

АНАЛИЗ СТРУКТУРНОГО МЕХАНИЗМА СТАДИЙНОГО ОКИСЛЕНИЯ СТИЛЬПНОМЕЛАНА ПО ОСОБЕННОСТЯМ ЕГО КРИСТАЛЛОХИМИИ И ИЗМЕНЕНИЯМ СОСТАВА

Для современной минералогии характерно изучение сложных превращений в минералах на атомном уровне и установление их взаимосвязи с соответствующими физико-химическими условиями, при которых они происходят. Создание моделей структурных превращений в сложных по составу и строению минералах стимулируется большими успехами электронной микроскопии высокого разрешения при их экспериментальной проверке.

Стильпномелан — идеальный объект для этой цели по следующим соображениям. Во-первых, хорошо изучена его сложная структура с явно выраженным фрагментарным строением и установлено ее неполное изменение в процессе окисления. Во-вторых, имеется много экспериментальных данных по изменению химического состава стильпномелана в определенных условиях его стадийного окисления. Таким образом, появляется возможность связать изменения в его составе с превращениями, совершающимися по мере окисления в разных фрагментах его структуры.

Для решения этой задачи экспериментальные методы малопригодны, потому что рентгеноструктурным и резонансными методами (в сложных структурах) очень трудно отличить "продукты" окисления, содержащие Fe^{3+} от прежних Fe^{2+} . При этом зависимость взаимного изменения периодов элементарной ячейки стильпномеланов, различающихся по содержанию Fe^{3+} [1], обычно отражает общие изменения в структуре.

Более эффективен теоретический анализ возможных изменений в структуре с целью создания модели структурного механизма стадийного окисления стильпномелана.

Для определения возможности участия определенных фрагментов его структуры, различающихся по своей активности в разных стадиях окисления, первоначально следует критически проанализировать экспериментальный материал по кристаллохимии стильпномелана и особенностям изменений его состава в процессе окисления.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ СТИЛЬПНОМЕЛАНА

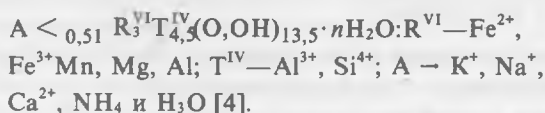
Метрика элементарных ячеек стильпномелана и соответствующие им формульные единицы

Термин "стильпномелан" относится к трем обособленным разновидностям минералов группы гидрослюд (иллитов), конечными членами рядов которых являются ферростильпномелан, ферристильпномелан и персеттенсит [2]. Первоначально структура стильпномелана считалась талькоподобной [3].

Истинной триклинной ячейке ($(C_1 - \bar{1})a = b = 21,72 \text{ \AA}$, $c = 17,74 \text{ \AA}$, $\alpha = 124^\circ$, $\beta = 96^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $z = 2$) соответствует идеальная предельная формула для чистого ферростильпномелана — $K_5Fe_{48}^{2+}[Si_{63}Al_9]O_{168}(OH)_{48} \cdot 12H_2O$, а для чистого ферристильпномелана — $K_5Fe_{48}^{3+}[Si_{63}Al_9]O_{216} \cdot 36H_2O$ [4].

В триклинной ячейке стильпномелана по группе сильных рефлексов можно выделить гексагональную псевдоячейку, объем которой равен $1/16$ триклинной ячейки, с периодами $a_H = b_H = 21,72/4 = 5,43 \text{ \AA}$. Содержимому такой псевдоячейки

соответствует формула



Строение тетраэдрических слоев в структуре стильпномелана

Слои Fe-содержащих октаэдров сплошные, как в брусите [5], но заметно покоробленные. Строение тетраэдрических слоев сложнее (рис. 1), что установлено по сходству дифракционной картины и формы рефлексов типа *hol*, *okl* и *hhl* с оптической Фурье трансформацией модели тетраэдрического слоя, полученной на лазерном источнике [6, 7].

В уточненной структуре стильпномелана тетраэдрический слой (рис. 1, 2) состоит из следующих фрагментов:

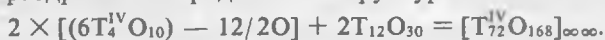
а) "острова", состоящие из 24 одинаково ориентированных тетраэдров и соответствующих по составу и строению радикалу $[T_4^{\text{IV}}O_{10}]_{\infty\infty}$, характерному для слоистых силикатов;

б) двухэтажные миларитоподобные кольца (по 6 тетраэдров в каждом этаже) состава $2[Si_6O_{18}] - 6O = [Si_{12}O_{30}]$, показанные как область *A* на рис. 1, связывают между собой "острова" в двух тетраэдрических слоях (рис. 2, 3) [6].

в) зоны контакта между "островами" и кольцами, отмеченные на рис. 1, как область *B*.

На общей проекции [110] структуры стильпномелана (рис. 3) показана взаимосвязь тетраэдрических и октаэдрических слоев; тетраэдры "островов" и связывающих их "колец" в двухслойных радикалах соответственно изображены в виде зачерненных и светлых треугольников, а октаэдрический бруситоподобный слой — искривленного ряда жирных точек.

На проекции структуры [001] (рис. 2) видно, что на формульную единицу в триклинной ячейке на долю двуслойного тетраэдрического радикала приходится два "острова" (по одному в каждом слое) и два связывающих их кольца. Таким образом, в соответствии с рис. 2,3 можно рассчитать состав двойного слоя тетраэдрического радикала в структуре стильпномелана:



Зона сочленения тетраэдрического и октаэдрического слоев приходится на 24-членные "острова", диаметр которых 15,2 Å [6]. В структуре антигорита (в отличие от структуры слюд) имеет место "одностороннее" сочленение искривленных тетраэдрических и октаэдрических слоев (Т—О) вследствие значительного различия размеров образующих их "модулей" [5]; причем слои тетраэдров приходятся на вогнутую "полуволну" октаэдрического слоя.

