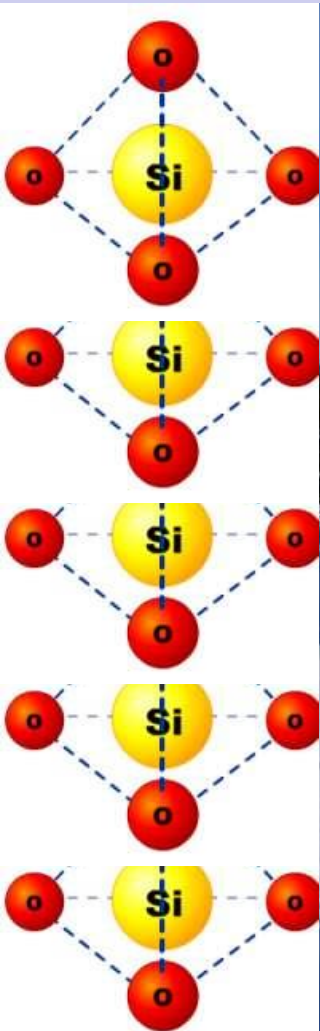
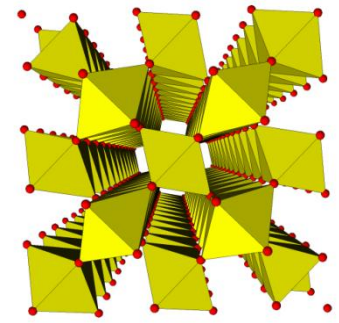


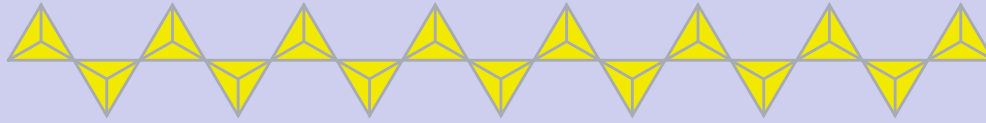
Лекция 10

Силикаты с **бесконечными** кремнекислородными мотивами

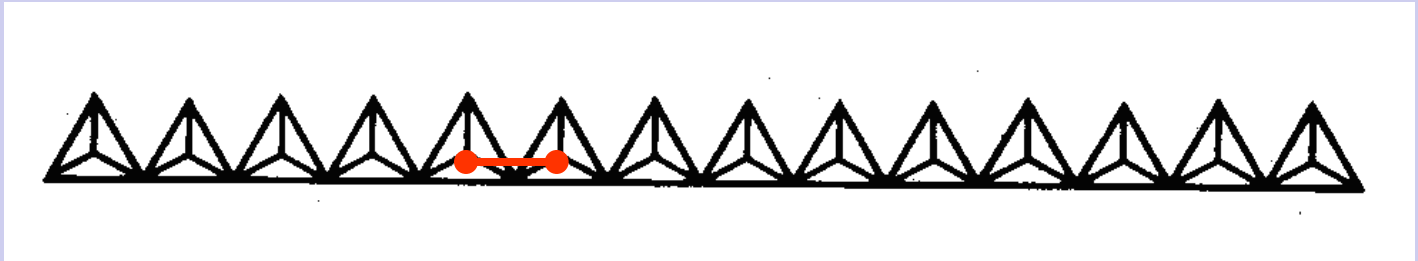




Цепочечные силикаты

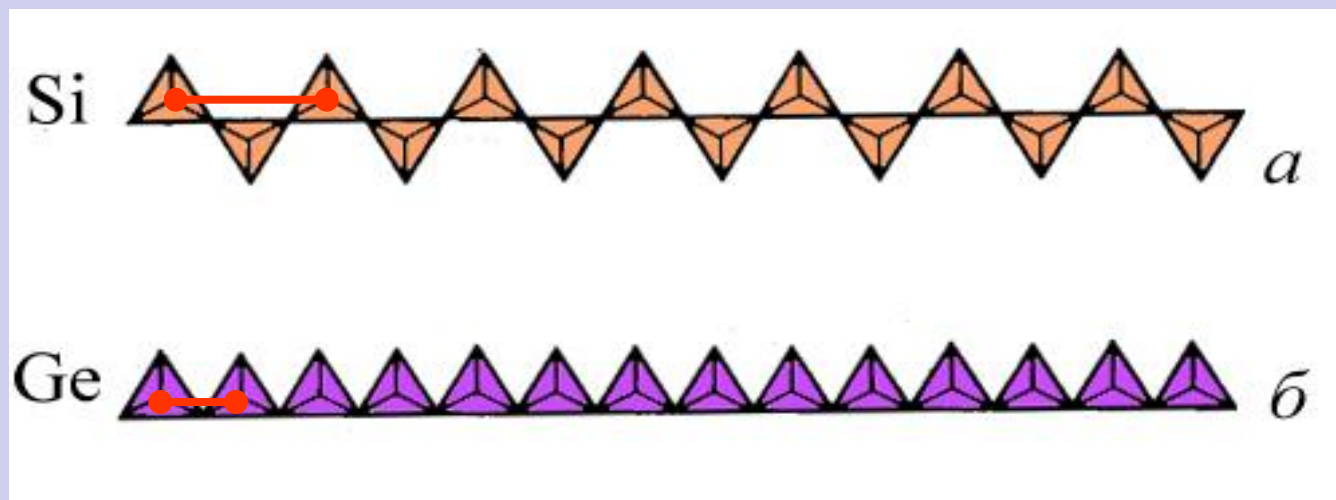


Si-O-цепочки с формулой $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$ (один знак бесконечности - ∞ указывает на протяженность Si-O-постройки в одном направлении) встречаются в структурах важной группы минералов – *пироксенов*.



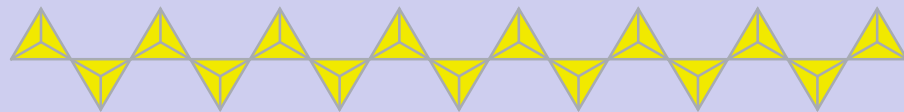
Геометрически более простой является цепочка $[\text{SiO}_3]_\infty$. Однако она реализуется лишь в германатах, где межатомные расстояния Ge – Ge оказываются достаточно большими, и поэтому не столь велики силы отталкивания высокозарядных ионов.

Цепочечные силикаты

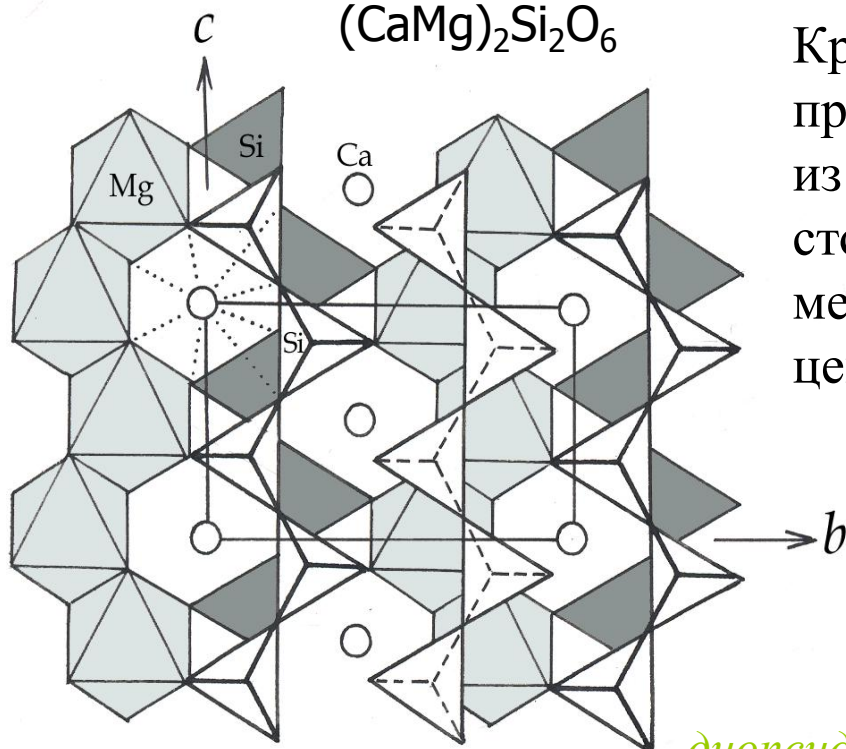
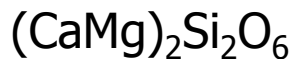


! Для расчета формулы кремнекислородного радикала, характеризующего цепочку необходимо выделить в ней трансляционно повторяющееся звено и подсчитать количество атомов Si и O, приходящихся на эту независимую часть цепочки

Цепочечные силикаты



Диопсид

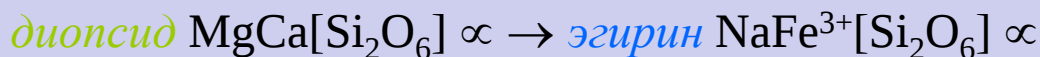


Кристаллическая структура диопсида, представлена зигзагообразными цепочками из Mg-октаэдров, инкрустированными с двух сторон Ca-полиэдрами и объединенными между собой параллельными им $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ -цепочками

Изовалентный изоморфизм:



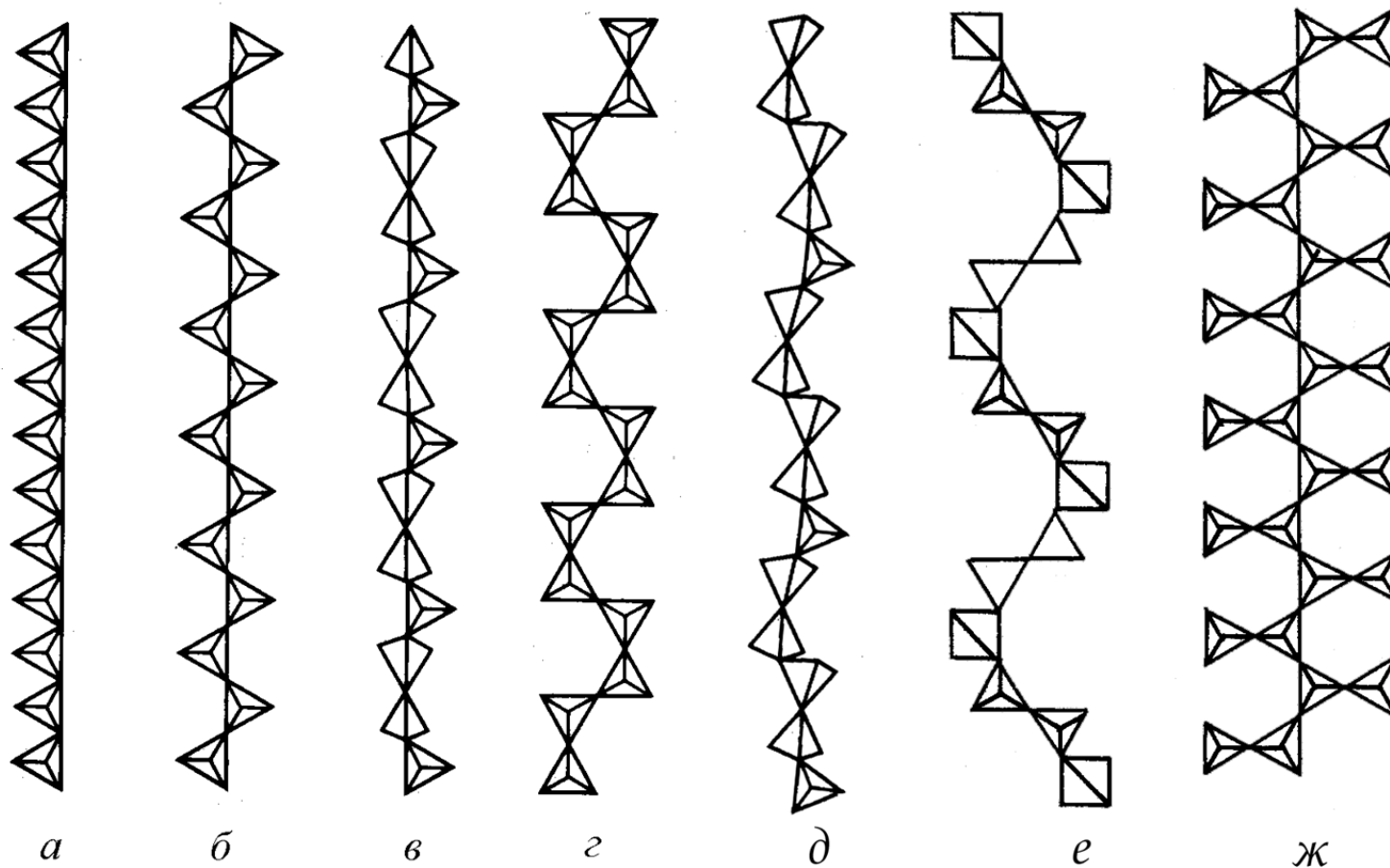
Гетеровалентный изоморфизм:



Пироксеноиды



Цепочечные силикаты



Различные типы кремнекислородных тетраэдрических цепочек:

а – метагерманатная $[\text{GeO}_3]_\infty$;

б – пироксеновая $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$,

в – волластонитовая (пироксеноидная) $[\text{Si}_3\text{O}_9]_\infty$, г – батиситовая $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_\infty$;

д – родонитовая $[\text{Si}_5\text{O}_{15}]_\infty$, е – стакситовая $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]_\infty$, ж – астрофиллитовая $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_\infty$

