ \AA}$  (соответственно объем ячеек возрастает от 456 до 495  $\text{\AA}^3$ ). Колонки, содержащие кальций, стали толще: расстояние Ca–Ca в димере увеличилось до 3.76  $\text{\AA}$  (расстояние Cu–Cu в литидионите 3.36  $\text{\AA}$ ) (рис.4).

\* См. Расцветова П.К. Родезит или гюнтерблассит? // Природа. 2012. №3. 34–37.

Кремнекислородные трубки раздвинулись, тем самым расширив и сам канал, чем незамедлительно и воспользовалась молекула воды. Ну, а что же агреллит? В нем ведь кальция в два раза больше, чем в кальцинаксите. Конечно, его ячейка должна увеличиться в размерах еще сильнее, но в составе минерала крупный калий замещен натрием (как и в синтетических соединениях  $\text{Na}_2\text{MSi}_4\text{O}_{10}$ ), который не распирает кремнекислородные трубки, а проваливается в них. От этого трубки деформируются и ячейки уменьшаются в размере. Таким образом, у агреллита — чемпиона среди (Na–Na)-соединений — объем ячейки  $457.3 \text{ \AA}^3$ , что сопоставимо с размерами литидионита — самого маленького из (Na–K)-минералов группы. В любом случае канал агреллита не стал бы шире, поскольку его нет вообще. Как мы уже говорили, Ca-полиэдры объединились в слой и полностью его перекрыли. Получается, что Ca необходим, чтобы канал «заработал», но его избыток приводит к ликвидации самого канала.

К сожалению, канал неодинаков по всей длине. Он имеет пережимы: максимальные размеры сечений O–O =  $2.6 \times 3.5 \text{ \AA}$ , минимальные —  $2.4 \times 3.0 \text{ \AA}$  (рис.5). Вода поэтому не может двигаться по каналу свободно и застревает в его узких местах. Там она притягивается к Ca, достраивая его пятивершинник до октаэдра. Но это уже совсем другая история. Главное, что вода, наконец, нашлась.

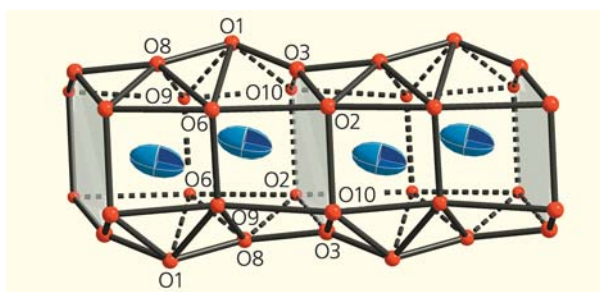


Рис.5. Схематичное изображение канала с молекулами воды.

\* \* \*

Открытый при нашем участии кальцинаксит — первый водный член группы литидионита. Он может рассматриваться как потенциальный компонент цемента и бетона. Кроме того, его существование развеяло миф о том, что соединения со структурным типом литидионита не могут обладать ионообменными свойствами, так как по «приговору» Дж.Феррариса [13] из-за недостаточного размера второго канала они не считаются микропористыми. Наше исследование кальцинаксита показало, что при правильном подборе  $M^{2+}$ -катиона и при сохранении Na-димера канал можно расширить и на этой основе синтезировать новые материалы для иммобилизации ионов и малых молекул. ■

## Литература

1. Zambonini F. Mineralogia Vesuviana. Napoles, 1935. P.435–439.
2. Martin Pozas J.M., Rossi G., Tazzoli V. Re-examination and crystal structure analysis of litidionite // American Mineralogist. 1975. V.60. P.471–474.
3. Дорфман М.Д., Рогачев Д.Л., Горощенко З.И., Мокрецова А.В. Фенаксит — новый минерал // Тр. Минер. музея АН СССР. 1959. Вып.9. С.152–157.
4. Головачев В.П., Дроздов Ю.Н., Кузьмин Э.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура фенаксита  $\text{FeNaK}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$  // Докл. АН СССР. 1970. Т.194. №4. С.818–820.
5. Хомяков А.П., Курова Т.А., Нечелюстов Г.Н. Манаксит  $\text{NaK MnSi}_4\text{O}_{10}$  — новый минерал // Записки ВМО. 1992. Вып.121 №1. С.112–115.
6. Karimova O., Burns P.C. Silicate tubes in the crystal structure of manaksite // Minerals as advanced materials I. / Ed. S.V.Krivovichev. Berlin, 2008. P.153–156.
7. Aksenov S.M., Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Kolitsch U. The microporous crystal structure of calcinaksite  $\text{KNa}[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})][\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ , the first hydrous member of the litidionite group of silicates with  $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]_8-$  tubes // Acta Crystallographica. B. 2014. In press.
8. Chukanov N.V., Aksenov S.M., Rastsvetaeva R.K., et al. Calcinaksite,  $\text{KNaCa}(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , a new mineral from the Eifel volcanic area, Germany // Mineralogical Magazine. 2014. In press.
9. Chose S., Wan C. Agrellite,  $\text{Na}(\text{Ca}, \text{RE})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}$ : a layer structure with silicate tubes // American Mineralogist. 1979. V.64. P.563–567.
10. Рождественская И.В., Никишова Л.В. Кристаллическая структура стронциевого агреллита  $\text{Na}(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}$  из чароититов Якутии. Политипия агреллитов // Кристаллография. 1998. Т.43. С.637–645.
11. Brandgo P., Rocha J., Reis M.S., et al. Magnetic properties of  $\text{KNaMSi}_4\text{O}_{10}$  compounds (M = Mn, Fe, Cu) // J. Solid State Chemistry. 2009. V.182. P.253–258.
12. Рождественская И.В., Баннова И.И., Никишова Л.В., Соболева Т.В. Уточнение кристаллической структуры фенаксита  $\text{K}_2\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$  // Докл. РАН. 2004. Т.398. №4. С.524–528.
13. Cadoni M., Ferraris G. Synthesis and crystal structure of  $\text{Na}_2\text{MnSi}_4\text{O}_{10}$ : relationship with the manaksite group // Rend. Fis. Acc. Lincei. 2011. V.22. P.225–234.
14. Durand G., Vilminot S., Richard-Plouet M. et al. Magnetic behavior of  $\text{Na}_2\text{MSi}_4\text{O}_{10}$  (M = Co, Ni) compounds // J. Solid State Chemistry. 1997. V.131. P.335–340.