На проекции [110] структуры стильпномелана (рис. 3) видно, что слюдоподобные участки "двустороннего" сочленения тетраэдрических и октаэдрических слоев (Т—О—Т) чередуются с "односторонними" антигоритовыми участками (Т—О), что также приводит к короблению октаэдрических слоев [6]. В результате коробления этих слоев, параллельных плоскости (001) величина межплоскостного расстояния d_{001} в стильпномелане равна $\sim 12,2 \text{ \AA}$, тогда как толщина аналогичных плоских слоев (Т—О—Т) в структуре слюд равна $\sim 11 \text{ \AA}$ [5].

В структуре стильпномелана возможны несколько почти равноценных способов совмещения центров колец $[T_{12}O_{30}]$ с обращенным к нему вогнутой стороной двойным слоем (О—Т), поэтому в ней имеет место одномерное, частично неупорядоченное чередование слоев (001), что подтверждается соответствующим характерным удлинением рефлексов типа (*ool*) [6].

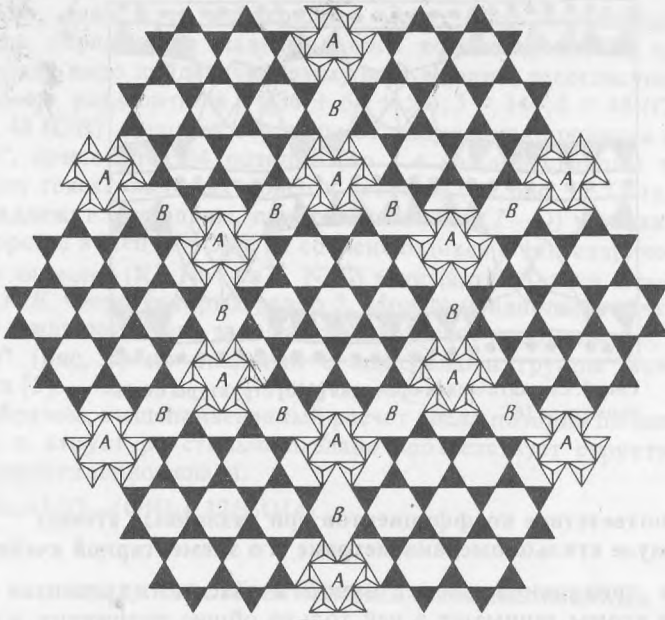


Рис. 1. Строение тетраэдрического слоя структуры стильномелана [6]

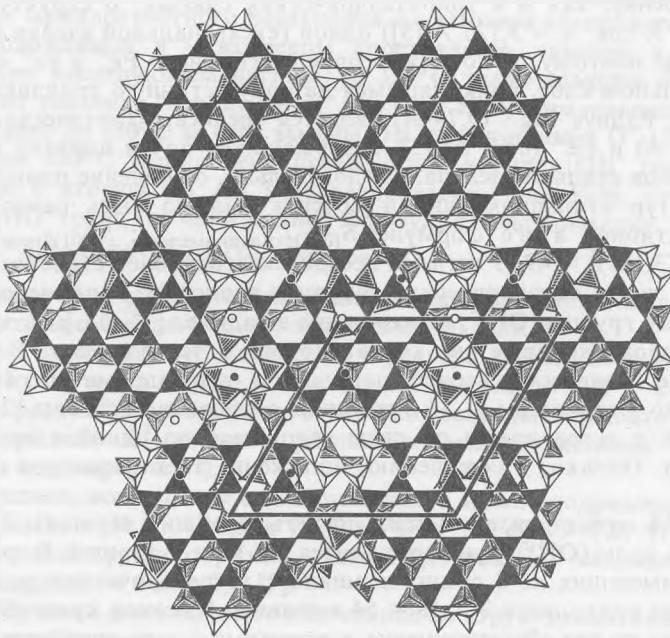


Рис. 2. Проекция двойных тетраэдрических слоев, состоящих из "островов" и связывающих их двухэтажных шестичленных колец [6]

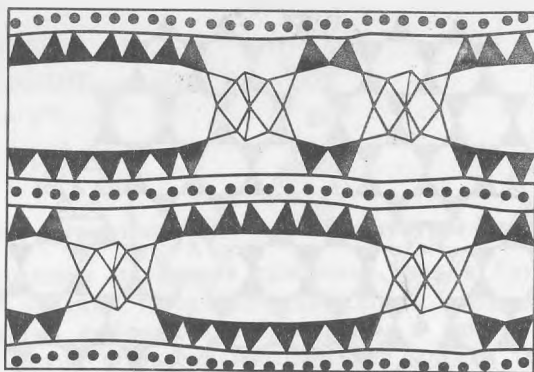


Рис. 3. Схематическая проекция [110] структуры стильпномелана [6]

Соответствие коэффициентов при различных атомах в формуле стильпномелана метрике его элементарной ячейки

Поскольку в триклинной элементарной ячейке нет элементов симметрии (кроме 1), то все атомы занимают в ней только общие положения, и размещение атомов в очень большой ячейке структуры стильпномелана не связано (в соответствии с кристаллохимическим законом Шубникова [8]) с отношениями формульных коэффициентов и краткостью правильных систем точек-позиций, занимаемых этими атомами. Поэтому соответствие формулы стильпномелана метрике элементарной ячейки и особенностям структуры следует рассмотреть отдельно.

