

УДК 546.02:549.67

**УНИФИЦИРОВАННЫЕ ФОРМУЛЬНЫЕ И ОБЪЕМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
В СРАВНИТЕЛЬНОЙ КРИСТАЛЛОХИМИИ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ**© 2009 В.В. Бакакин^{1*}, Ю.В. Серёткин²¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 2 марта 2009 г.

Формулы природных цеолитов, как правило, громоздки, трудно сопоставимы, в их написании существует большой разноречивый. Для алюмосиликатных цеолитов с каркасами $[(\text{Si},\text{Al})_n\text{O}_{2n}]$ дана полная сводка формул, нормированных на $n = 1$. Предложены новые объемные параметры для каркаса (взамен величины *плотности каркаса* FD) и цеолита в целом, вычисленные как эффективный объем "среднего" (Si,Al,O)-атома и "среднего" атома всего соединения. Показана эффективность сравнительного кристаллохимического анализа цеолитов в единой шкале с использованием унифицированных характеристик.

Ключевые слова: кристаллохимия, цеолиты, каркасные силикаты, плотность каркасов, нормализованные объемы.

*Важнейшим для классификации цеолитов
является вопрос о написании химических формул.*

Г.Б. Бокий

Природные алюмосиликатные цеолиты характеризуются двумя структурными подсистемами: каркасной из тетраэдров (Si,Al)O₄ и внекаркасной из катионно-водных ассоциатов. Соответственно, их общую кристаллохимическую формулу (как и для всего разнообразия каркасных цеолитов [1]) принято представлять в виде двух составляющих — в квадратных и "линейных" скобках: $[\text{M}_m(\text{H}_2\text{O})_x][(\text{Si},\text{Al})_n\text{O}_{2n}]$. Здесь M чаще всего Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, реже H⁺, Li⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, причем для многих цеолитовых минералов как соединений переменного состава обычны сложные изоморфные замещения. Важно, что данное выражение, согласно [1—3], должно содержать полный состав элементарной ячейки. Это связано с описанием архитектуры каркаса-хозяина (вторичные и составные строительные единицы, конфигурация и строение пор и т.п.). По номенклатуре IUPAC для микро- и мезопористых материалов [3] такие геометрические характеристики включаются в кристаллохимическую формулу. Рисунок 1 дает представление о сложности формульных конструкций для соединений со смешанными — из разных полиэдров — каркасами, а попутно подготавливает читателя к восприятию формул "средней визуальной тяжести".

Все тетраэдрические каркасы цеолитов и аналогов (около 190 типов [2]) инвентаризованы, их топология кодирована Международной цеолитовой ассоциацией (IZA). Поэтому для них кристаллохимическая формула ограничивается двумя первыми позициями (см. рис. 1) плюс кодом IZA, стандартизирующим всю дополнительную информацию.

* E-mail: bakakin@che.nsk.su

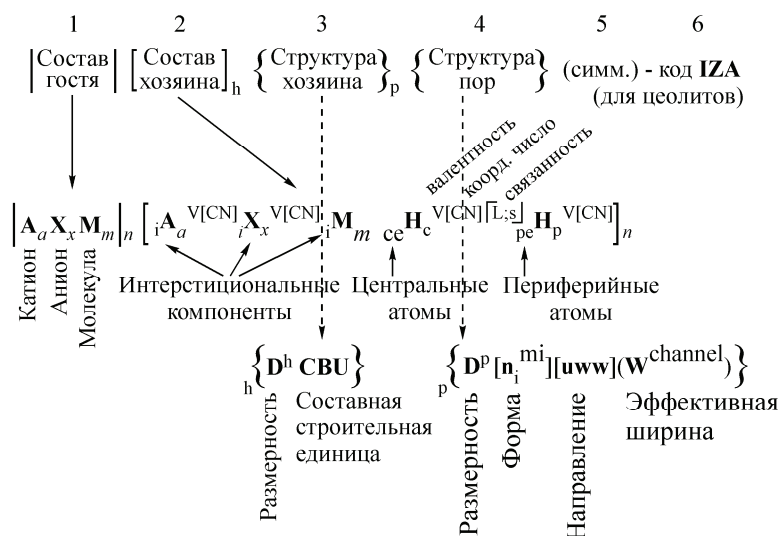
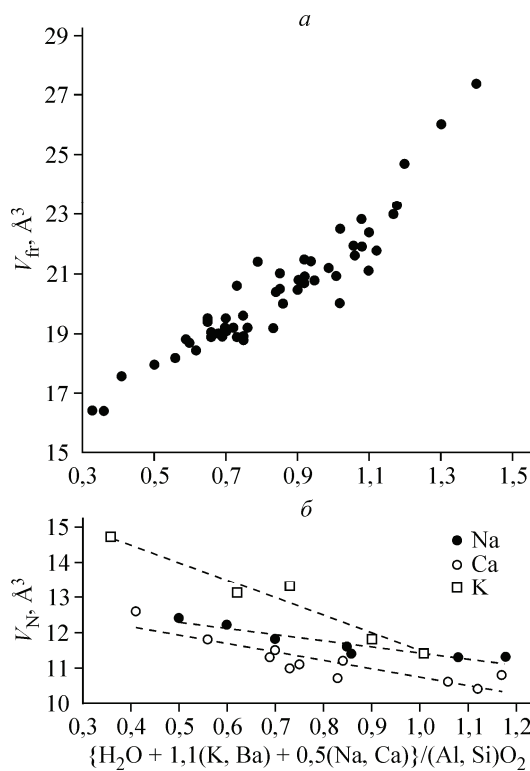