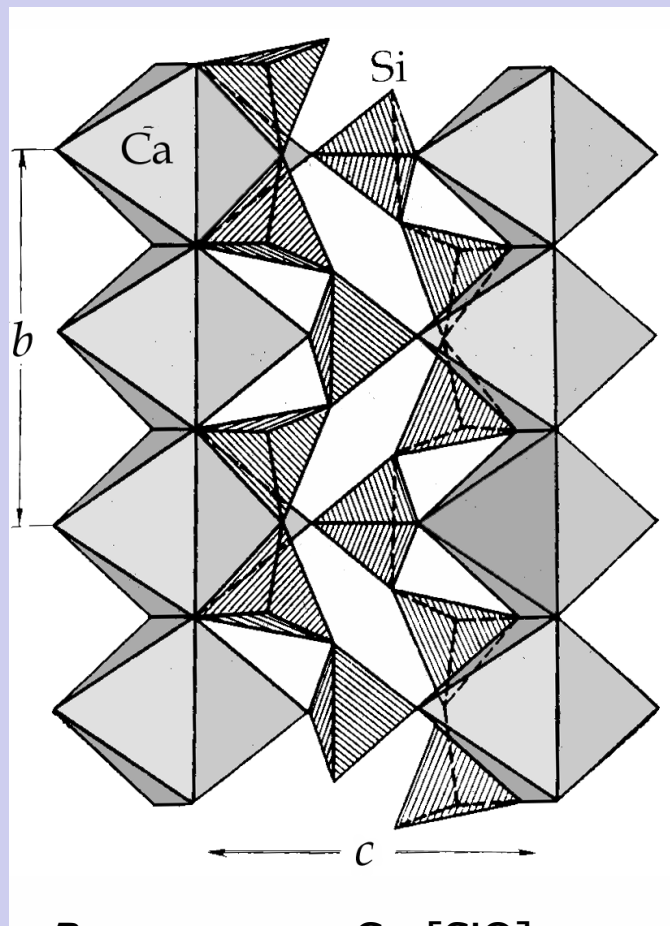


Пироксеноиды



У *пироксеноидов*, как у пироксенов сохраняется отношение $\text{Si} : \text{O} = 1 : 3$. Однако кремнекислородный радикал – цепочка является другой (период цепочки не 2 тетраэдра)

Цепочечные силикаты



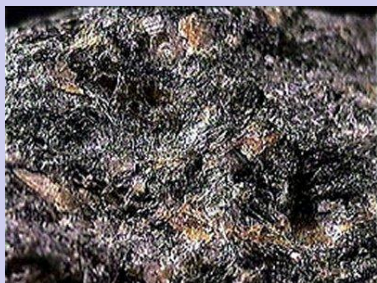
Волластонит $\text{Ca}_3[\text{SiO}_3]_\infty$



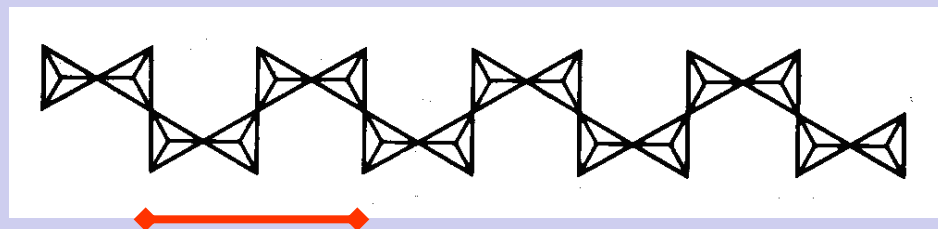
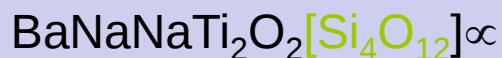
Волластонит относится к группе **пироксеноидов**, у которых как у пироксенов сохраняется отношение $\text{Si} : \text{O} = 1 : 3$. Однако кремнекислородный радикал – цепочка $[\text{Si}_3\text{O}_9]_\infty^{6-}$ – является компромиссным, состоящим из трех Si-O-тетраэдров.

Основу структуры волластонита составляют трехрядные ленты из крупных Ca-октаэдров, ребра которых ($\sim 3,7\text{\AA}$) не соизмеримы с таковыми $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров. В результате этого каждая пара соседних Si-O-тетраэдров замыкается на ребро Ca-октаэдра, формируя при этом пироксеноидную цепочку, где две соседние диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ связаны одним тетраэдром.

Цепочечные силикаты



Батисит

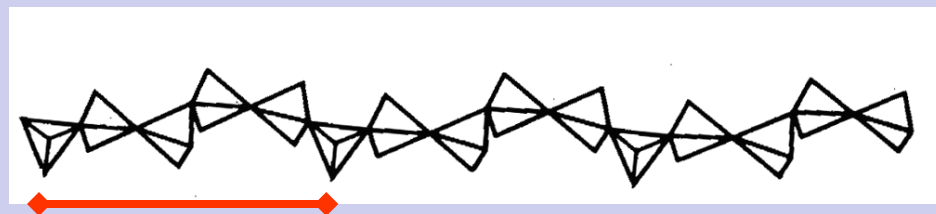
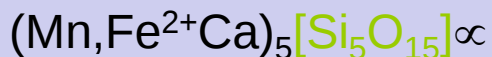


В структурах, где основой являются постройки из полиэдров крупных катионов, строительной Si-O - единицей становится уже диортогруппа $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, на основе которой образуются цепочки более сложной конфигурации. Например, цепочки $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ в *батисите*.

Цепочечные силикаты



Родонит



Расшифровка большого количества структур силикатов существенно расширила инвентарь цепочечных кремнекислородных мотивов. Так, известны цепочки с периодом повторяемости в 5, 6, 7, 9 и т.д. до 24 тетраэдров (например, в родоните $(\text{Mn}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ca})_5[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$ присутствует пятичленная цепочка

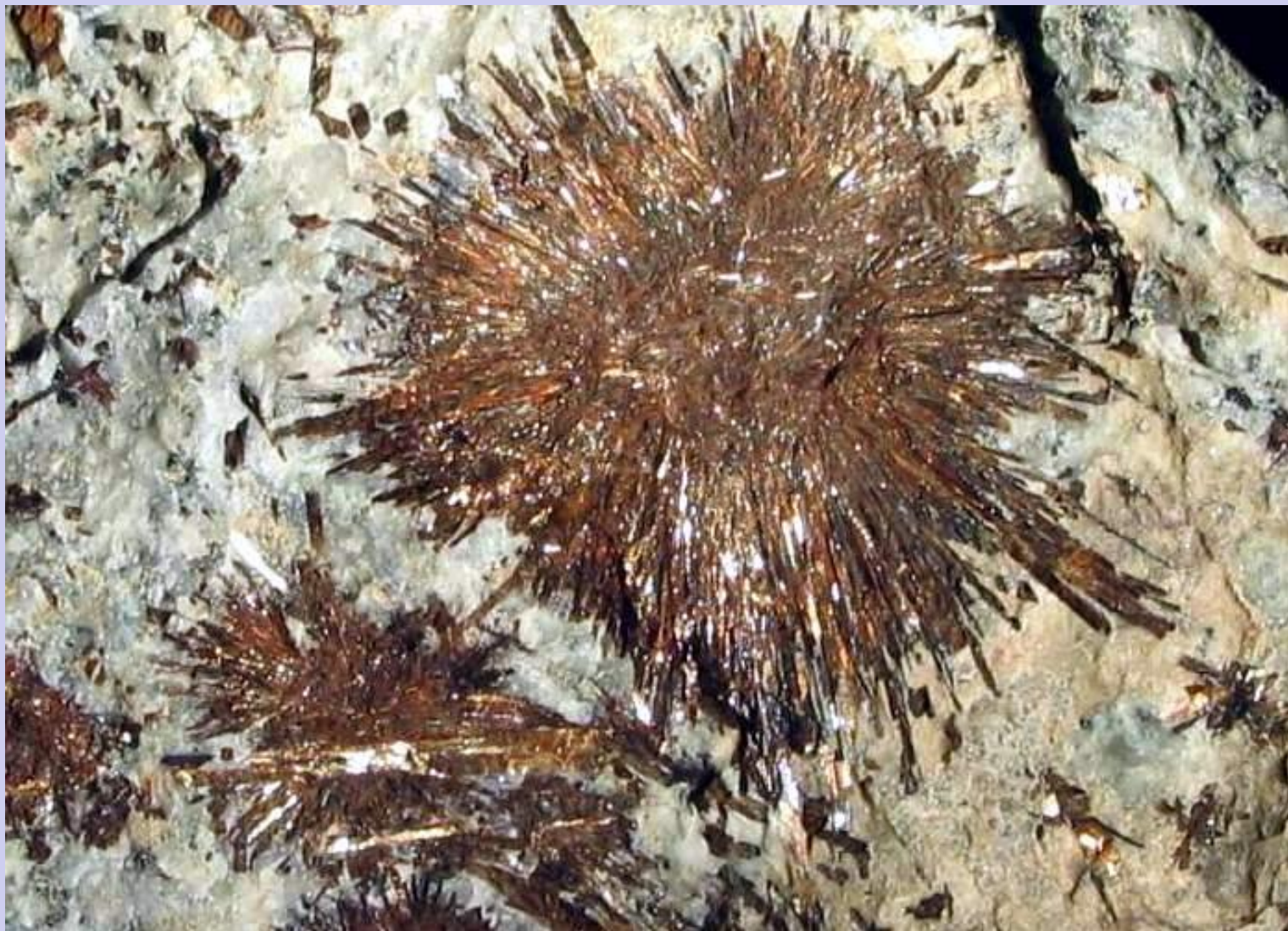


Родонит — поделочный камень. У уральских ремесленников он находится на втором месте по популярности после малахита. В старину на Урале кусочки этого самоцвета находили в гнездах орлов — «орляк». На Руси он также был известен как рубиновый шпат.



Минерал используется в основном для изготовления небольших скульптур, шкатулок, ваз. Большое количество уникальных изделий русских ремесленников хранится в Эрмитаже. Колонны на станции Маяковская в московском метрополитене также отделаны родонитовыми плитами.

Еще одна силикатная цепочечная красота называется
астрофиллит





*Земля под полярной звездой... щедра и прекрасна,
особенно в полярный день*



Астрофиллитовая группа минералов



$A = \text{K, Rb, Cs, Na, H}_3\text{O}^+, \text{H}_2\text{O, Vac}$

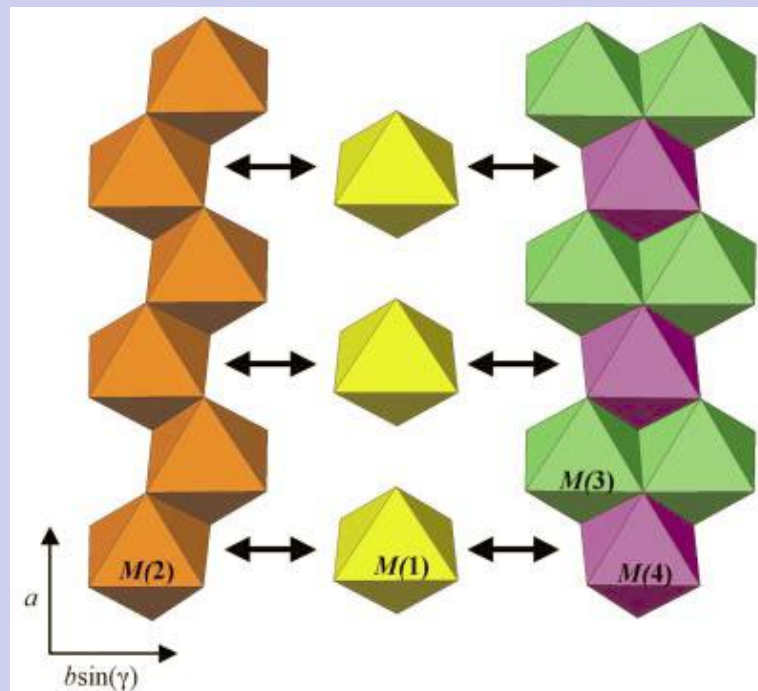
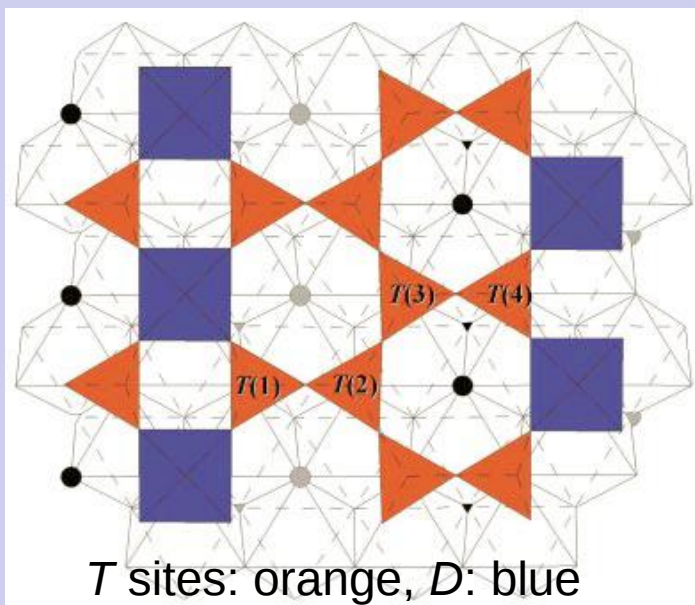
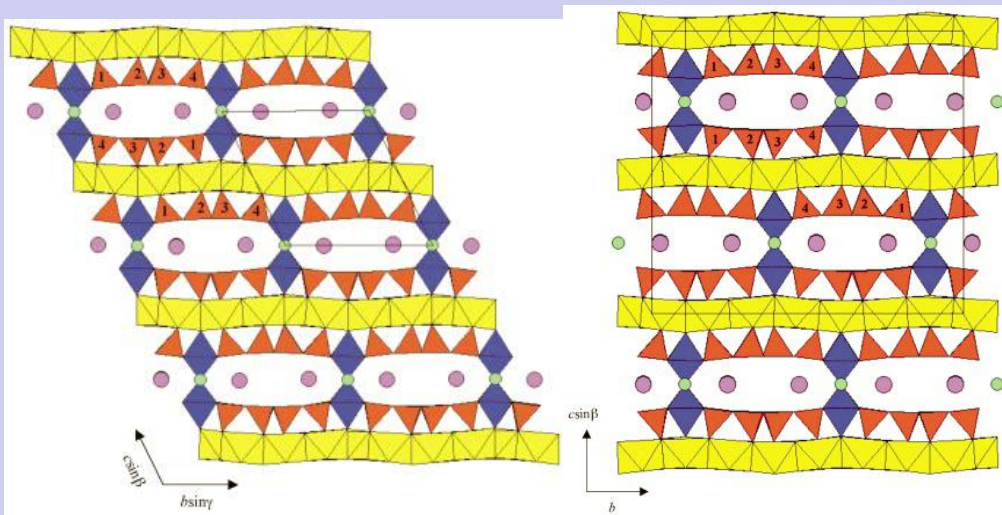
$B = \text{Na, Ca;}$