Октаэдрические слои в структуре стильпномелана имеют такое же бруситоподобное строение, как и в триоктаэдрических слюдах. В структуре брусита на площадь ($a^2\sqrt{3}$, где $a = 3,125 \text{ \AA}$ [5]) одной гексагональной ячейки приходится один Mg-октаэдр, поэтому легко можно определить число Fe^{2+} и Fe^{3+} октаэдров в псевдогексагональном слое, приходящемся на одну истинную триклинную ячейку стильпномелана. Радиус Mg^{2+} ($0,74 \text{ \AA}$) является среднеарифметическим радиусов ионов Fe^{2+} ($0,80 \text{ \AA}$) и Fe^{3+} ($0,67 \text{ \AA}$) [5], содержащихся почти поровну в промежуточных членах ряда стильпномелана. Следовательно, отношение площадей проекции [001] структуры стильпномелана и брусита должно быть равно числу октаэдрических катионов в его формуле: $S_{(001)\text{стильпномелана}} : S_{(001)\text{брусита}} = a^2\sqrt{3} : a_2^2\sqrt{3} = (21,72)^2 : (3,125)^2 = 49$. Учитывая псевдогексагональное строение структуры стильпномелана, число октаэдрических катионов равно 48, более вероятно.

Гидроксильные группы $(\text{OH})^-$, не входящие в радикал $[\text{T}_{72}^{\text{IV}}\text{O}_{168}]_{\infty}$, занимают те вершины октаэдров, которые не контактируют с тетраэдрами. В работе [7] отмечено только количество сочленяющихся с тетраэдрами по 4 вершинам (18) октаэдров, по 3 вершинам — 18 октаэдров, а также имеется еще 12 октаэдров, контактирующих с тетраэдрами по двум вершинам, по одной и вообще ни по одной вершинам. Однако, к сожалению, положение этих октаэдров в структуре не указано.

В группе из 18 октаэдров, имеющих по четыре общих вершины с тетраэдрическим слоем, на долю $(\text{OH})^-$ групп приходится $2 \times 18 = 36$ вершин. В другой группе октаэдров (18), имеющих по 3 общих вершины с тетраэдрическим радикалом, на долю $(\text{OH})^-$ групп приходится $3 \times 18 = 54$ вершины. Наконец, среди 12 последних октаэдров 8 имеют по две общие вершины, а остальные 4 — по одной или, вообще, их не имеют, поэтому на долю $(\text{OH})^-$ групп здесь приходится $8 \times 4 + 2 \times 5 + 2 \times 6 = 54$ вершины.

В бруситовом слое одна вершина одновременно принадлежит 3 октаэдрам,

следовательно, одни и те же вершины могут быть посчитаны несколько раз. Поэтому для определения максимального количества $(\text{OH})^-$ групп в формуле стильпномелана надо найденную сумму всех вершин, несогласующихся с тетраэдрическим слоем, разделить на 3 $((36 + 54 + 54) : 3 = 144 : 3 = 48 (\text{OH})^-)$.

Из этих 48 $(\text{OH})^-$ групп на вершины октаэдров, находящихся под 24-членными "островами", приходится 14 позиций (по 7 с каждой стороны тетраэдрического слоя по числу гексагональных колец в острове) (см рис. 1). Остальные 34 группы $(\text{OH})^-$ принадлежат октаэдрам, приходящимся на $(\text{T}-\text{O})$ участки антигоритового типа (со стороны колец $[\text{T}_{12}^{\text{IV}}\text{O}_{30}]$, не сочленяющихся с тетраэдрическим слоем).

Крупные катионы (K^+ , Na^+ , Ca^{++} , NH_4^+) занимают области, отмеченные на рис. 1 буквами А и В, число которых равно 5. Можно предполагать, что молекулы H_2O в структуре стильпномелана занимают межслоевое пространство, очевидно, между "островами" (рис. 3) по аналогии с минералами группы монтмориллонита—вермикулита [5].

Таким образом, вышеприведенный расчет числа позиции по метрике элементарной ячейки и структуре стильпномелана соответствует структурной идеальной формуле ферростильпномелана:



СТАДИЙНОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ СТИЛЬПНОМЕЛАНА

Изменения стильпномелана при нагреве

Со структурной точки зрения ферро- и ферростильпномелан, по-видимому, одинаково стабильны в соответствующих условиях и поэтому нет оснований считать, что все ферростильпномеланы получены окислением ферростильпномелана как первичной фазы [6].

При нагреве стильпномелана до 150°C проявляются эндотермический эффект и увеличение межплоскостного расстояния d_{001} . Потеря абсорбированных молекул воды, расположенных в межслоевом пространстве, заметна в интервале $20-150^\circ\text{C}$ [7]. При последующем нагреве до 350°C также заметна потеря веса, очевидно, за счет удаления "структурных" молекул H_2O , образовавшихся при окислении при нагреве до 150°C за счет замены OH^- групп ионами O^{2-} . При дальнейшем нагреве выше 450°C установлено превращение четырех OH^- групп в 4 O^{2-} при пересчете на 8 атомов (Si Al) в тетраэдрическом радикале, что соответствует замене 36 $(\text{OH})^-$ групп (из 48) в полной формуле стильпномелана



Окисление на этой стадии и последующий распад стильпномелана при $800-850^\circ\text{C}$ сопровождается экзотермическими эффектами [6] (рис. 5).

Интересно отметить, что изменение характера зависимости d_{001} от периода a для различных составов минерала приходится на область $11\text{R}^{3+}-20\text{R}^{3+}$ (рис. 4), где происходит "разрыв" на кривой статистической зависимости повторяемости анализов на содержание R^{3+} -ионов в различных стильпномеланах в пересчете на формальную единицу (рис. 7).