Рис. 1. Шесть составляющих детальной кристаллохимической формулы для микро- и мезопористых материалов (по [3])

Но в минералогии существует тенденция сохранить в формулах цеолитов, даже в их кристаллохимическом приближении, традиционные отличия: 1) помещение H_2O в конце; 2) предпочтительное написание идеализированной формулы с минимальными целочисленными коэффициентами. Если первое отличие носит формально-безобидный характер, то второе — при сложной нестехиометрии состава цеолитов — часто приводит к разному в формулах, в том числе к ошибкам. Г.Б. Бокий в солидном труде "Систематика природных силикатов" [4] в разделе "Цеолиты" касается этого вопроса, справедливо указывая на важность такой структурной характеристики как число формульных единиц (Z) в элементарной ячейке. К сожалению, в [4] автором не выполняется собственное указание. Заметим, что и в отличной современного типа сводке по кристаллическим структурам природных цеолитов [5] (серия "Обзоры в минералогии и геохимии") содержится несколько неоговоренных исключений.

Насколько велик может быть разницей в написании формулы цеолита одного структурного типа, показывает табл. 1 на примере технологически важного фюзита и его модифицированных ионным обменом или дегидратацией форм.



Оставляя в стороне пестроту технических деталей оформления, отметим принципиальный факт разбиения на "формулы" состава одинаковой элементарной ячейки (куб, $Fd\bar{3}m$, $a \approx 24,7 \text{ \AA}$, $V \approx 15000 \text{ \AA}^3$) восемью способами: $Z = 1, 2, 8, 12, 16, 32, 48, 192$. Эти значения соответствуют каркасным миналам: $[T_{192}O_{384}]$, $[T_{96}O_{192}]$, $[T_{24}O_{48}]$, $[T_{16}O_{32}]$, $[T_{12}O_{24}]$, $[T_6O_{12}]$, $[T_4O_8]$ и $[TO_2]$, причем некоторые из них (№ 9, № 11) кратно "упрощены". Здесь № 1 — формула, рекомендованная IZA; № 2 — ее предметный "минералогический" аналог; в № 6 — привлекательное объединение катионно-водного ассоциата, но при неверном общем согласовании с карка-

Рис. 2. Соотношение нормированных на $[(Al,Si)O_2]$ внекаркасных составов природных цеолитов и a — объемов каркаса V_{fr} , нормированных на один атом (Al,Si,O) , b — объемов соединения V_N , нормированных на один "средний" атом

Примеры различного представления формулы цеолита фюзита

№	Формула	Z	Литература
1	$[(Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+)_{29}(H_2O)_{240}][Al_{58}Si_{134}O_{384}] - FAU$	1	[2]
2	$Na_{20}Ca_{12}Mg_8[Al_{60}Si_{132}O_{384}] \cdot 235H_2O$	1	[5]
3	$H_{59}[AlO_2]_{59}[SiO_2]_{133}$ (модифиц.)	1	[6], (Фюзит-1430)
4	$Na_{7,28}Ce_{5,76}Al_{24,56}Si_{71,44}O_{192}(H_2O)_8$ (модифиц.)	2	[7]*
5	$(Na_2, Ca, Mg)_{3,5}[Al_7Si_{17}O_{48}] \cdot 32(H_2O)$	8	[8]
6	$[AlSi_3O_8]_4 \cdot Na_2Ca(H_2O)_{16}$	12	[9]
7	$(Na, Ca_{0,5}, Mg_{0,5}, K)_x[Al_xSi_{12-x}O_{24}] \cdot 16H_2O, 3,2 \leq x \leq 4,4$	16	[10]
8	$(Na, Ca_{0,5}, Mg_{0,5}, K)_{3-4}[Al_{3-4}Si_{9-8}O_{24}] \cdot 16H_2O$	16	[11]
9	$(Na_2, Ca, Mg)_2[Si_8Al_4O_{24}] \cdot 15H_2O$ **	16	[4]
10	$Na_2Ca[AlSi_2O_6]_4 \cdot 16H_2O$	16	[12]
11	$Ca_{0,731}Si_6O_{12,731}(H_2O)_{0,894}$ (модифиц.)	32	[13]*
12	$(Na_2, Ca)Al_2Si_4O_{12} \cdot 8H_2O$	32	[14]
13	$(Na_2Ca)_{0,225}H_{0,3}(Al_{1,2}Si_{2,8}O_8)$ (модифиц.)	48	[15]*
14	$[Na_2Ca]_{0,22}[Al_{0,3}Si_{0,7}O_2] \cdot 1,37H_2O$ ***	192	[6], (Фюзит-1429)
15	$Cu_{0,146}(AlO_2)_{0,292}(SiO_2)_{0,708}(H_2O)_{0,747}$ (модифиц.)	192	[16]*

* Данные из Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

** В [4], очевидно, опечатка — нет коэффициента 2 после круглых скобок.

*** $[Na_2Ca]_{0,22}$, видимо, следует исправить на $[Na, Ca]_{0,22}$.

сом; № 7 — наиболее распространенное и корректное выражение для изоморфной минеральной серии; № 8 и № 9 — конкретизированные варианты № 7; в № 11 — каркас $[TO_{>2,0}]$ как результат ущербного расчета анализа (?). Наконец, № 14 и № 15 — примеры непривычного приведения сложной формулы к минимальному каркасному "кирпичику" $[(Al, Si)O_2]$. Найденные при подготовке данной работы, они привлекли особое внимание, так как подобную нормализацию каркасов, но в более общих целях, авторы применили ранее для Ca-цеолитов [17]. Результат развития и использования такой методики унификации формул каркасных алюмосиликатов представляется ниже.