$\textcolor{red}{C} = [6] \text{Mn, Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Na, Mg, Zn;}$

$\textcolor{red}{D} = [6] \text{Ti, Nb, Zr;}$

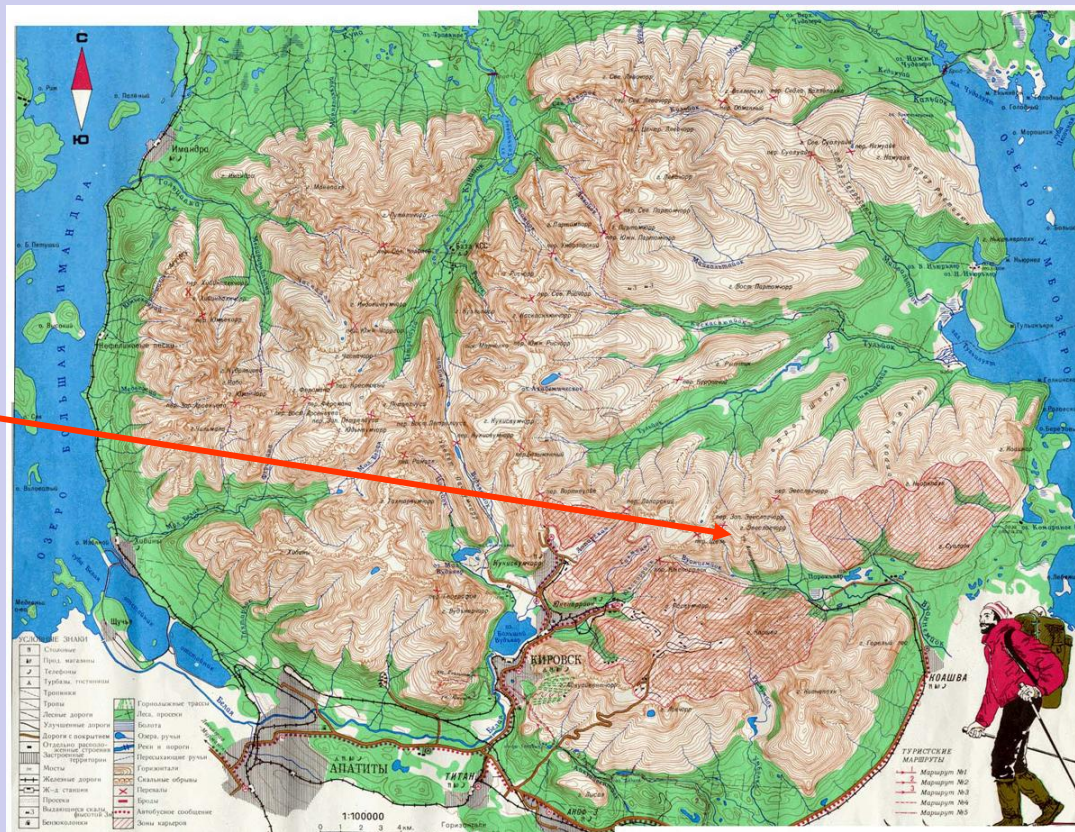
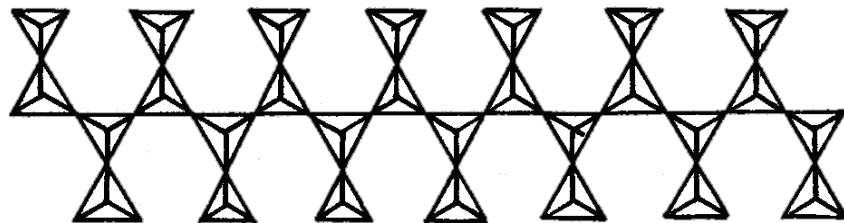
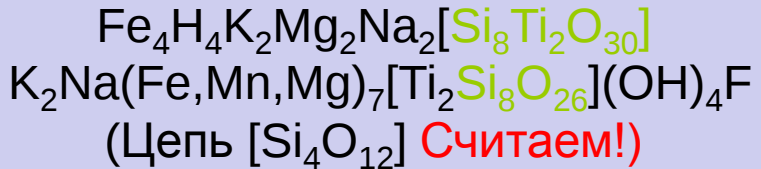
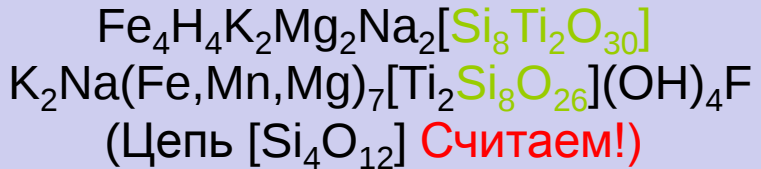
$\textcolor{blue}{T} = \text{Si, Al}$

$X = \text{F, OH, O, Vac.}$

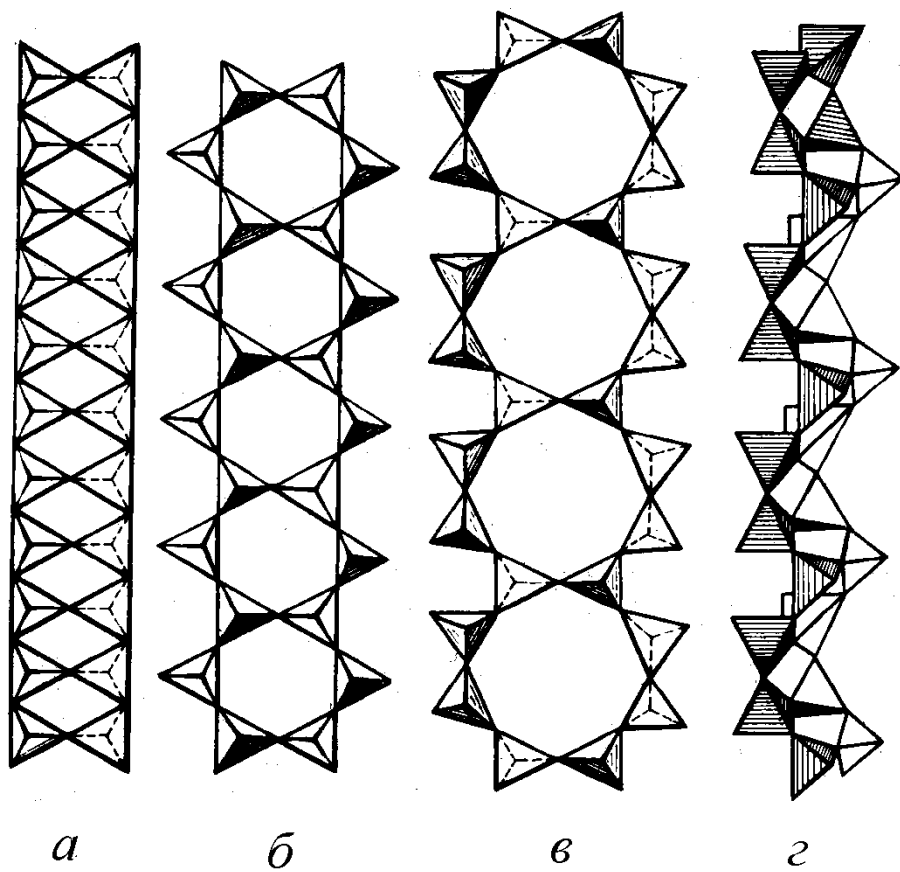
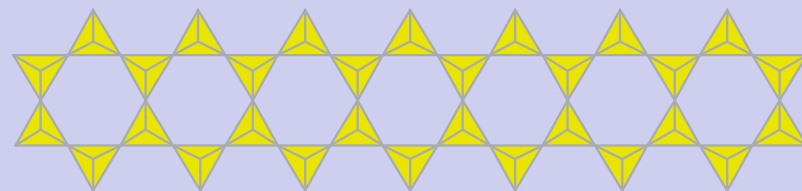


Цепочечные силикаты

Астрофиллит

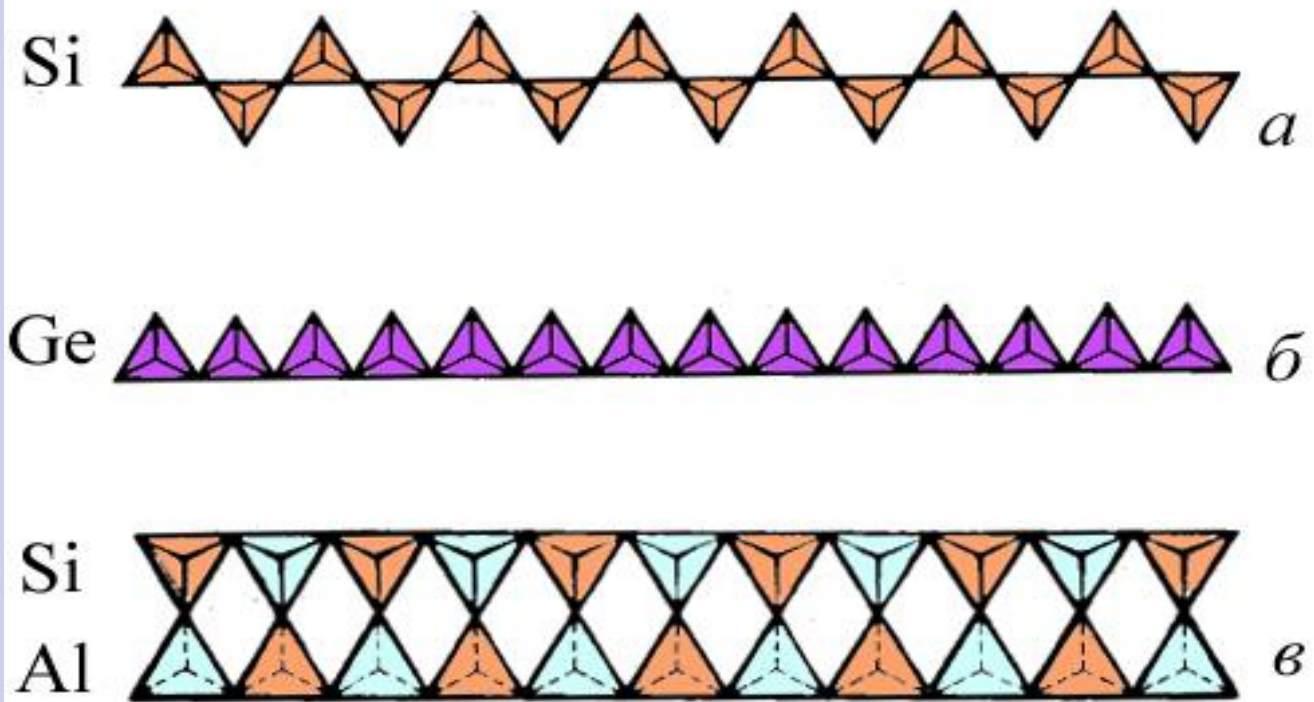


Конденсацией Si-O-цепочек
можно получить
Ленточные Si-O-мотивы
Ленточные силикаты



Различные типы
кремнекислородных лент:

- a* – силлиманитовая $[\text{Si}_2\text{O}_5]_\infty$;
б – амфиболовая $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$;
в – ксонотлитовая $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_\infty$;
г – эпидидимитовая $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]_\infty$



Цепи и ленты с различным взаимным расположением тетраэдров:

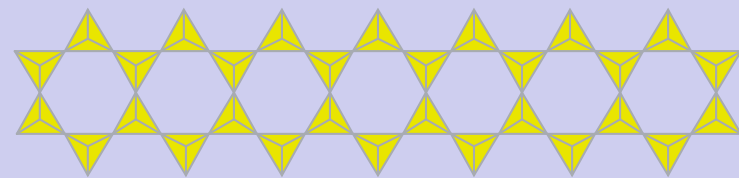
a – пироксеновая цепь $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$;

б – метагерманатная цепь $[\text{GeO}_3]_\infty$,

в – силлиманитовая лента $[\text{AlSiO}_5]_\infty$.

Электростатически невыгодная конфигурация, при которой два Si^{4+}O_4 тетраэдра являются *ближайшими соседями*, в такой ленте не реализуется, что и повышает энергетическую стабильность этой кристаллической постройки.