Действительно, все анализы стильпномеланов можно подразделить на две группы: $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}) < 0,3$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}) > 0,6$, что соответствует тому, что в одной группе образцов стильпномелана Fe^{3+} занимает менее $1/3$ октаэдров, а в другой — более $2/3$ [9].

Этот интересный факт находит объяснение со структурных позиций, а именно, из отношения числа октаэдров, имеющих мало (≤ 2) общих вершин с тетраэдрами, к их общему числу ($12/48 < 1/3$) и общего числа октаэдров с числом таких вершин не более трех ($18 + 12/48 = 0,625 > 0,6$) (см. раздел второй этой статьи). Дело в том, что в первую очередь, очевидно, "окисляются" ($\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$) октаэдры с минимальным

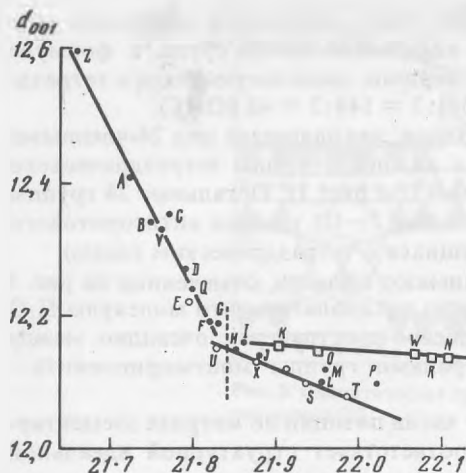


Рис. 4

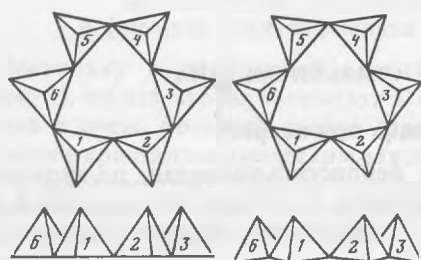


Рис. 5

числом общих с тетраэдрами вершин (O^{2-}), так как в этих вершинах заряд O^{2-} полностью компенсирован даже в ферростильпномелане.

Таким образом, структура стильпномелана, содержащая от 12 до 20 атомов R^{3+} (Fe^{3+} , Mn^{3+} и др.) в полной формуле, очевидно, нестабильна, что, вероятно, обусловлено стадийностью процесса его окисления.

Установить соответствие между степенью окисления Fe в стильпномелане и содержанием H_2O в его формуле не удалось. Однако, если молекулы воды, оставшиеся после нагрева, распределены по структурным позициям, между содержанием $(OH)^-$ групп и R^{3+} в формуле возможно соотношение $(OH)^- = (48 - R^{3+})[9]$.

При $800-850^\circ C$ начинается распад стильпномелана [7]. Идентичность структурных позиций, занимаемых Fe^{2+} и Fe^{3+} в стильпномелане позволяет объяснить, что ферростильпномелан можно получить окислением ферростильпномелана [8]. Легкость, с которой окисляется ферростильпномелан, объясняет отсутствие экспериментальных данных о получении ферростильпномелана путем восстановления ферростильпномелана.

Изменение отношения Fe^{2+}/Fe^{3+} и периодов элементарной ячейки при окислении стильпномелана

Уникальной особенностью стильпномелана является почти полный переход $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ без обычного для гетеровалентных замещений появления компенсирующих катионов, либо вакансий, либо изменения соотношения Si/Al.

Изменение межплоскостного расстояния d_{001} в зависимости от температуры и времени нагрева показаны на рис. 5 и при длительной выдержке оно в основном приходится на 1 стадию наиболее интенсивного окисления.

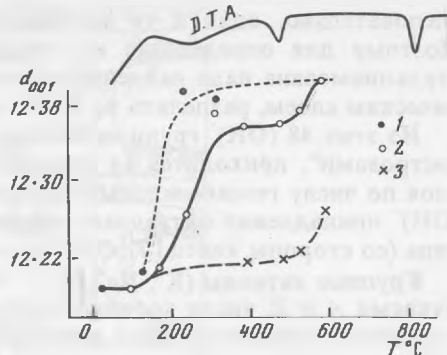


Рис. 6

Рис. 4. Зависимость между межплоскостным расстоянием d_{001} и периодом решетки a в ферро-(I), ферростильпномелане и парсеттенсите [1]

Рис. 5. Изменение формы шестичленного кольца и наклон образующих его тетраэдров при увеличении содержания Fe^{3+} в стильпномелане [6]

Рис. 6. Кривые ДТА и зависимости межплоскостного расстояния d_{001} от температуры для различного времени нагрева стильпномелана [6]

1—16 часов; 2—3 — 45 минут

Способность колец $[T_{12}^{IV}O_{30}]$ изменять не только форму (от дитригональной до гексагональной), но и размеры (более заметно вдоль оси колец $[001]$ и меньше в плоскости (001)) за счет поворота боковых ребер тетраэдров кольца до положения почти параллельного его оси (рис. 6) позволяет объяснить уменьшение периода a и увеличение межплоскостного расстояния d_{001} по мере окисления стильпномелана и увеличения Fe^{3+} в его формуле (рис. 4).

Поведение K^+ при окислении стильпномелана

Сравнение содержания K_2O в ферри- и ферростильпномеланах [10] показало, что в процессе его окисления имеет место выщелачивание калия при почти неизменяющихся соотношениях других компонентов, хотя в ряде случаев содержание K_2O при окислении до ферростильпномелана остается почти постоянным [16]. Возможность выщелачивания калия зависит от химической среды, в которой происходит окисление, и от присутствия циркулирующих подземных вод, необходимых для вымывания щелочи в зоне окисления.

Уменьшение связанности K^+ в структуре вследствие увеличения положительного заряда при переходе $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ проявляется в повышении подвижности ионов K^+ при облучении препарата электронным пучком [6].