Природные цеолиты насчитывают более сорока структурных типов (каркасов разной топологии). Их формулы, как правило, визуальнo громоздки и трудно сопоставимы по деталям химического состава и соотношению каркасной и катионно-водной компонент. Даже в их упрощенных каркасных миналах $[(Al, Si)_nO_{2n}]$ значения n кратны 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 17, 21 и т.д., и потому поиск для них общего сложного знаменателя контрпродуктивен. Однако задача легко решается при $n = 1$. Если нормировать все каркасы на n , т.е. привести их к виду $[Al_ySi_{1-y}O_2]$, то при нормировке на n и внекаркасной компоненты получим формулы, где можно удобно и корректно анализировать соотношения разных катионов и молекул H_2O на общей матричной основе (при колебании лишь Al/Si).

Такая нормировка выполнена нами для всех природных алюмосиликатных цеолитов. Табл. 2 содержит их полную сводку, насчитывающую более 50 минеральных видов. Из-за наличия сложных изоморфных замещений и переменных количеств H_2O часть исходных формул идеализирована. Используются данные из [2, 5, 10]. За основу модифицирования взят компромиссный вариант написания из [5] — состав на элементарную ячейку ($Z = 1$), но H_2O , "по-минералогически", в конце формулы. В нормированных формулах, согласно [1, 2], внекаркасная компонента объединена, и это визуальнo облегчает их сравнительный анализ.

Унифицированные формулы природных цеолитов и их нормированные объемные характеристики
(в порядке возрастания V_{fr})