Наиболее широко распространены в этой группе силикатов амфиболовые ленты $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$, которые можно получить сочлениением двух пироксеновых цепочек, связанных между собой зеркальной плоскостью



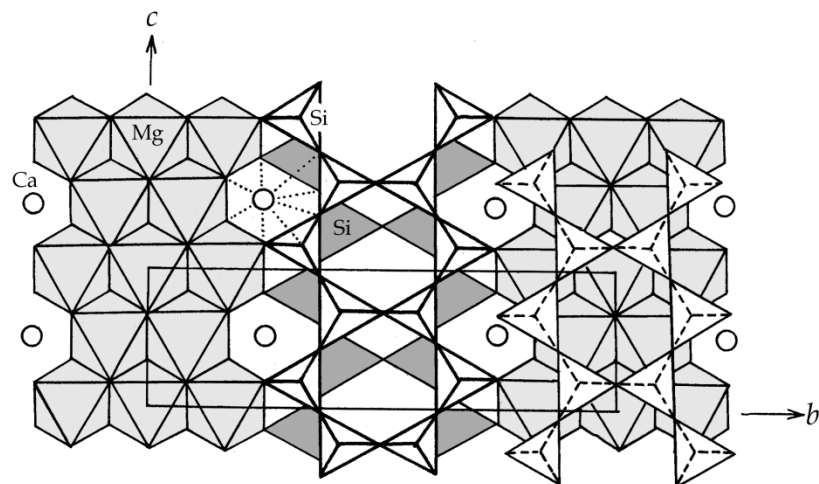
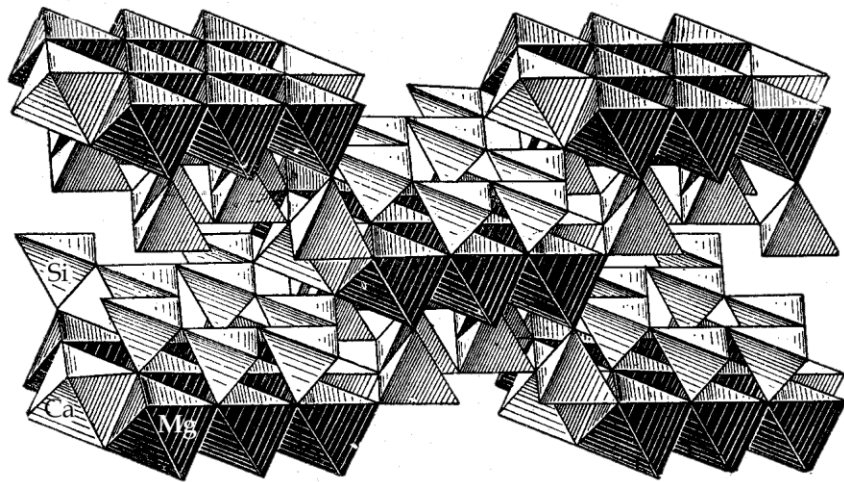
Амфиболы

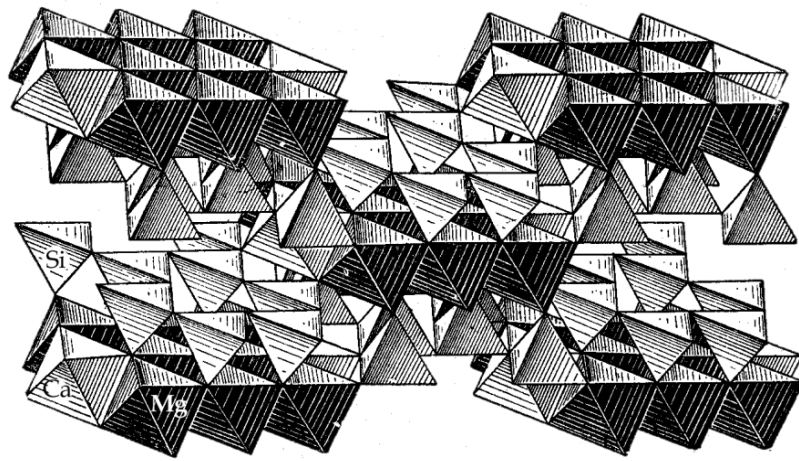


Тремолит



Основу структуры тремолита составляют трехэтажные вытянутые вдоль оси с элементарной ячейки минерала блоки, центральная часть которых представлена Mg-октаэдрической (O) лентой, с двух сторон зажатой амфиболовыми тетраэдрическими (Т) лентами

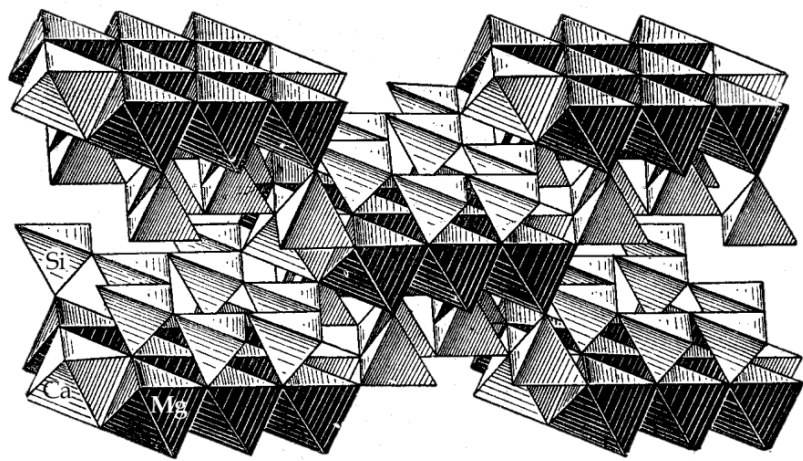




Октаэдрическая лента зажата тетраэдрической таким образом, что «активные» ионы кислорода Si-O-тетраэдров, направленные навстречу друг другу, совместно с (ОН)-группами составляют координационное окружение катионов Mg^{2+} .

Са-октаэдры, инкрустируя с двух сторон Mg-ленты, участвуют в цементации отдельных Т-О-Т-пакетов в единую кристаллическую постройку

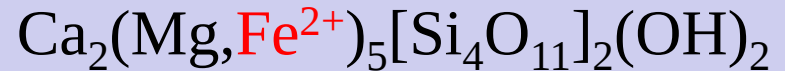
Торцы трехэтажных блоков — лент расположены в структуре в шахматном порядке таким образом, что образуются достаточно большие пустоты — каналы, способные принимать ионы-компенсаторы. Это объясняет проявление в амфиболах не только изовалентного, но и гетеровалентного изоморфизма.



тремолит



актинолит



Относительно сложным и переменным из-за изоморфных замещений составом обладает **роговая обманка**



- алюмосиликат алюминия!

в структуре которой

Ca^{2+} может быть частично замещен на Na^{+}

Mg^{2+} на Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+}

Si^{4+} на Al^{3+} (сопровождается появлением в вакантных позициях иона-компенсатора Na^{+} , либо заменой Mg^{2+} на Al^{3+} или Fe^{3+})

OH^{-} на F^{-} или O^{2-}

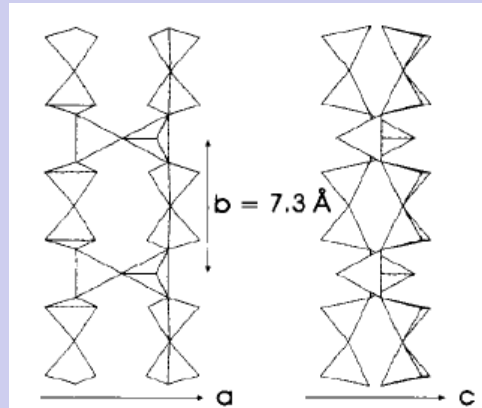


К настоящему времени в кристаллических структурах силикатов обнаружено большое количество самых разнообразных по геометрии кремне-кислородных лент

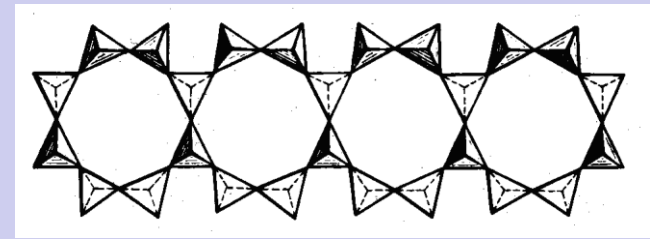
ксонотлитовая $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$



Ксонотлит
 $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$



Всего то 10
разных
кислородов !!



17.032 7.363 14.023

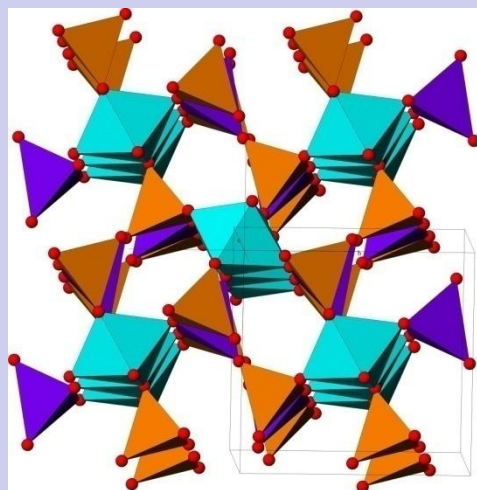
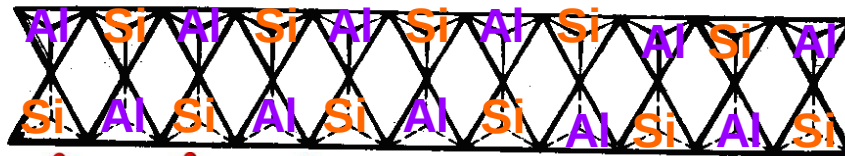
90 90.36 90

A2/a

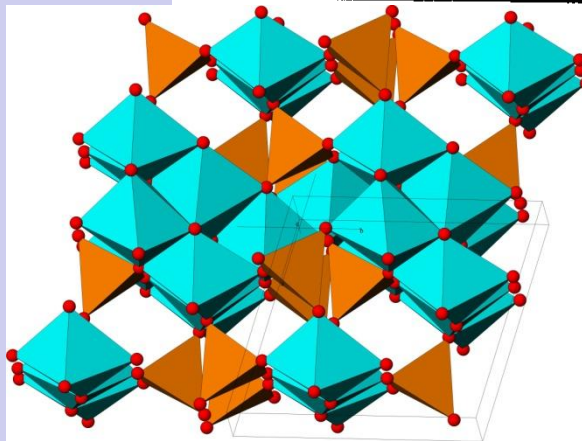
Ca1	.2730	.8755	.7523
Ca2	.0668	.1311	.6684
Ca3	.0693	.6191	.6707
Si1	.1059	.1641	.3841
Si2	.1059	.5860	.3843
Si3	.1591	.8752	.528
O1	.25	.375	0
O2	.1095	.3756	.4211
O3	.1756	.6301	.3096
O4	.1717	.1201	.3087
O5	.1149	.0542	.4860
O6	.1147	.6965	.4858
O7	.0212	.6276	.3326
O8	.0215	.1223	.3370
O9	.1494	.8759	.6390
O10	.1489	.3737	.6347



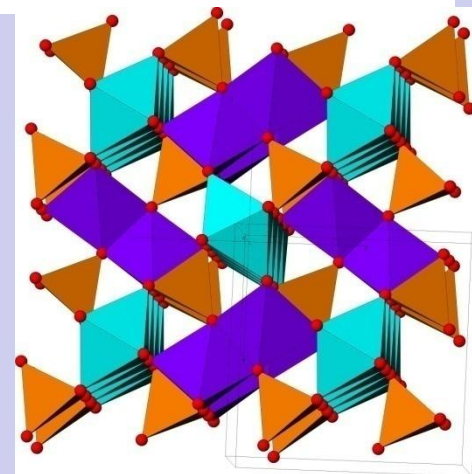
Силлиманитовая лента $[\text{AlSiO}_5]$



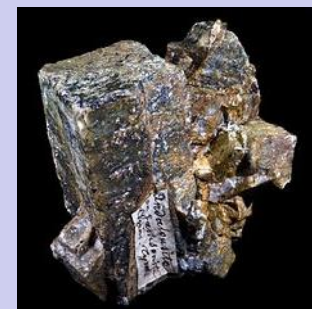
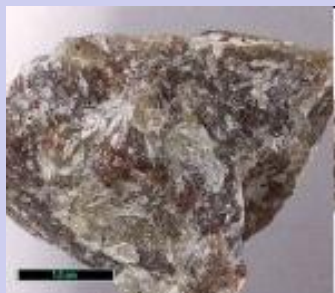
В силлиманите упорядочено
в шахматном порядке
располагаются тетраэдры Si и Al
 $\text{Al}[\text{AlSiO}_5]$



Дистен $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$ – анизотропия
твёрдости поперечная — 7,
вдоль кристалла — 4,4



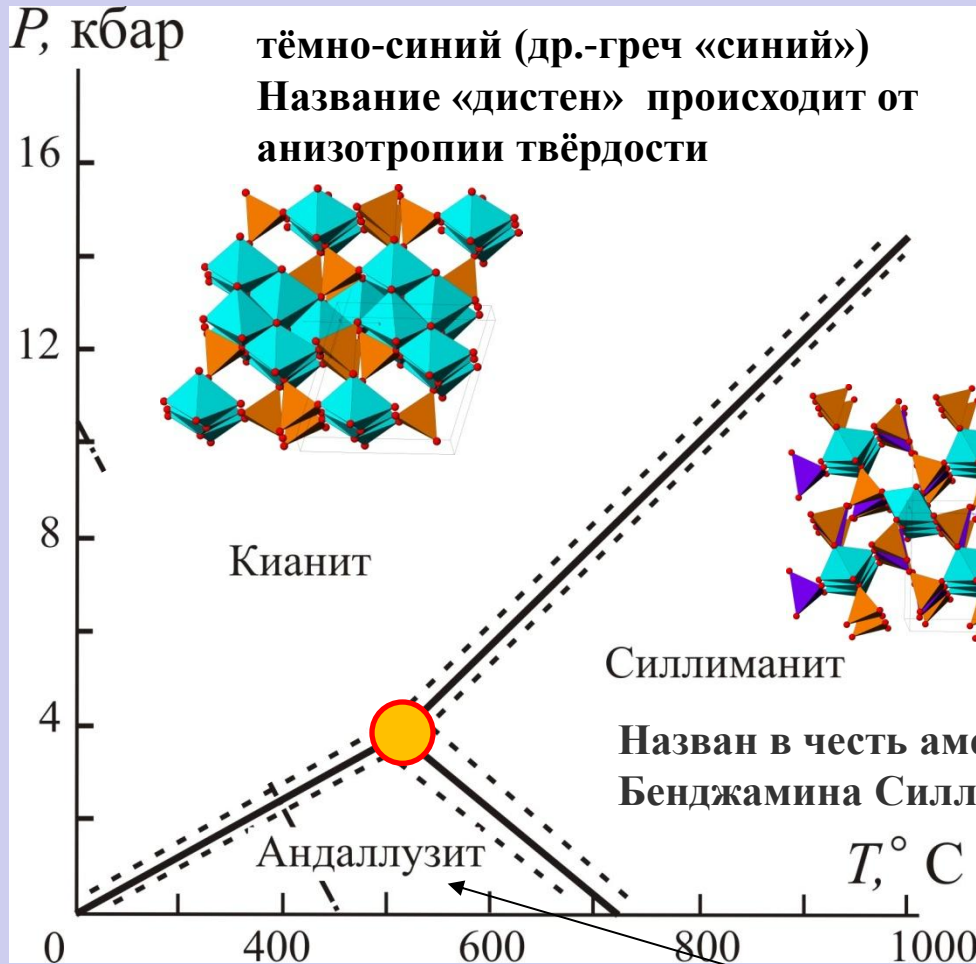
Андалузит $\text{AlAl}[\text{SiO}_4]\text{O}$ – анизотропия
твёрдости поперечная — 7,
вдоль кристалла — 4,4



Кристаллические структуры полиморфных модификаций Al_2SiO_5 :

а) силлиманит; б) кианит (дистен); в) андалузит. Оранжевым цветом выделены SiO_4 тетраэдры, голубым – AlO_6 октаэдры. Фиолетовым цветом показаны AlO_4 тетраэдры в структуре силлиманита и AlO_5 пятивершинники в структуре андалузита.