Снижение содержания K_2O в ферростильпномелане в процессе его окисления, очевидно, также компенсирует возникающий дефицит $(OH)^-$ групп в формуле путем замены K^+ образующимися молекулами H_2O , так как в диоктаэдрических гидрослюдах экспериментально установлено замещение в межплоскостных позициях структуры ионов K^+ водой [11]. Понижение $(OH)^-$ по мере окисления стильпномелана подтверждается значительным уменьшением поглощения в области 670 см^{-1} в ИК-спектрах [1], так как в филосиликатах этот максимум поглощения обусловлен либрацией $(OH)^-$ групп [12].

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

РАЗЛИЧНЫХ ПО СТРОЕНИЮ ФРАГМЕНТОВ СТРУКТУРЫ СТИЛЬПНОМЕЛАНА И ИХ УЧАСТИЕ В РАЗНЫХ СТАДИЯХ ЕГО ОКИСЛЕНИЯ

Можно предположить, что если химический процесс идет в несколько стадий без коренного изменения структуры, то промежуточные стабильные состояния, соответствующие разным стадиям процесса, связаны с изменением структуры и состава разных по строению фрагментов, различающихся и по химической активности.

Это предположение сделано по аналогии с особенностями сложных гетеролитических реакций в органической химии, обусловленных остаточным родством сближающихся атомов двух реагирующих групп, что снижает общую энергию без заметных деформаций активных фрагментов реагирующих молекул [13].

Для стильпномелана характерны следующие стабильные состояния в процессе его окисления (по изменению R^{3+} в его полной формуле):

- а) исходное, соответствующее почти идеальному ферростильпномелану ($R^{3+} \leq 4$);
- б) I стадия эндотермического окисления, наблюдаемая при нагреве от 20 до 150°C (R^{3+} в формуле увеличивается до 12);
- в) II стадия экзотермического окисления выше 450°C по реакции, соответствующей этой стадии: $4Fe^{2+} + O_2 + 4OH^- \rightarrow 4Fe^{3+} + 4O^{2-} + 2H_2O$ [6], и увеличение R^{3+} в формуле от 24 до 30. Это состояние устойчиво до $800-850^\circ\text{C}$, когда начинается распад стильпномелана [6].

Следует особо отметить, что в интервале составов $12-20 R^{3+}$ (в пересчете на полную формулу) стильпномелан нестабилен (рис. 7).

В структуре стильпномелана также можно выделить три различающихся по строению фрагмента.

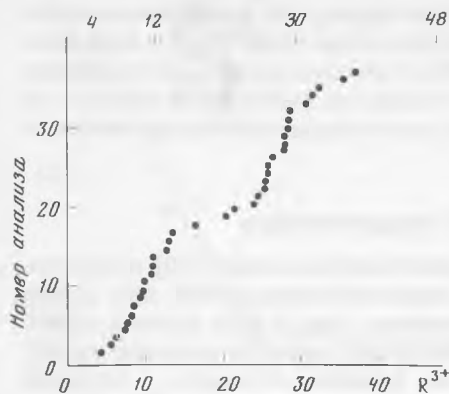


Рис. 7. Повторяемость анализов на R^{3+} в различных стильпномеланах (в пересчете на полную формулу) [6]

а) Миларитоподобные кольца $[T_{12}^{IV}O_{30}]$, не связанные с бруситовым слоем октаэдров, причем оси колец, расположенных с обеих сторон октаэдрического слоя, почти совпадают (см. рис. 1, 3). В силу сохранения локального баланса валентности, находящиеся под этими кольцами октаэдры должны иметь максимальное число вершин (4), занятых (OH^-) группами, если в них находятся ионы Fe^{2+} , поэтому I стадия более легкого окисления должна начаться именно в этом фрагменте структуры.

б) "Острова" из 24 тетраэдров, представляющие гексагональный фрагмент сетки радикала $[T_4O_{10}]_{\infty}$, характерного для филосиликатов. Можно предположить, что эта часть структуры наименее химически активна, так как она наиболее связана с октаэдрическим слоем, что и обеспечивает стабильность структуры стильпномелана при окислении от ферро- до феррисостояния вплоть до $800^\circ C$.

Локальный баланс валентности этих слюдоподобных фрагментов структуры стильпномелана в виде слоев $(T-O-T)$ допускает стабильность ионов Fe^{2+} , особенно, в октаэдрах, приходящих на центральную часть "островов" при условии частичного размещения Al (наряду с Si) в тетраэдрах.

в) Области B (см. рис. 1) представляют собой границы между двумя "островными" фрагментами и образованы недостроенными гексагональными кольцами, составляющими слоистый радикал $[T_4O_{10}]_{\infty}$. В этих областях с незавершенными кольцами слоистого радикала должно быть достаточно много октаэдров, содержащих 3 и более вершины, занятые (OH^-) группами, тем более в структуре стильпномелана центры "островов" с обеих сторон октаэдрического слоя заметно смещены (см. рис. 2).