№	Название Индекс IZA*	Формулы: на элементарную ячейку [5] нормированная на [(Al,Si)O ₂]	Σ^{**} H ₂ O+M	$V_{fr}, \text{Å}^3$	$V_N, \text{Å}^3$
1	2	3	4	5	6
1	Лейцит ANA	$K_{16}[Al_{16}Si_{32}O_{96}]$ $[K_{0,33}[Al_{0,33}Si_{0,67}O_2]$	0,36	16,4	14,7
2	Бикитаит BIK	$Li_2[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 2H_2O$ $[Li_{0,33}(H_2O)_{0,33}[Al_{0,33}Si_{0,67}O_2]$	0,33	16,4	11,4
3	Вайрацит ANA	$Ca_8[Al_{16}Si_{32}O_{96}] \cdot 16H_2O$ $[Ca_{0,165}(H_2O)_{0,33}[Al_{0,33}Si_{0,67}O_2]$	0,41	17,6	12,6
4	Анальцим ANA	$Na_{16}[Al_{16}Si_{32}O_{96}] \cdot 16H_2O$ $[Na_{0,33}(H_2O)_{0,33}[Al_{0,33}Si_{0,67}O_2]$	0,50	18,0	12,4
5	Югаваралит YUG	$Ca_2[Al_4Si_{12}O_{32}] \cdot 8H_2O$ $[Ca_{0,125}(H_2O)_{0,5}[Al_{0,25}Si_{0,75}O_2]$	0,56	18,2	11,8
6	Монтесоммаит MON	$K_9[Al_9Si_{23}O_{64}] \cdot 10H_2O$ $[K_{0,28}(H_2O)_{0,31}[Al_{0,28}Si_{0,72}O_2]$	0,62	18,4	13,1
7	Нагролит NAT	$Na_{16}[Al_{16}Si_{24}O_{80}] \cdot 16H_2O$ $[Na_{0,4}(H_2O)_{0,4}[Al_{0,4}Si_{0,6}O_2]$	0,60	18,7	12,2
8	Феррьерит FER	$(Na,K)Mg_2Ca_{0,5}[Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot 20H_2O$ $[(Na,K)_{0,03}Mg_{0,06}Ca_{0,01}(H_2O)_{0,55}[Al_{0,17}Si_{0,83}O_2]$	0,59	18,8	11,9
9	Мутинаит (MFI)	$Ca_4Na_3[Al_{11}Si_{85}O_{192}] \cdot 60H_2O$ $[Ca_{0,04}Na_{0,03}(H_2O)_{0,625}[Al_{0,11}Si_{0,89}O_2]$	0,66	18,9	11,4
10	Эпистильбит EPI	$Ca_3[Al_6Si_{18}O_{48}] \cdot 16H_2O$ $[Ca_{0,125}(H_2O)_{0,67}[Al_{0,25}Si_{0,75}O_2]$	0,73	18,9	11,0
11	Томсонит THO	$Ca_8Na_4[Al_{20}Si_{20}O_{80}] \cdot 24H_2O$ $[Ca_{0,2}Na_{0,1}(H_2O)_{0,6}[Al_{0,5}Si_{0,5}O_2]$	0,75	18,9	11,1
12	Гусекрицит GOO	$Ca_2[Al_4Si_{12}O_{32}] \cdot 10H_2O$ $[Ca_{0,125}(H_2O)_{0,625}[Al_{0,25}Si_{0,75}O_2]$	0,69	18,9	11,3
13	Мезолит NAT	$Na_{16}Ca_{16}[Al_{48}Si_{72}O_{240}] \cdot 64H_2O$ $[Na_{0,13}Ca_{0,13}(H_2O)_{0,53}[Al_{0,4}Si_{0,6}O_2]$	0,66	19,0	11,7
14	Дакиардит DAC	$(Na,K,Ca_{0,5})_4[Al_4Si_{20}O_{48}] \cdot 14H_2O$ $[(Na,K,Ca_{0,5})_{0,17}(H_2O)_{0,58}[Al_{0,17}Si_{0,83}O_2]$	0,68	19,0	11,6
15	Сколецит NAT	$Ca_8[Al_{16}Si_{24}O_{80}] \cdot 24H_2O$ $[Ca_{0,2}(H_2O)_{0,6}[Al_{0,4}Si_{0,6}O_2]$	0,70	19,1	11,5
16	Брюстерит BRE	$(Sr,Ba)_2[Al_4Si_{12}O_{32}] \cdot 10H_2O$ $[(Sr,Ba)_{0,125}(H_2O)_{0,625}[Al_{0,25}Si_{0,75}O_2]$	0,76	19,2	11,5
17	Готтардиит (NES)	$Ca_5Na_3Mg_3[Al_{19}Si_{117}O_{272}] \cdot 93H_2O$ $[Ca_{0,04}Na_{0,02}Mg_{0,02}(H_2O)_{0,68}[Al_{0,14}Si_{0,86}O_2]$	0,71	19,2	11,2
18	Ломонтит LAU	$Ca_4[Al_8Si_{16}O_{48}] \cdot 18H_2O$ $[Ca_{0,165}(H_2O)_{0,75}[Al_{0,33}Si_{0,67}O_2]$	0,83	19,2	10,7
18'	К,Na-ломонтит LAU	$Ca_{2,2}Na_{1,8}K_{1,8}[Al_8Si_{16}O_{48}] \cdot 14H_2O$ $[Ca_{0,09}Na_{0,075}K_{0,075}(H_2O)_{0,58}[Al_{0,33}Si_{0,67}O_2]$	0,75	18,8	11,4
19	Тетранатролит NAT	$Na_7Ca[Al_9Si_{11}O_{40}] \cdot 10H_2O$ $[Na_{0,35}Ca_{0,05}(H_2O)_{0,50}[Al_{0,45}Si_{0,55}O_2]$	0,70	19,2	11,8
20	Гоннардит NAT	$Na_5Ca_2[Al_9Si_{11}O_{40}] \cdot 11H_2O$ $[Na_{0,25}Ca_{0,1}(H_2O)_{0,55}[Al_{0,45}Si_{0,55}O_2]$	0,72	19,2	11,6
21	Морденит MOR	$Na_3Ca_2K[Al_8Si_{40}O_{96}] \cdot 28H_2O$ $[Na_{0,06}Ca_{0,04}K_{0,02}(H_2O)_{0,58}[Al_{0,17}Si_{0,83}O_2]$	0,65	19,4	11,9
22	Террановаит TER	$Na_4Ca_4[Al_{12}Si_{68}O_{160}] \cdot >29H_2O \rightarrow 48H_2O^a)$ $[Na_{0,05}Ca_{0,05}(H_2O)_{0,6}[Al_{0,15}Si_{0,85}O_2]$	0,65	19,5	<u>11,9</u>