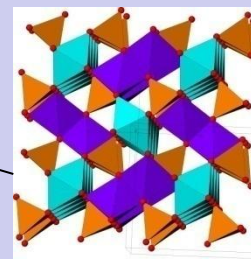
Силлиманит – Андалузит - Кианитовое равновесие (фазовая диаграмма Al_2SiO_5)



Основы физической геохимии

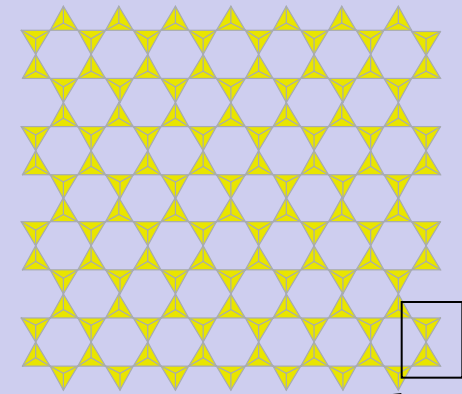


Впервые был найден в Андалузии (Испания),
из-за чего и получил своё название



Давайте
подумаем
уже сейчас
почему так?

Слоистые силикаты ∞∞

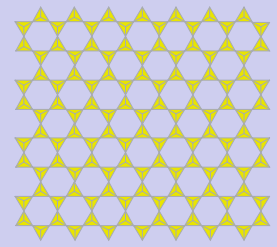


Конденсация Si-O-лент приводит к возникновению бесконечных в двух направлениях тетраэдрических слоев, реализованных в обширной группе слоистых силикатов и алюмосиликатов — главных породообразующих минералов, составляющих около 11% объема Земной коры.

В Si-O-слое три из 4-х ионов кислорода каждого $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдра связаны с соседними тетраэдрами, что обуславливает соотношение $\text{Si}:\text{O} = 1:2,5$.

Наиболее распространенными являются слои из 6-членных Si-O-колец с формулой $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{\infty 2-}$.

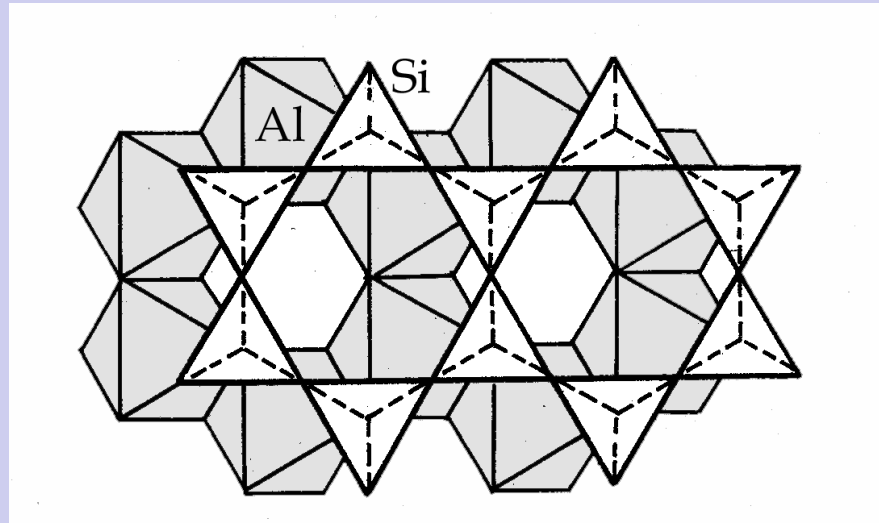
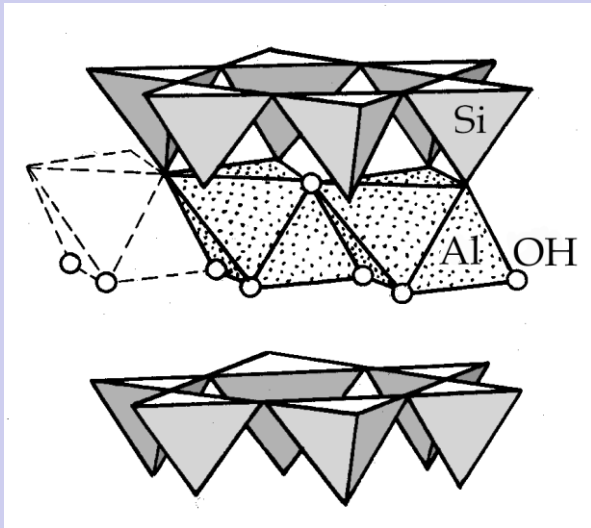
Слоистые силикаты ∞ ∞



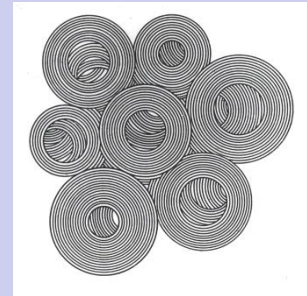
Антигорит и хризотил $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ - триоктаэдрические слоистые силикаты

Каолинит $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ – диоктаэдрические слоистые силикаты

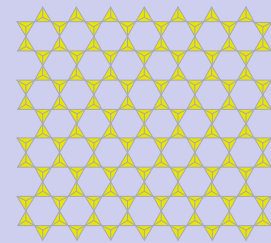
Триоктаэдрические и диоктаэдрические выделяются по характеру заполнения октаэдрических слоев (заполнены все октаэдры – 3Mg; заполнено 2/3 – 2Al)



Структура каолинита

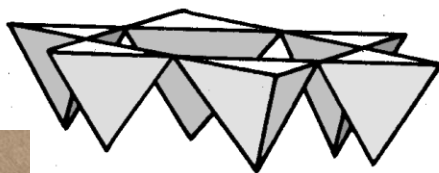
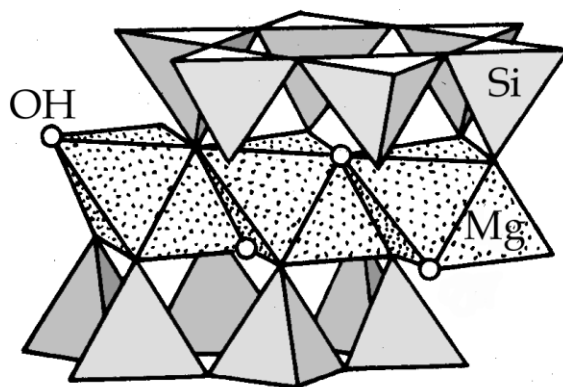


Слоистые силикаты ∞∞

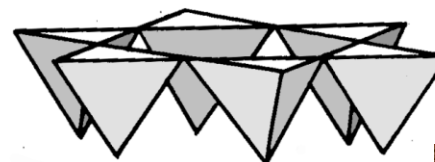
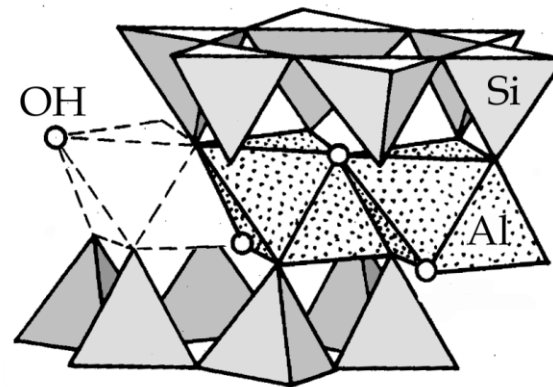


Тальк $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2(\text{OH})_2$ и

пирофиллит $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_2(\text{OH})_2$

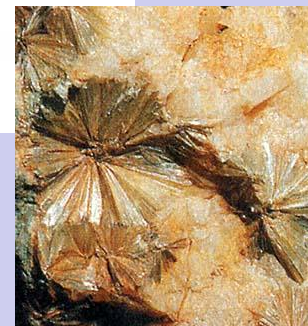


а

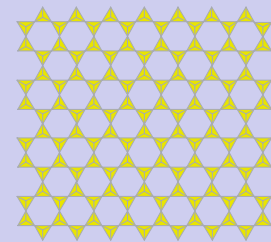


б

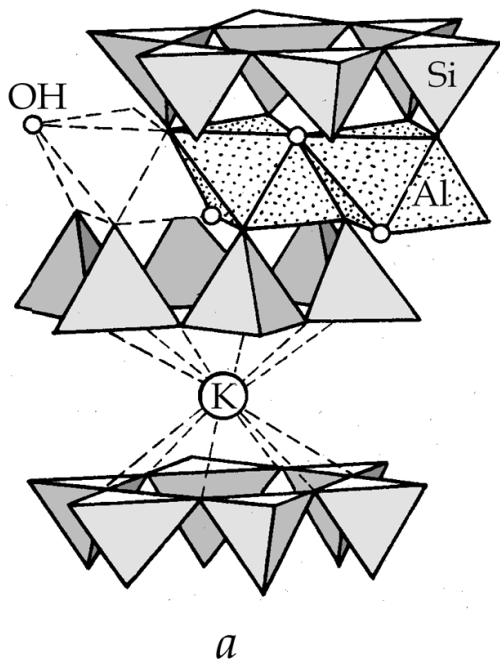
Структура талька (а) и пирофиллита (б)



Слоистые силикаты ∞ ∞



Мусковит $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH},\text{F})_2$ и **флогопит (биотит)** $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{F},\text{OH})_2$



Структура мусковита



МУСКОВИТ



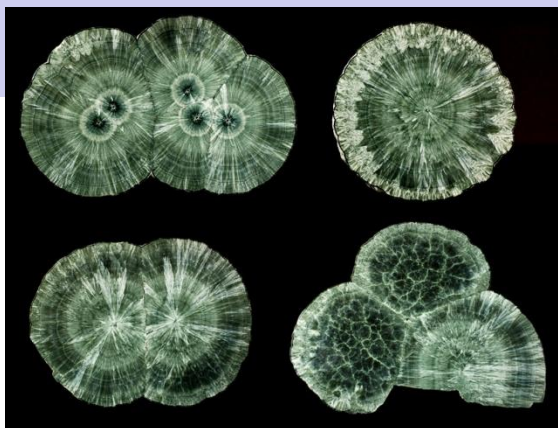
флогопит



Биотит (Mg→Fe)

Слоистые силикаты ∞∞

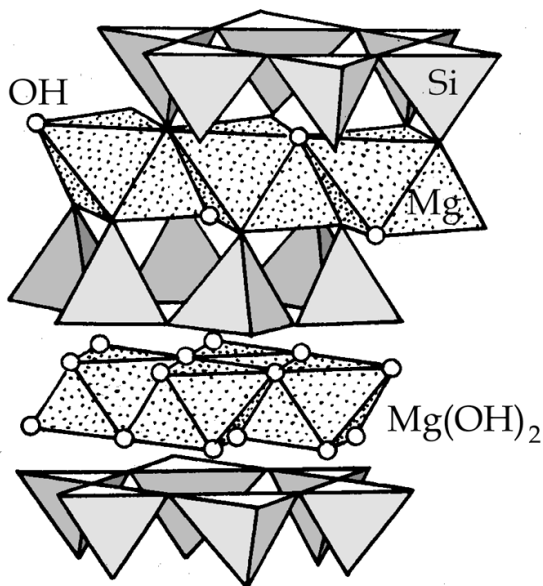
Хлориты



Клинохлор

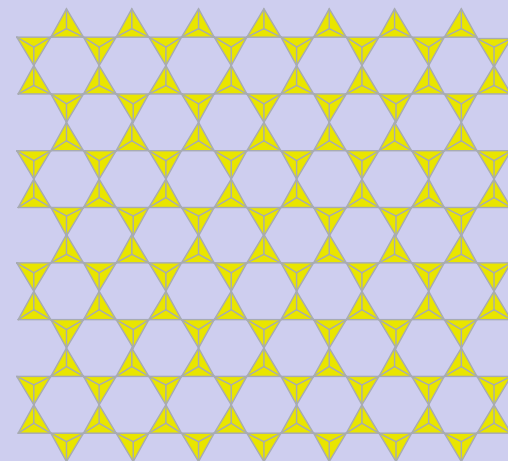


Пеннин



б

Структура хлоритов



Амезит

Слоистые силикаты ∞∞

Кулинарная систематика

Меню кафе слоистых силикатов

Легенда:

Черный хлеб – триоктаэдрический слой из заполненных MgO_6 – октаэдров

Белый хлеб – диоктаэдрический слой с заполнением $2/3 \text{AlO}_6$ – октаэдров

Масло сливочное - слой кремнекислородных тетраэдров

Масло сливочно-шоколадное (либо селедочное) - алюмосиликатный слой тетраэдров

Куриная котлета - ионы K^+ в межпакетном пространстве

Рыбная котлета – бруситовые слои в межпакетном пространстве



На основе белого хлеба	На основе черного хлеба
Бутерброд с маслом, намазанным на белый хлеб с одной стороны	Бутерброд с маслом, намазанным на черный хлеб с одной стороны
Сендвич с маслом, намазанным на белый хлеб с двух сторон	Сендвич с маслом, намазанным на черный хлеб с двух сторон
Сендвич со сливочно-селедочным маслом, намазанным на белый хлеб с двух сторон с куриной котлетой	Сендвич со сливочно-селедочным маслом, намазанным на черный хлеб с двух сторон с куриной котлетой

Сэндвич со сливочно-селедочным маслом, намазанным на серый хлеб с двух сторон с рыбной котлетой – это кто?