Таким образом, в структуре стильпномелана имеются 3 различных по строению фрагмента, обладающие различной химической активностью в следующей последовательности в порядке ее уменьшения: область A (кольца $[T_{12}O_{30}]$), область B, "острова" радикала $[T_4O_{10}]_{\infty}$ (рис. 1). Правильность указанной последовательности можно проверить по соответствию окисленных Fe^{2+} до Fe^{3+} (на формулу) на каждой стадии окисления и числа октаэдров в бруситовом слое, приходящихся на каждый фрагмент полного радикала $[T_{12}^{IV}O_{168}]_{\infty}$ в стильпномелане. Зная величину стороны гексагонального миларитового кольца $[T_{12}^{IV}O_{30}]$ (3, 13 Å) [14], можно определить площадь, которую он "закрывает" на октаэдрическом слое ($3\sqrt{3} \times (3, 13)^2 : 2 = 25, 4 \text{ Å}^2$), а затем определить число октаэдров на нее приходящуюся ($25, 4 : 8, 42 = 3, 01$, где $8, 42 \text{ Å}^2$ — площадь одного октаэдра в бруситовом слое). Всего на формулу приходится два миларитовых кольца, двумя своими сторонами, обращенные к бруситовому слою октаэдров. Следовательно, всего на области A приходится $3 \times 2 \times 2 = 12$ октаэдров, "окисляющихся" до Fe^{3+} на I стадии, что соответствует изменению содержания Fe^{3+} в формуле на этой стадии ($Fe_2O_3 / FeO + Fe_2O_3 < 0, 3$ [9]). Несколько труднее обстоит дело с определением числа "неактивных" октаэдров слоя, сопряженных с "островами", так как центры "островов", находящихся по обе стороны октаэдрического слоя, смещены (см. рис. 2), и строение этого фрагмента в центральной зоне и на периферии отличаются (рис. 1).

"Перекрывание" двух островов, расположенных сверху и снизу октаэдрического слоя и образующих "неактивный" слюдоподобный фрагмент структуры $(T-O-T)$, примерно приходится на круг диаметром не более двух периодов "идеализирован-

ной” пироксеновой цепочки (по 5,2 Å каждый [5]) (область перекрывания ”островов” верхнего и нижнего слоя в радикале $[T_{72}^{IV}O_{168}]_{\infty}$ отчетливо видна на рис. 2, так как там изображен только тетраэдрический радикал).

На площадь 3-октаэдрического слюдоподобного фрагмента (T—O—T), равную ($\pi R^2 = 3,14(5,2)^2 = 84,9 \text{ \AA}^2$, приходится не более 10 октаэдров ($84,9:8,42 = 10$), а так как на полную формулу приходится два таких фрагмента (T—O—T), то число ”неактивных” октаэдров в стильпномелане < 20 . Таким образом, предельное содержание Fe^{3+} в формуле ферростильпномелана порядка 28—30, что вполне соответствует экспериментальным результатам (рис. 7).

Следовательно, 16—18 октаэдрических положений из 48 в полной структурной формуле стильпномелана приходится на области B, которых в элементарной ячейке 3 (рис. 1), что соответствует II стадии более трудного окисления при температуре $> 450^\circ C$.

МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕСТРОЙКИ СТРУКТУРЫ СТИЛЬПНОМЕЛАНА НА РАЗНЫХ СТАДИЯХ ОКИСЛЕНИЯ

Установив, что все стадии окисления стильпномелана обусловлены изменениями конкретных фрагментов структуры, отличающихся по своей активности, можно перейти к заключительному и основному этапу этой работы — к анализу возможных структурных механизмов, соответствующих каждой стадии, и выяснению роли калия, алюминия и молекул конституционной воды в их реализации. Проверку моделей частичной перестройки структуры и соответствующих изменений составов ”активных” фрагментов можно проверить расчетами локального баланса валентности, так как этот фундаментальный принцип Полинга определяет достоверность структурной модели в кристаллохимии неорганических веществ [14].

Исходное состояние, соответствующее почти идеальной структуре ферростильпномелана

В кольцах $[T_{12}O_{30}]$ (область A на рис. 1) все образующие их тетраэдры заняты кремнием, так как их два этажа непосредственно связаны между собой через атомы кислорода. Большинство вершин 12 октаэдров в слое под ними заняты $(OH)^-$ группами, а сами октаэдры — ионами Fe^{3+} ($1/3 \times 3$).

В зоне контакта кольца с ”островами” $[T_{24}O_{54}]$ все 12 тетраэдров по их периметрам связаны с октаэдрическим слоем. Рассмотрим локальный баланс валентности для двух случаев:

1) все три октаэдра заняты Fe^{2+} , а их общая вершина — ионом O^{2-} , как контактирующая с тетраэдром, в котором находится атом Si;

2) то же, но в контактирующем с октаэдрами тетраэдре находится Al.

Для первого случая сумма валентных усилий катионов равна 2 и полностью компенсирует заряд общей вершине октаэдров и тетраэдра (O^{2-}), а во втором случае — только $7/4$, что явно мало для сохранения баланса. Но при частичной замене Si, на Al в тетраэдрах по периметру ”островов” (до $1/3$) баланс сохраняется (1,917).

Вариант преимущественного распределения Al по 12 центральным и половине тетраэдров по периметру ”островов” ($12:2 = 6$) весьма интересен по следующей причине. Все октаэдры в бруситовом слое под участком ”острова”, выделенным таким образом, могут быть заняты Fe^{2+} , причем все их вершины, контактирующие с тетраэдрами, заняты кислородом, а в общих вершинах октаэдрического слоя, соответствующих центрам гексагонов сетку тетраэдров ”острова”, находится $(OH)^-$ группа. Отношение Si:Al в этих 18 тетраэдрах (12 в центре и 6 по периметру) равно

$(18-4,5)/4,5 = 3:1^1$, что позволяет рассматривать эти фрагменты структуры стильпномелана, как весьма стабильные участки (типа радикалов) со структурой минерала группы биотита—сидерофилита $K_xFe_3^{2+}[AlSi_3O_{10}](OH)_2$, в структуре которого K^+ занимает межслоевое пространство [5].

Таким образом, хорошо объясняется характерное для стильпномеланов отношение $Al:Si = 9:63$ (в полной формуле).