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6
23	Клиноптилолит HEU	$(\text{Na,K})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ $ (\text{Na,K})_{0,17}(\text{H}_2\text{O})_{0,56} [\text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,83}\text{O}_2]$	0,70	19,5	12,0
24	Гейландит HEU	$\text{Ca}_4(\text{Na,K})[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ $ (\text{Ca,K})_{0,11}(\text{H}_2\text{O})_{0,67} [\text{Al}_{0,25}\text{Si}_{0,75}\text{O}_2]$	0,75	19,6	11,1
25	Эдингтонит EDI	$\text{Ba}_2[\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $ (\text{Ba,K})_{0,2}(\text{H}_2\text{O})_{0,8} [\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6}\text{O}_2]$	1,02	20,0	10,7
26	Паранатролит-К NAT	$\text{Na}_{16}\text{K}_2[\text{Al}_{18}\text{Si}_{22}\text{O}_{80}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ $ (\text{Na,K})_{0,4}(\text{H}_2\text{O})_{0,6} [\text{Al}_{0,45}\text{Si}_{0,55}\text{O}_2]$	0,86	20,0	11,4
27	Стеллерит STI	$\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ $ (\text{Ca,K})_{0,11}(\text{H}_2\text{O})_{0,78} [\text{Al}_{0,22}\text{Si}_{0,78}\text{O}_2]$	0,84	20,4	11,2
28	Стильбит STI	$\text{Ca}_4\text{Na}[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ $ (\text{Ca,K})_{0,11}(\text{Na,K})_{0,03}(\text{H}_2\text{O})_{0,83} [\text{Al}_{0,25}\text{Si}_{0,75}\text{O}_2]$	0,90	20,45	11,0
29	Баррерит STI	$\text{Na}_4\text{K}_2\text{Ca}[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ $ (\text{Na,K})_{0,11}(\text{K})_{0,05}(\text{Ca})_{0,03}(\text{H}_2\text{O})_{0,72} [\text{Al}_{0,22}\text{Si}_{0,78}\text{O}_2]$	0,85	20,5	11,5
30	Перлиалит (LTL)	$\text{K}_9\text{Na}(\text{Ca,Sr})[\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ $ (\text{K})_{0,25}(\text{Na})_{0,03}(\text{Ca,Sr})_{0,03}(\text{H}_2\text{O})_{0,42} [\text{Al}_{0,33}\text{Si}_{0,67}\text{O}_2]$	0,73	20,6	13,3
31	Маццит MAZ	$\text{Mg}_{2,5}\text{K}_2\text{Ca}_{1,5}[\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ $ (\text{Mg})_{0,07}(\text{K})_{0,06}(\text{Ca})_{0,04}(\text{H}_2\text{O})_{0,83} [\text{Al}_{0,28}\text{Si}_{0,72}\text{O}_2]$	0,92	20,7	11,0
32	Мерлиноит MER	$\text{K}_5\text{Ca}_2[\text{Al}_9\text{Si}_{23}\text{O}_{64}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{22}$ $ (\text{K})_{0,16}(\text{Ca})_{0,06}(\text{H}_2\text{O})_{0,69} [\text{Al}_{0,28}\text{Si}_{0,72}\text{O}_2]$	0,90	20,8	11,8
33	Эрионит ERI	$\text{K}_2(\text{Ca}_{0,5},\text{Na})_7[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ $ (\text{K})_{0,06}(\text{Ca})_{0,5}(\text{Na})_{0,19}(\text{H}_2\text{O})_{0,78} [\text{Al}_{0,25}\text{Si}_{0,75}\text{O}_2]$	0,95	20,8	11,0
34	Филлипсит PHI	$\text{K}_2(\text{Ca}_{0,5},\text{Na})_4[\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $ (\text{K})_{0,125}(\text{Ca})_{0,5}(\text{Na})_{0,25}(\text{H}_2\text{O})_{0,75} [\text{Al}_{0,37}\text{Si}_{0,63}\text{O}_2]$	1,01	20,9	11,4
35	Гармотом PHI	$\text{Ba}_2(\text{Na,Ca}_{0,5})[\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $ (\text{Ba})_{0,125}(\text{Na,Ca}_{0,5})_{0,06}(\text{H}_2\text{O})_{0,75} [\text{Al}_{0,31}\text{Si}_{0,69}\text{O}_2]$	0,92	20,9	11,5
36	Гоббинсит GIS	$\text{Na}_5[\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ $ (\text{Na})_{0,31}(\text{H}_2\text{O})_{0,69} [\text{Al}_{0,31}\text{Si}_{0,69}\text{O}_2]$	0,85	21,0	11,6
37	Кальборсит EDI	$\text{K}_{12}\text{Cl}_2(\text{B}(\text{OH})_4)_2[\text{Al}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{40}]$ $ (\text{K})_{0,6}(\text{Cl})_{0,1}(\text{B})_{0,1}(\text{OH})_{0,4} [\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6}\text{O}_2]$	1,10	21,1	13,8
38	Гарронит GIS	$\text{Ca}_{2,5}\text{Na}[\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ $ (\text{Ca})_{0,16}(\text{Na})_{0,06}(\text{H}_2\text{O})_{0,88} [\text{Al}_{0,38}\text{Si}_{0,62}\text{O}_2]$	0,99	21,2	10,9
39	Боггсит BOG	$\text{Ca}_8\text{Na}_3[\text{Al}_{19}\text{Si}_{79}\text{O}_{192}] \cdot 70\text{H}_2\text{O}$ $ (\text{Ca})_{0,08}(\text{Na})_{0,03}(\text{H}_2\text{O})_{0,73} [\text{Al}_{0,18}\text{Si}_{0,82}\text{O}_2]$	0,79	21,4	12,1
40	Полингит PAU	$\text{Ca}_{59}\text{K}_{36}\text{Na}_{14}\text{Ba}_2[\text{Al}_{172}\text{Si}_{500}\text{O}_{1344}] \cdot 550\text{H}_2\text{O}$ $ (\text{Ca})_{0,09}(\text{K})_{0,05}(\text{Na})_{0,02}(\text{H}_2\text{O})_{0,82} [\text{Al}_{0,26}\text{Si}_{0,74}\text{O}_2]$	0,94	21,4	11,4
41	Оффретит OFF	$\text{KCaMg}[\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ $ (\text{K})_{0,05}(\text{Ca})_{0,06}(\text{Mg})_{0,06}(\text{H}_2\text{O})_{0,83} [\text{Al}_{0,28}\text{Si}_{0,72}\text{O}_2]$	0,92	21,5	11,4
42	Черничит (BEA)	$\text{Ca}_8[\text{Al}_{16}\text{Si}_{48}\text{O}_{128}] \cdot 64\text{H}_2\text{O}$ $ (\text{Ca})_{0,125}(\text{H}_2\text{O})_{1,0} [\text{Al}_{0,25}\text{Si}_{0,75}\text{O}_2]$	1,06	21,6	10,6
43	Жисмондин GIS	$\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ $ (\text{Ca})_{0,25}(\text{H}_2\text{O})_{1,0} [\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5}\text{O}_2]$	1,12	21,8	10,4
44	Амцит GIS	$\text{K}_4\text{Na}_4[\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $ (\text{K})_{0,25}(\text{Na})_{0,25}(\text{H}_2\text{O})_{0,63} [\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5}\text{O}_2]$	1,08	21,9	12,2
45	Левин-Са LEV	$\text{Ca}_8\text{Na}_2\text{K}[\text{Al}_{19}\text{Si}_{35}\text{O}_{108}] \cdot 50\text{H}_2\text{O}$ $ (\text{Ca})_{0,15}(\text{Na})_{0,04}(\text{K})_{0,02}(\text{H}_2\text{O})_{0,93} [\text{Al}_{0,35}\text{Si}_{0,65}\text{O}_2]$	1,06	21,9	10,9
46	Уиллхендерсонит CHA	$\text{K}_2\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $ (\text{K})_{0,17}(\text{Ca})_{0,17}(\text{H}_2\text{O})_{0,83} [\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5}\text{O}_2]$	1,10	22,4	11,5
47	Белльбергим (EAB)	$\text{K}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_6[\text{Al}_{18}\text{Si}_{18}\text{O}_{72}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ $ (\text{K})_{0,05}(\text{Sr})_{0,05}(\text{Ca})_{0,17}(\text{H}_2\text{O})_{0,83} [\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5}\text{O}_2]$	1,02	22,5	11,7
48	Гмелинит-Na GME	$\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ $ (\text{Na})_{0,33}(\text{H}_2\text{O})_{0,92} [\text{Al}_{0,33}\text{Si}_{0,67}\text{O}_2]$	1,08	22,8	11,3