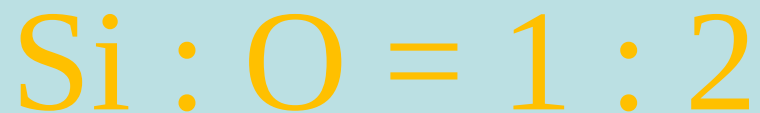
Домашнее задание (к зачету 0-10 баллов):

зафиксировав собственную легенду
изготовить меню кафе «Слоистых силикатов»
A4 формат, 2 листа (разворот).





Каркасные силикаты



(Хм.. Формула получается
электронейтральная. Т.е.
можно просто SiO_2 !!!

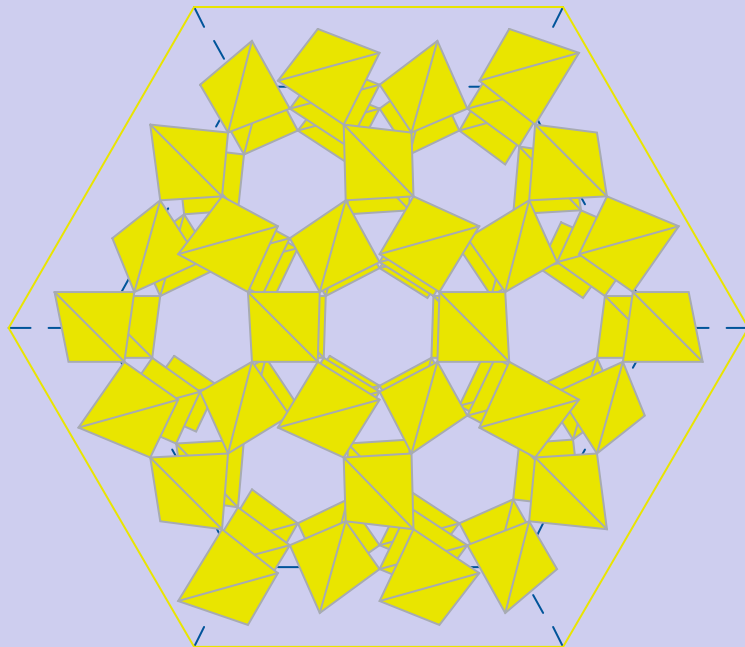


Примеры структур силикатов с бесконечными кремнекислородными мотивами

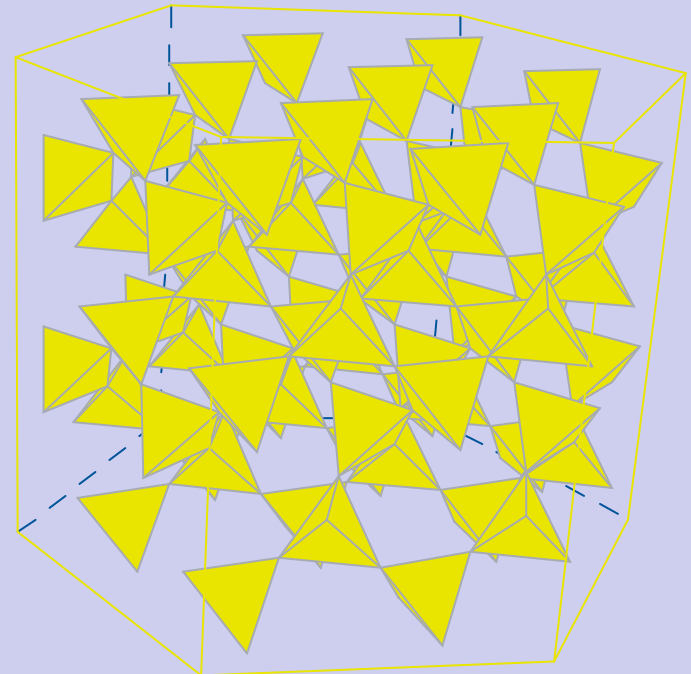
Каркасные силикаты

Полиморфные модификации кремнезема SiO_2

	Кварц -	тридимит -	кристобалит
Температура кристаллизации	870 С	1470 С	



Структура
кварца

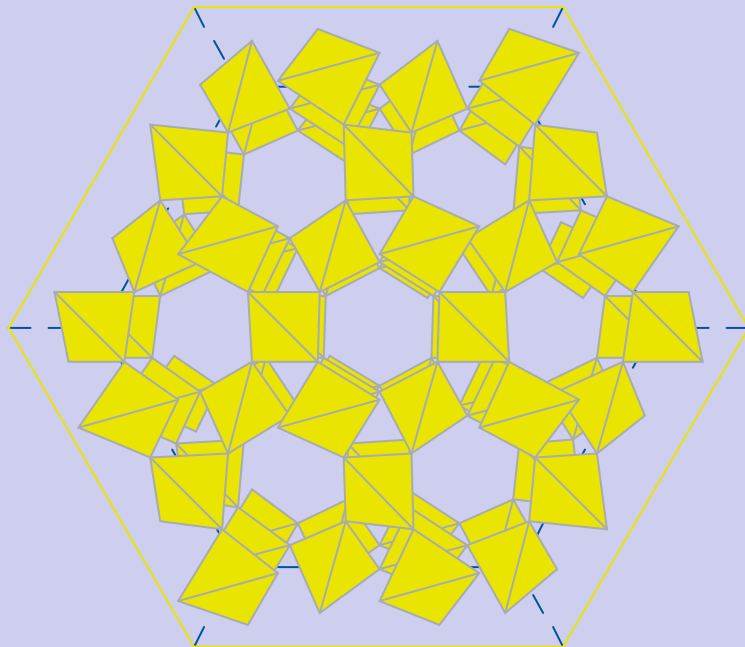


Примеры структур силикатов с бесконечными кремнекислородными мотивами

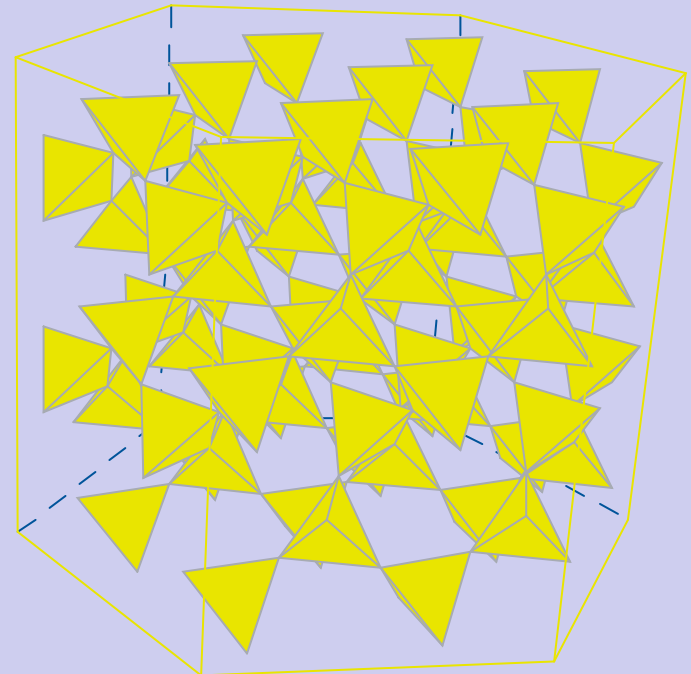
Каркасные силикаты

Полиморфные модификации кремнезема SiO_2

Кварц — коэсит — стишовит _
Рост давления --→>>>20 кБар (60 км) 75 кбар (230 км)

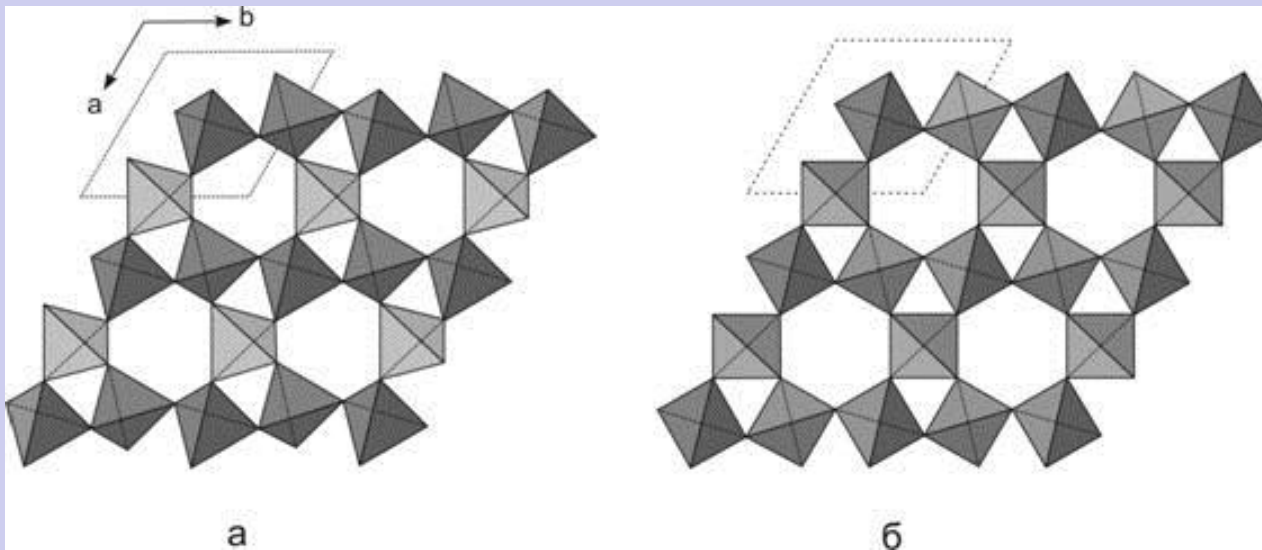


Структура
кварца



Кварц

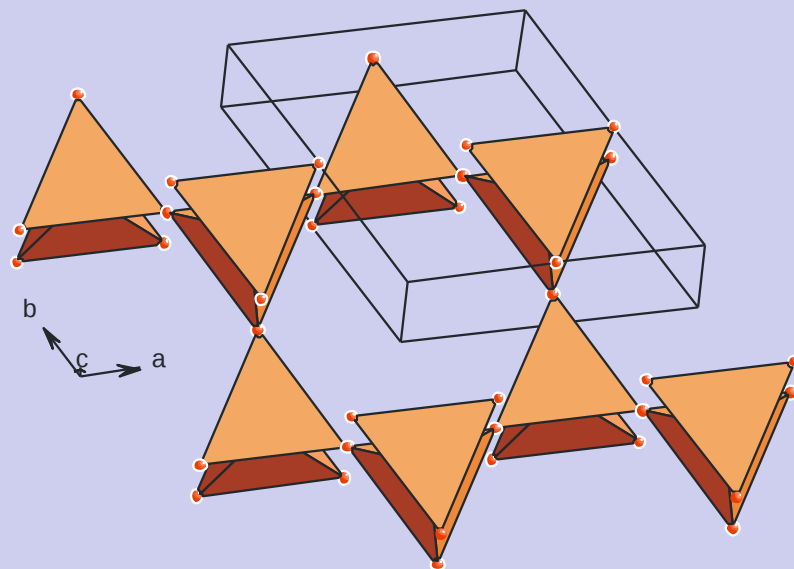
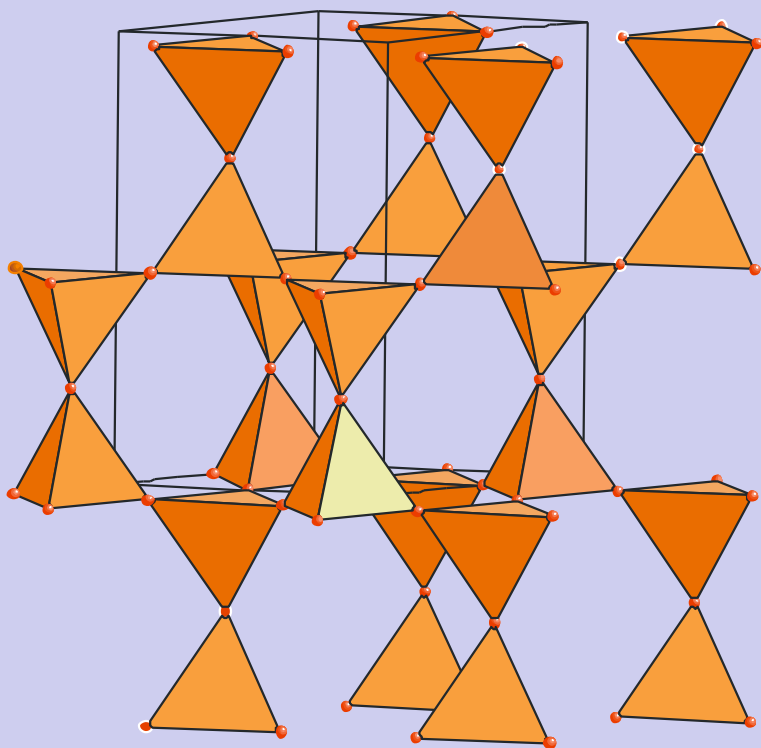
В природе встречены две модификации кварца: низкотемпературный α -кварц, который при $T \approx 573^\circ\text{C}$ переходит в высокотемпературную модификацию - β -кварц, отличающуюся от низкотемпературной более высокой симметрией: точечная группа симметрии α -кварца – **32**, β -кварца – **622**