В исходной структуре почти идеального ферростильпномелана помимо распределения Al преимущественно в центральной части "островов", все 5 ионов K^+ находятся в межслоевом пространстве между "островами, а группа $(OH)^-$ распределены по общим вершинам октаэдров бруситового слоя, приходящимся на области A , B и по центрам гексагонов сетки "островов" (см. рис. 1).

Окисление стильпномелана в интервале температур до $150^\circ C$ (предельное содержание R^{3+} в формуле равно 12)

Это область легкого окисления стильпномелана (эндотермический эффект при нагреве), а образцы, содержащие до 12 R^{3+} относятся к ферростильпномеланам (рис. 4). Предварительный анализ показал, что все 12 октаэдров, в которых Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} , а $(OH)^-$ группа на вершинах заменяются на O^{2-} , приходится на фрагменты слоя октаэдров под кольцами $[T_{12}O_{30}]$ (обл. A).

Для достижения локального баланса валентности в эти изменившиеся на I стадии фрагменты структуры нужно "переместить" по одному иону K^+ из межслоевого пространства между "островами" ($3/6 \times 3 + 1/3 = 11/6$, что вполне допустимо).

Молекулы H_2O , образовавшиеся в результате окисления, занимают структурные позиции в межслоевом пространстве "островов" вместо ушедших оттуда ионов K^+ , чтобы как-то компенсировать образовавшийся дефицит в локальном балансе.

Для сохранения стабильной радикалоподобной структуры в центральной части "островов" слюдоподобного типа состава $Fe_3^{2+}[AlSi_3O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$ (подобна структуре вермикулита $Mg_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$) можно предположить, что уже на I стадии окисления все ионы K^+ перемещаются в уже "окислившиеся" области A и еще "неокисленные" области B (по одному в каждую, а их на формулу приходится 5).

Поведение конституционной воды в процессе стадийного естественного и искусственного окисления стильпномелана

Окисление стильпномелана выше $450^\circ C$ протекает с экзотермическим эффектом при нагреве по реакции: $4Fe^{2+} + O_2 + 4(OH)^- \rightarrow 4Fe^{3+} + 4O^{2-} + 2H_2O$ [9], однако вследствие удаления образующихся молекул воды при искусственном нагреве при этих температурах наблюдается потеря веса эквивалентная замене 36 $(OH)^-$ групп по этой реакции в полной формуле [6].

Анализируя зависимость содержания молекул конституционной воды от числа $(OH)^-$ групп в формуле неподвергавшихся искусственному нагреву образцов стильпномелана (рис. 8) в соответствии с установленным отношением $(OH)^- = 48 - R^{3+}$ [9], что аналогично равенству $(OH)^- = [R^{3+}]$, можно установить различие в содержании конституционной воды в природных ферростильпномеланах и в образцах ферростильпномелана, окисленных путем их нагрева выше $450^\circ C$.

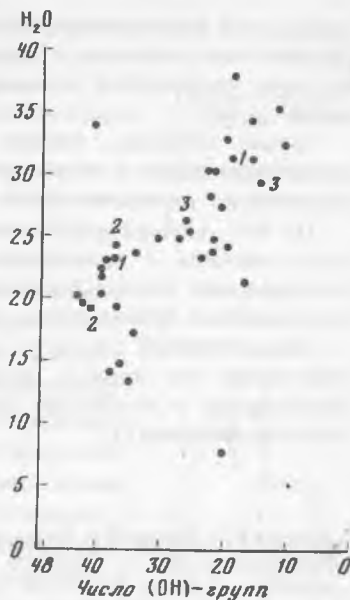
При дегидратации минералов с конституционной водой (например, в слюдах) на кривых нагревания и обезвоживания почти вся вода выделяется при температурной остановке, т.е. в узком температурном интервале [15] (в нашем случае в

¹Из 9 атомов Al , входящих в тетраэдрический радикал $[Al_9Si_3O_{168}]_{\infty}$ полной формулы, на один остров приходится только их половина.

Рис. 8. Зависимость числа $(OH)^-$ -групп в полной формуле стильпномеланов от содержания в них молекул конституционной воды [6]

области $\sim 500^\circ C$, рис. 5). Поэтому природные ферри-стильпномеланы ($R^{3+} = 28-36$) отличаются от искусственно окисленных ферростильпномеланов при нагреве выше $450^\circ C$ почти полным отсутствием в их структуре конституционной воды, так как при нагреве с экзотермическим эффектом наблюдается потеря всех молекул воды [6]. В природные ферростильпномеланах дегидратации конституционной воды не происходит (рис. 8). Однако соответствие "продуктов" реакции окисления (R^{3+} , молекул H_2O) группам $(OH)^-$, оставшимся в вершинах октаэдров, лучше выполняется для I стадии (до $150^\circ C$), где удаляются только адсорбированные молекулы воды.

Наблюдаемое на этой стадии (для $12 R^{3+}$) число молекул конституционной воды в формуле (24) находится в соответствии с предлагаемым структурным механизмом I стадии с образованием в центральной части "островов" вермикулитоподобной структуры с составом $Fe_3^{2+} [AlSi_3O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$, способный в идеальном случае содержать не более 4 молекулы воды [16]. В пересчете на полную формулу стильпномелана, межслоевое пространство этих фрагментов способно содержать около 20—24 молекул H_2O (рис. 8).



Механизм II стадии окисления стильпномелана при температурах выше $450^\circ C$

Граница между двумя "островами" (область B на рис. 1) после II стадии заполнена ферри-октаэдрами, причем только в трех общих вершинах, расположенных вдоль длинной диагонали области B сходятся по три октаэдра, занятых Fe^{3+} ионами. Для достижения локального баланса в этих трех вершинах достаточно одного иона K^+ , мигрирующего между ними ($3 \times 1/2 + 1/3 = 11/6$).