1	2	3	4	5	6
48'	Гмелинит-Са GME	$(Ca,Sr)_{3,5}Na[Al_8Si_{16}O_{48}] \cdot 23H_2O$ $ (Ca,Sr)_{0,15}Na_{0,04}(H_2O)_{0,96}[Al_{0,33}Si_{0,67}O_2]$	1,08	22,8	11,3
49	Шабазит-Са CHA	$Ca_2[Al_4Si_8O_{24}] \cdot 13H_2O$ $ Ca_{0,17}(H_2O)_{1,08}[Al_{0,33}Si_{0,67}O_2]$	1,17	23,0	10,8
49'	Шабазит-На CHA	$Na_3K[Al_4Si_8O_{24}] \cdot 11,5H_2O$ $ Na_{0,25}K_{0,08}(H_2O)_{0,96}[Al_{0,33}Si_{0,67}O_2]$	1,18	23,3	11,3
50	Каулсит ^{b)} —	$Ca_6[Al_{12}Si_{18}O_{60}] \cdot 33H_2O$ $Z = 8$ (?) $ Ca_{0,20}(H_2O)_{1,1}[Al_{0,40}Si_{0,60}O_2]$	1,2	24,7	11,4
51	Фоязит FAU	$Na_{20}Ca_{12}Mg_8[Al_{60}Si_{132}O_{384}] \cdot 235H_2O$ $ Na_{0,10}Ca_{0,06}Mg_{0,04}(H_2O)_{1,22}[Al_{0,31}Si_{0,69}O_2]$	1,3	26,0	11,3
52	<i>Чертнерит</i> TSC	$Ca_6SrKCu_3(OH)_9[Al_{12}Si_{12}O_{48}] \geq 20H_2O$ $Z = 16$ $ Ca_{0,25}Sr_{0,04}K_{0,04}Cu_{0,125}(OH)_{0,38}(H_2O)_{\geq 0,83}[Al_{0,5}Si_{0,5}O_2]$	≈1,4	27,4	≤12,4

* **IZA** — код согласно номенклатуре **IZA**; в скобках даны аналоги синтетических цеолитов.

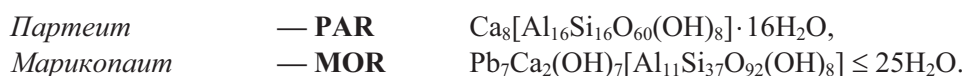
** Σ — сумма $|H_2O + 1,1(K,Ba) + 0,5(Na,Ca)|$.

a) Следуя графической закономерности, $(H_2O)_{\approx 0,6}$, т.е. в формуле $48H_2O$ и $V_N \approx 11,9$.

b) Структура не определена, числовые характеристики версионны.

Пр и м е ч а н и е. Курсивом выделены единичные или редкие цеолиты.

В сводку не включены два алюмосиликатных цеолита с паракаркасной структурой (с разорванным каркасом, т.е. с $[TO_{>2,0}]$), оба редкие:



Минералы лейцит и кальборсит включаются, согласно [10], как безводные представители структурных типов анальцима и эдингтонита соответственно.