Кристаллические структуры обеих модификаций кварца различаются лишь незначительным изменением ориентации $[\text{SiO}_4]$ тетраэдров каркаса. Поэтому полиморфный переход осуществляется достаточно легко, т.е. без разрыва связей (так называемый **деформационный** переход). α - и β -модификации кварца могут быть использованы в качестве геотермометров, фиксирующих температуру перехода между ними - 573°C

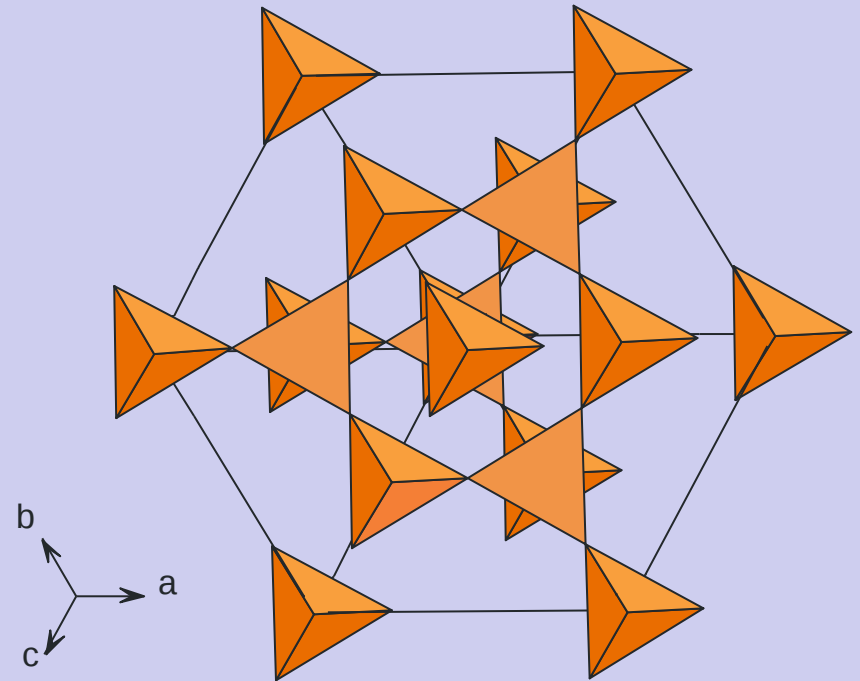
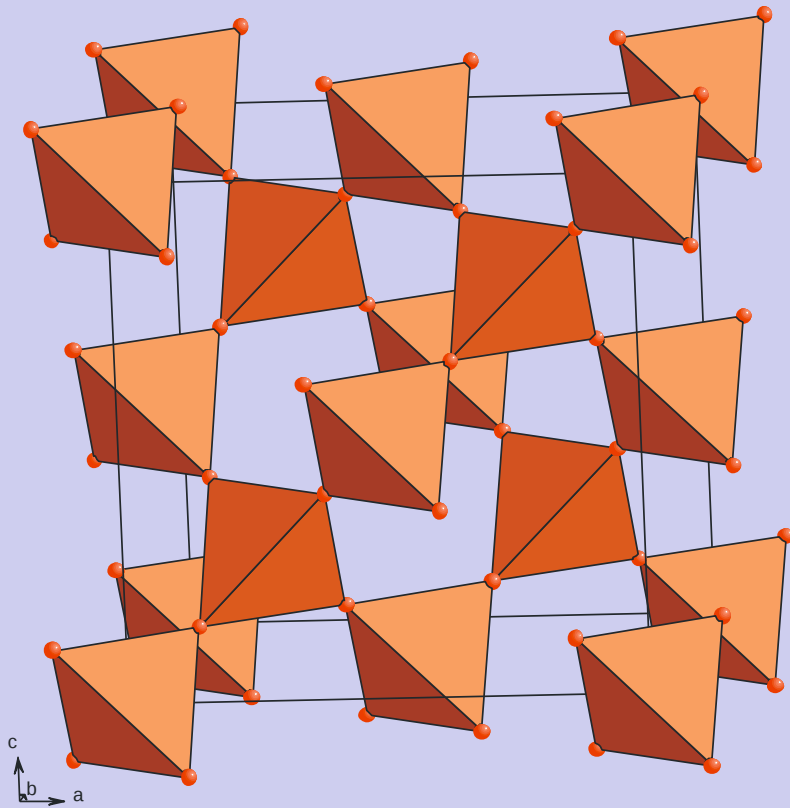
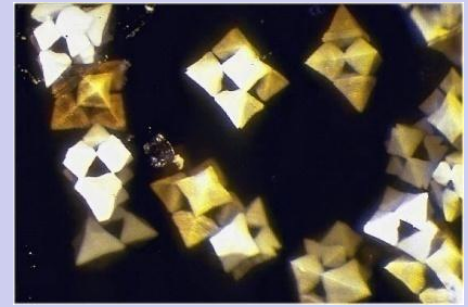
Тридимит

Высокотемпературная разновидность оказывается более высокосимметричной: α -тридимит – моноклинный или ромбический ($2/m$, m или 222), β -тридимит – гексагональный ($6/mmm$)



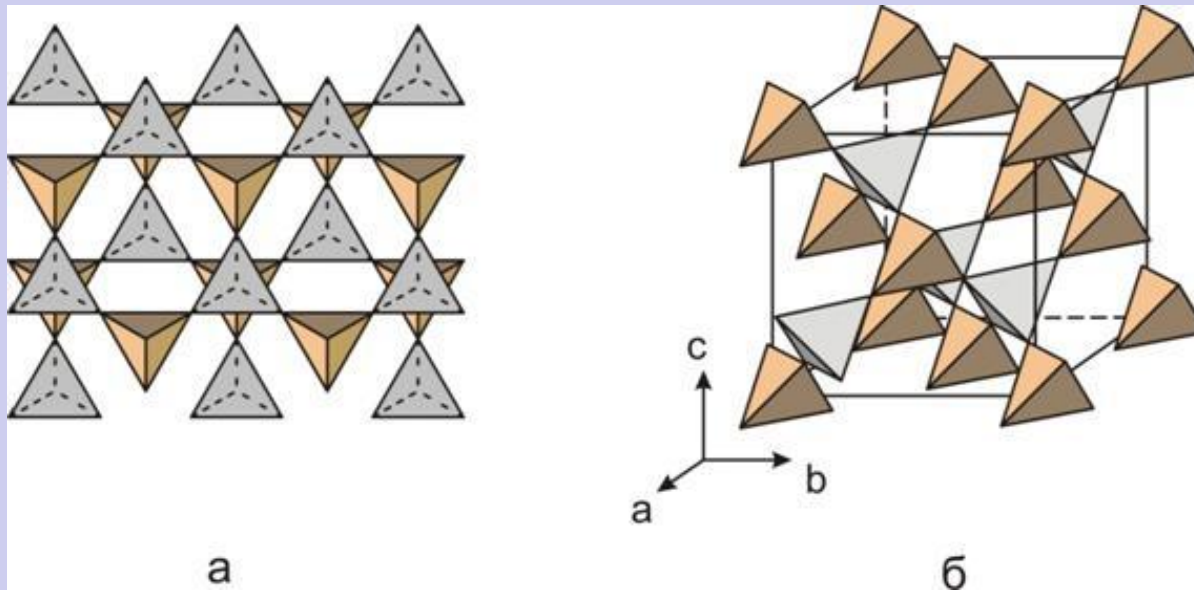
Кристобалит

α -кристобалит – тетрагональный (422),
 β -кристобалит – кубический (m-3m)
(средняя структура)

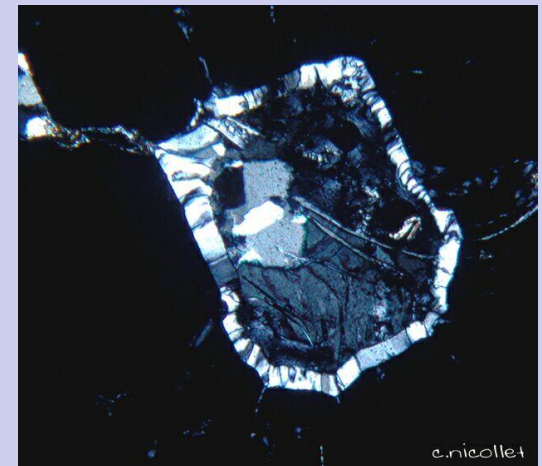


Коэсит

С ростом $P \sim$ до 2 ГПа (60 км), кварц превращается в моноклинный **КОЭСИТ**

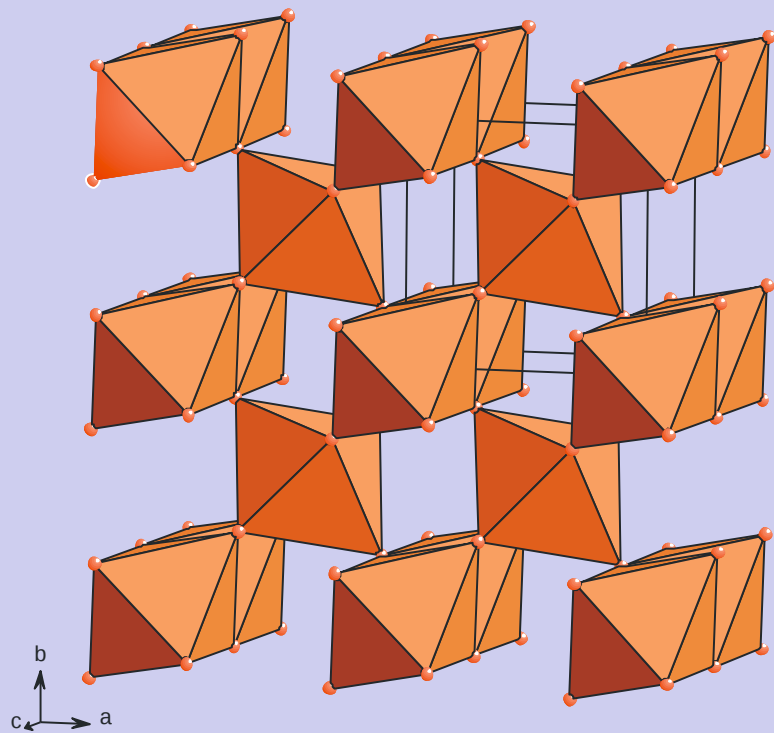


Синтезирован в 1953 американским химиком Коэсом. В 1960 году обнаружен в кварцсодержащих породах ударного метеоритного кратера в Аризоне. Коэсит устойчив в диапазоне давлений 20 — 90 кбар. При меньших давлениях переходит в кварц, при больших — в стишовит.



Стишовит

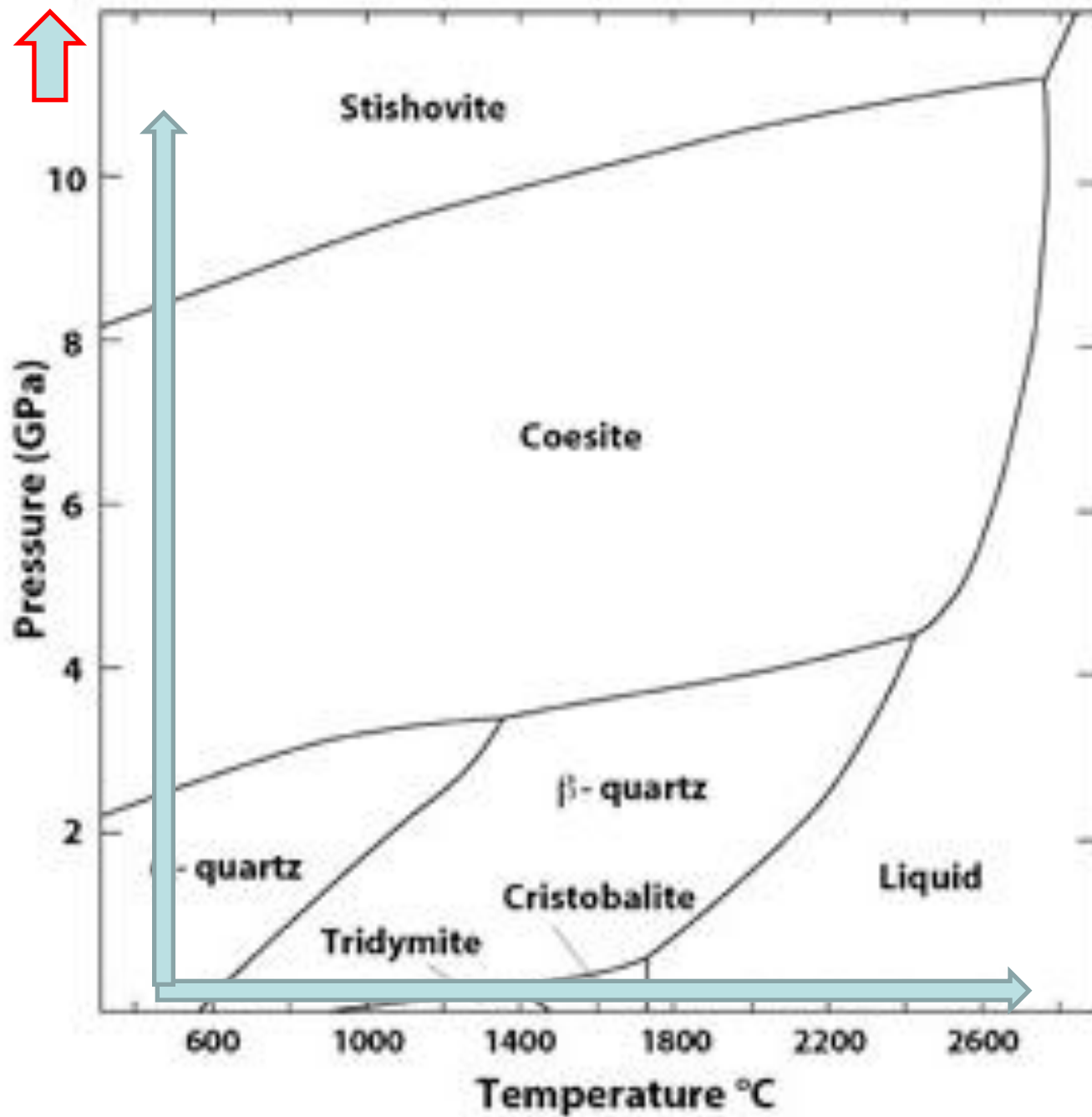
С ростом $P \sim$ до 8 ГПа, существующим на глубине ~ 230 км, коэсит превращается в СТИШОВИТ $KЧ=6!!!!$



Выпускник нашего факультета С. Стишов в 1961 году, будучи аспирантом, получил новую модификацию кремнезёма, которая вскоре была обнаружена в Аризонском метеоритном кратере и названа в его честь.