В других общих вершинах октаэдров области B , по которым они контактируют с тетраэдрами "островов", сходятся по два октаэдра, заполненных Fe^{3+} , и один с Fe^{2+} . Без перераспределения отношения атомов Al и Si в тетраэдрах "острова", соответствующего I стадии, локальный баланс в этих вершинах будет весьма неудовлетворительным ($2 \times 1/2 + 1 \times 1/3 + \{[6 \times (13,5 \times 4 + 4,5 \times 3)] : 18 + 6 \times 4\} : (12 \times 4) = 1 + 0,33 + 0,969 = 2,3$). Полное "окисление" всех октаэдров, контактирующих с тетраэдрами, еще более ухудшит баланс ($3 \times 1/2 + 0,969 = 2,469$).

Таким образом, частичное окисление октаэдров только в центральной части области B , имеющих вершины, неконтактирующие с тетраэдрами, все равно бы привело к заметному ухудшению локального баланса в других вершинах, контактирующих с тетраэдрами. Поэтому все октаэдры области B могут окисляться одновременно после соответствующего увеличения содержания Al в тетраэдрах по периметру "островов" для улучшения локального баланса. Очевидно, этим объясняется "разрыв" в интервале составов стильпномеланов (от 12 до 24 R^{3+} в формуле) (см. рис. 4,7).

Структура центральной части "островов" вместе с находящимися между ними фрагментами октаэдрического слоя не принимают участия во II стадии окисления, что объясняет стабильность структуры стильпномелана после этой стадии.

Состав центральной части "островов" после перемещения всех атомов Al на их периферию становится $Fe_3^{2+}[Si_4O_{10}](OH)_2$, а структура этого фрагмента остается

стабильной будучи подобной структуре цинксилита — $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$ [5]. Средний заряд катиона в тетраэдрах по периметру "островов" после перемещения в них всех имеющихся атомов Al равен $(4,5 \times 3 + 7,5 \times 4) / 12 = 3,62$, а его валентное усилие — 0,9.

Таким образом, баланс валентности в вершинах октаэдров области B, контактирующих с тетраэдрами по периферии "островов" и обогащенными Al, значительно улучшается ($2 \times 1/2 + 1 \times 1/3 + 1 \times 0,9 = 2,23$).

По В.С. Соболеву [15], экзотермические эффекты на кривых нагревания могут быть связаны с полиморфным превращением монотропного характера, что подтверждает перераспределение Al и Si в тетраэдрах "острова", напоминающее полиморфное превращение, так как состав всего "острова" не меняется.

Монотропный характер превращений, сопровождающихся экзотермическими эффектами на кривых нагревания, объясняет отсутствие экспериментальных результатов о получении ферростильпномеланов путем восстановления ферри-стильпномеланов [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Eggleton R.A., Chappel B.W. The crystal structure of stilpnomelane. III. — Chemistry and physical properties. — Miner. Mag., 1978, vol. 42, N 323.
2. Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. Rock-forming minerals, 196. London, 1963, vol. 3. Sheet silicates.
3. Gruner J.W. The structure of stilpnomelane. — Amer. Miner., 1944, vol. 29, N 7—8.
4. Eggleton R.A., Bailey S.W. The crystal structure of stilpnomelane. I. The Subcell. — Clays Clay Miner., 1965, vol. 13, N. 17.
5. Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971.
6. Eggleton R.A. The crystal structure of stilpnomelane. P II. The full cell. — Miner. Mag., 1972, vol. 38, N 298.
7. Eggleton R.A. Silicon tetrahedral sheet in stilpnomelane. — Nature, 1970, vol. 225, p. 625.
8. Бодырев А.К. Кристаллография. М., Л.: ОНТИ НКТП СССР 1934.
9. Hashimoto M. A note on stilpnomelane mineralogy. — Contr. Miner., Petr., 1969, vol. 23, p. 86.
10. Graham C.M. A note on some Dalradian stilpnomelanes and their oxidation. — Miner. Mag., 1976, vol. 40, N 313.
11. Rosenqvist J.T., Jorgensen P. Replacement in octahedral and interlayer position in Micas. — Nature, 1963, vol. 197, N 4866.
12. Farmer V.C. Mineral Soc., Monogr., 1974, vol. 4.
13. Коулсон Ч. Валентность. М.: Мир, 1965.
14. Белов Н.В., Тархова Т.Н. Кристаллическая структура миларита. — Тр. Института кристаллографии АН СССР. 1951, вып. 6.
15. Соболев В.С. Введение в минералогию силикатов. Львов.: изд-во Львовского ун-та, 1949.
16. Годовиков А.А. Минералогия. М.: Недра, 1975.

УДК 549. 086:553. 48

Р.А. ВИНОГРАДОВА, С.С. БОРИШАНСКАЯ

ТАБЛИЦА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛОВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА В ОТРАЖЕННОМ СВЕТЕ

Перед работающими в области поисков, разведки, изучения и использования месторождений никель-кобальтовых руд одной из важнейших задач является определение минерального состава руд и минеральной формы нахождения Co и Ni в рудах.

Для диагностики минералов никеля и кобальта применяются разнообразные методы исследования. Надежная диагностика этих минералов возможна прежде всего по составу и рентгеновским характеристикам. Однако химический анализ по-прежнему трудоемок и требует достаточно большого объема вещества. Электронно-зондовый анализ и микрорентгеновская диагностика минералов из микрообъема вещества безусловно очень эффективны, но не всегда доступны. Между тем широко применяемые в практике минералогических исследований традиционные оптические методы, как показывает опыт, в большинстве случаев достаточно надежно обеспечивают диагностику минералов никеля и кобальта.