Для характеристики свойств цеолита издавна введена величина "плотности каркаса" — **FD** (Framework Density), выражаемая числом Т-атомов, обычно (Si,Al), на 1000 \AA^3 . Несмотря на некоторую вычурность, этот параметр (а других нет!?) широко применяется, в том числе и для минералов со смешанными каркасами, где наряду с Т-атомами в расчет включаются также пяти-, шестикоординированные Nb, Ti, Zr, Mn, Ca и т.п. [18]. Но **FD** не связана впрямую с "плотностью" структуры цеолита в целом. Авторы предлагают выражать степень пористости каркаса не через его "плотность" **FD**, а через удельный объем, приходящийся на один атом (Si,Al,O). Новый параметр $V_{fr} (\text{ \AA}^3)$ — "нормализованный объем каркаса" — получается делением объема элементарной ячейки на число [Si,Al,O] в ней. И от V_{fr} остается один шаг (через психологический барьер) до параметра $V_N (\text{ \AA}^3)$ — "нормализованного объема соединения". Он вычисляется как эффективный объем "среднего атома", т.е. делением объема элементарной ячейки на число N всех (разных!) атомов в ней: $V_N = V_{э.я.}/N$. Таким образом, V_N соединения соответствуют его формуле, в которой сумма стехиометрических индексов приведена к единице. Например, для лейцита $K[AlSi_2O_6]$ — число атомов в формуле 10 и $Z = 16$, $N = 10 \times 16 = 160$ и $V_N = 2335 \text{ \AA}^3/160 = 14,7 \text{ \AA}^3$, что отвечает "нормализованной единице" лейцита — $(K_{0,1}Al_{0,1}Si_{0,2}O_{0,6})_{\Sigma 1,0}$. Как показано ранее [17, 19], параметр V_N , фигурально выражаясь, может восприниматься как *нормализованный эквивалент самого вещества* — в его соответствии данному составу и строению — *в единой количественной шкале*.

Параметр V_N может быть вычислен (в том числе для некристаллических веществ) и через молярный объем $V_M = M/d$ ($\text{см}^3/\text{моль}$), где M — молярная масса и d — удельный вес; от молярных объемов легко перейти к атомным — делением на число Авогадро, а практически умножением величины V_M на 1,66.

Т а б л и ц а 3

Примеры расчета объемных характеристик цеолитов

FD: "плотность каркаса" — число атомов Si, Al на 1000 Å ³ . FD = 1000n _(Si,Al) / V _{э.я.}	V _{fr} — объем каркаса [(Si,Al) _n O _{2n}], нормированный на один "средний" атом Si, Al, O, т.е. на [n+2n] атомов	V _N — объем цеолита M _m (H ₂ O) _x [(Si,Al) _n O _{2n}], нормированный на один "средний" атом N; N = m+3x +[n+2n].
<i>Наптролит</i> Na ₁₆ (H ₂ O) ₁₆ [Al ₁₆ Si ₂₄ O ₈₀]; V _{э.я.} = 2240 Å ³		
[(Si,Al) ₄₀ O ₈₀] FD = (1000·40) / 2240 = 17,85	[(Si,Al) ₄₀ O ₈₀] [n+2n] = 120 V _{fr} = 2240 Å ³ / 120 = 18,7 Å ³	Na ₁₆ (H ₂ O) ₁₆ [Al ₁₆ Si ₂₄ O ₈₀] N = {16+48}+[120] = 184 V _N = 2240 Å ³ / 184 = 12,2 Å ³
<i>Фюзит</i> Na ₂₀ Ca ₁₂ Mg ₈ (H ₂ O) ₂₃₅ [Al ₆₀ Si ₁₃₂ O ₃₈₄]; V _{э.я.} = 15000 Å ³		
[Al ₆₀ Si ₁₃₂ O ₃₈₄] FD = (1000·192) / 14978 = 12,8	[Al ₆₀ Si ₁₃₂ O ₃₈₄] [n+2n] = 576 V _{fr} = 15000 Å ³ / 576 = 26,0 Å ³	Na ₂₀ Ca ₁₂ Mg ₈ (H ₂ O) ₂₃₅ [Al ₆₀ Si ₁₃₂ O ₃₈₄] N = 40+705 +[576] = 1321 V _N = 15000 Å ³ / 1321 = 11,3 Å ³

Надо иметь в виду, что реальные химические вещества и, тем более, минералы всегда находятся в тесном взаимодействии с окружающей средой, содержат многие дефекты, развитую поверхность, и потому их реальные свойства могут отличаться от идеальных. Это справедливо и для величины (свойства) "среднего" объема V_N. Вычисленная по структурным данным, она является идеализированной и в принципе требует корректировки за счет широко трактуемой "граничной области" как результата взаимодействия вещества и среды. Важно, что среда с ее РТХ-параметрами (составом и плотностью) также может быть оценена в единой шкале, и существует корреляция между V_N среды и V_N реальных веществ. Однако в обсуждении многих минералогических аспектов полезно использование и идеализированных величин V_N.

По параметру V_N разные классы веществ занимают определенные характерные интервалы, отражающие — при анализе в шкале — специфику их свойств. Так, для типичных органических соединений значения V_N равны 8—11 Å³, для сульфидов 13 (пирит FeS₂) — 28 Å³ (карлинит Tl₂S). Все оксиды, включая и синтезированные в специфических условиях, характеризуются значениями V_N от 7 до 33 Å³, но природные оксиды и оксосоли, геологически равновесные со средой, лежат в интервале 7—19 Å³, а породообразующие — в еще более узком — 8—15 Å³. Параметр V_N "внешней среды", например стандартной близповерхностной, можно оценить, ориентируясь на преобладающую массу силикатов и воды (с ее V_N ≈ 10 Å³) как ≈ 11 Å³. (Любопытно усмотреть вероятную корреляцию с V_N органики как основы живой материи.)

В чисто каркасных структурах V_{fr} = V_N. Так, для SiO₂ у фазы высокого давления — коэсита — V_N 11,4 Å³, у кварца 12,6 Å³, у кристобалита 14,3 Å³, а тридимит с V_N 14,7 Å³ уже нуждается в стабилизации за счет примесных атомов, понижающих V_N. Как видно из табл. 2, для природных цеолитов значения V_{fr} варьируют в широком интервале — от 16,4 Å³ для бикитаита до 27,4 Å³ для чертнерита. Однако параметр V_N цеолита укладывается в интервал 11,5 ± 1,1 Å³, и это обеспечивается за счет соответствующей атомной суммы внекаркасной водно-катионной компоненты.

В табл. 3 даны примеры расчета объемных характеристик для цеолитов.

Нормированные формулы (см. табл. 2) содержат "в чистом виде" показатель кремнистости цеолита — T_{Si} = Si/Σ(Al,Si): это коэффициент при Si в [Al_ySi_{1-y}O₂]. Его значения лежат в пределах 0,5 (томсонит)—0,89 (мутинаит). Содержание H₂O и катионов дано в одной шкале. Так, диапазон количества H₂O 0,33—1,22, и легко сравнивать, например, соотношения H₂O/M. Наглядна роль K как позиционного конкурента H₂O, по сравнению с Na, Ca, (см. амичит—жисмондин с одинаковой топологией каркаса). Существенны (в минерагенетическом аспекте) повышенные значения V_N у высококалийевых цеолитов с относительно меньшей водностью.

Таблица 2 содержит графу суммарного количества нормированных катионов и H₂O, хотя и с условными коэффициентами. Принято, что основной объемный вклад дают молекулы H₂O.

Координирующие их крупные катионы K^+ и Ba^{2+} увеличивают долю эффективно контролируемого пространства (с коэффициентом $\approx 1,1$). "Расталкивающий" эффект среднеразмерных катионов Na^+ и Ca^{2+} оценен в 0,5, а мелких Li^+ и Mg^{2+} как нулевой. Рис. 2 отражает попытку использования этих величин для сопоставления с V_{fr} и V_N . Первое распределение (а) показывает в общем ожидаемую корреляцию — чем больше количество водно-катионных ассоциатов, тем больше V_{fr} . На другом графике (б) выявляются различия в поведении составов $Na \cdot H_2O$, $Ca \cdot H_2O$ и $K \cdot H_2O$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 07-05-00742).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baerlocher Ch., Meier W.M., Olson D.H.* Atlas of zeolite framework types. 5th ed. — L.: Elsevier, 2001.
2. *Database of Zeolite Structures.* <http://www.iza-structure.org/databases>.
3. *McCusker L.B.* // *Rev. Mineral. Geochem.* — 2005. — **57**. — P. 1.
4. *Бокий Г.Б.* Систематика природных силикатов. // *Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия.* — М.: ВИНТИ, 1997, т. **31**.
5. *Armbruster T., Gunter M.E.* // *Rev. Miner. Geochem.* — 2001. — **45**. — P. 1.
6. WWW-МИНКРИСТ (2009). Кристаллографическая и кристаллохимическая База данных для минералов и их структурных аналогов. <http://database.iem.ac.ru/mincryst>
7. *Olson D.H., Kokotailo G.T., Charnell J.F.* // *J. Colloid Interface Sc.* — 1968. — **28**. — P. 305.
8. *Athena Mineralogy Database.* <http://un2sg4.unige.ch/athena/mineral/mineral.html>.
9. *Годовиков А.А.* Минералогия. — М.: Недра, 1983.
10. *Coombs D.S. et al.* // *Canad. Mineral.* — 1997. — **35**. — P. 1571.
11. *MinMax* — Mineral Information System. <http://www.minmax.net/index.php>.
12. *Поваренных А.С.* Кристаллохимическая классификация минеральных видов. — Киев: Наукова думка, 1966.
13. *Bennett J.M., Smith J.V.* // *Mat. Res. Bull.* — 1968. — **3**. — P. 933.
14. *Mineralogy Database by D. Barthelmy* (2000—2005). <http://webmineral.com/index.shtml>.
15. *Bergerhoff G., Baur W.H., Nowacki W.* // *N. Jb. Mineral., Mh.* — 1958. — S. 193.
16. *Maxwell I.E., de Boer J.J.* // *J. Phys. Chem.* — 1975. — **79**. — P. 1874.
17. *Bakakin V.V., Balko V.P., Seryotkin Yu.V.* // *Zeolite'97, 5th International Conf., Ischia, Naples, Italy. 1997. Abstracts.* — P. 47.
18. *Пеков И.В., Турчкова А.Г., Ловская Е.В., Чуканов Н.В.* Цеолиты щелочных массивов. — М.: Ассоциация "Экост", 2004.
19. *Балко В.П., Бакакин В.В.* // Матер. IV Междунар. минералогич. семинара "Теория, история, философия и практика минералогии". — Сыктывкар, 17—20 мая 2006 г. — С. 17.