Сейчас он академик,
Заведующий кафедрой физики конденсированного
состояния вещества в экстремальных условиях
в МФТИ. Директор ИФВД РАН (1993—2016).







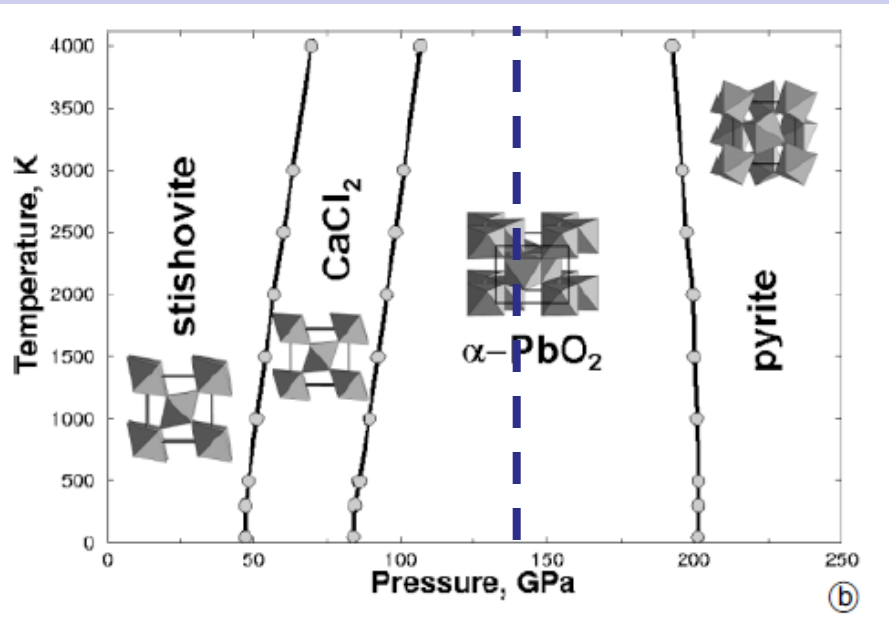
**А что, глубже больше ничего
интересного и вкусного не будет?**



Фазовые трансформации SiO_2

Уже хорошо известно, что поле устойчивости стишовита (стр. тип рутила) ограничено диапазоном давлений 8-50 ГПа.

При повышении давления осуществляется дисторсионный переход в ромбическую структуру типа CaCl_2



Еще глубже ≈ 2300 км (90 ГПа):
 SiO_2 (с.т. CaCl_2) $\rightarrow$ **зейфертит**
Это структурный тип типа $\alpha\text{-PbO}_2$



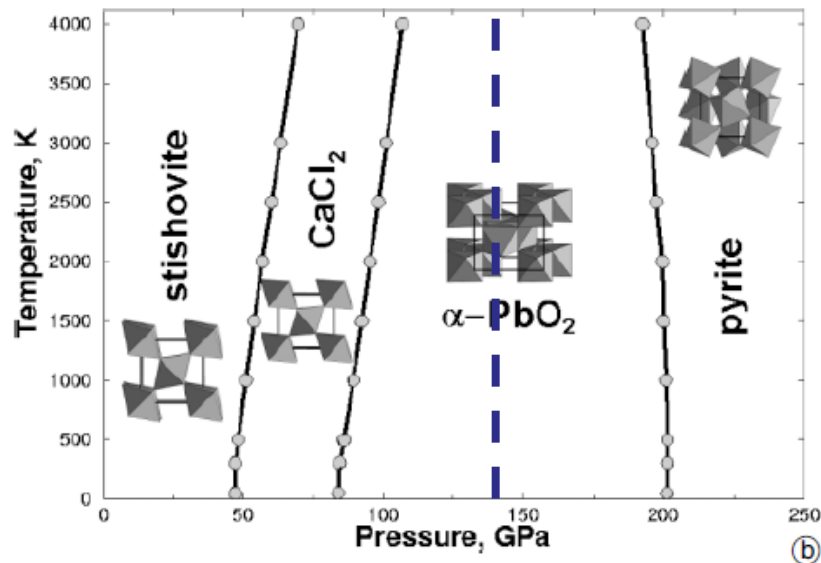
100 ГПа =



Расчеты показывают, что при **210 ГПа** появляется фаза со структурой **«пирита»**, которую нельзя описать с позиций ПУ анионов.

Фазовые трансформации некоторых минералов – SiO_2

Тем не менее, она очень плотная (на 3,2% плотнее зейфертита при давлении перехода). Структура «пирита», безусловно относительная - мостиковые расстояния O-O слишком длинные, чтобы считаться полноправной связью - 2.385 Å при 0 ГПа и 2.043 Å при 260 ГПа. Все HP полиморфы SiO_2 высоко-ионные: Si +3.23 в стишовите, +3.20 в зейфертите, +3.17 в «пирите». Аналогичные переходы в «пиритовую структуру» экспериментально

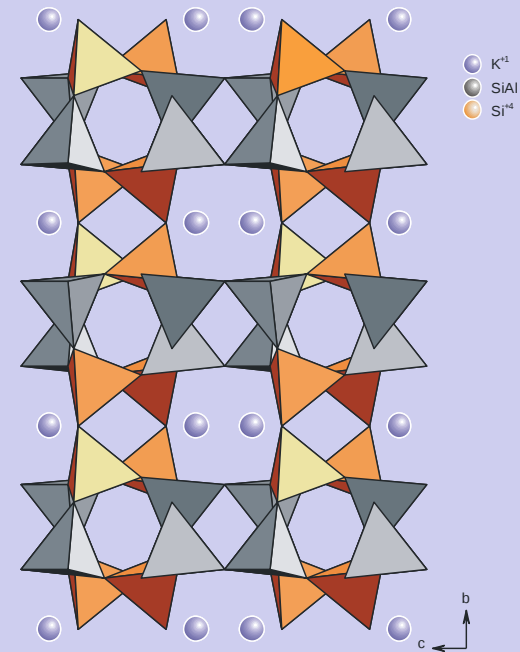


зафиксированы при высоких P в соединениях SnO_2 , RuO_2 , PbO_2 и GeO_2

- Haines, J.; Leger, J. M.; Schulte, O.: *Pa3 modified fluorite type structures in metal dioxides at high pressure. Science* 271 (1996) 629–631.
- Ono, S.; Tsuchiya, T.; Hirose, K.; Ohishi, Y.: *High-pressure form of pyrite-type germanium oxide. Phys. Rev. B* 68 (2003) art. 014103.

Так как в центрах всех тетраэдров каркасов находится Si^{4+} , валентности ионов O^{2-} оказываются полностью скомпенсированными.

Поэтому свободные связи для присоединения дополнительных катионов отсутствуют. Такие возможности появляются только с заменой части атомов Si^{4+} на Al^{3+} .



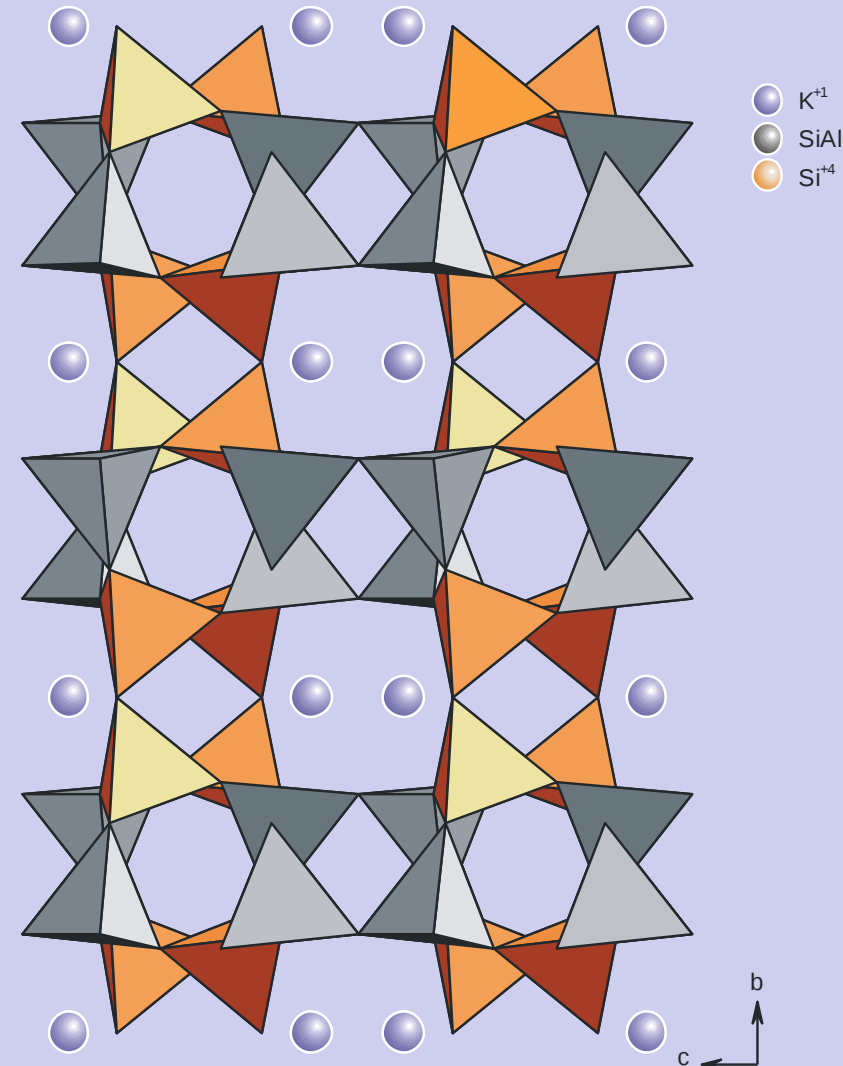
При этом каркас оказывается заряженным, и для достижения электронейтральности в качестве ионов-компенсаторов в его пустоты входят крупные катионы – K^{+} , Na^{+} , Ca^{2+} и т.д.

КПШ



Так в моноклинной структуре санидина высокотемпературной полиморфной модификации $K[AlSi_3O_8]$ распределение Si и Al полностью неупорядочено, т.е. ионы Si и Al произвольно распределены по двум кристаллографическим тетраэдрическим позициям, а катионы K^+ занимают особые позиции на зеркальных плоскостях симметрии, перпендикулярных к оси b элементарной ячейки. В структуре же микроклина - низкотемпературной полиморфной модификации $K[AlSi_3O_8]$ распределение Si и Al полностью упорядочено. Это понижает симметрию структуры минерала до триклинной

Ортоклаз представляет собой еще одну модификацию $K[AlSi_3O_8]$ с промежуточным распределением Si и Al.

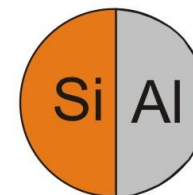
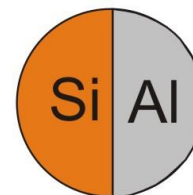


Позиции в структуре

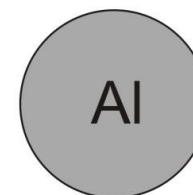
Санидин ($C2/m$)



Ортоклаз ($C2/m$)



Микроклин ($P\bar{1}$)



КПШ - геоспидометры

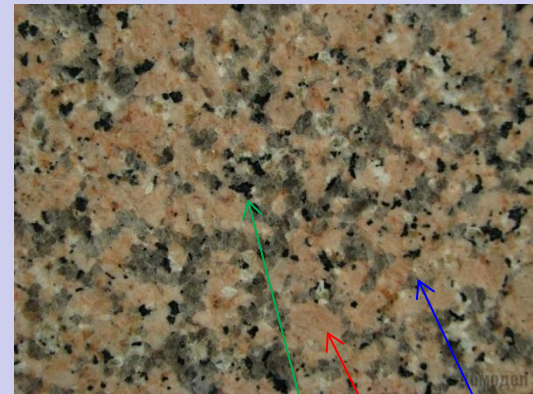


Определение скоростей геологических процессов (геоспидо - или тахометрия) требует знания кинетических характеристик таких превращений кристаллического вещества, как

порядок - беспорядок

Гранит

горная порода, которая состоит из



трех минералов: КЩС, кварц, слюда
(биотит)

Плагииоклазы



Na(Ca) K



Альбит $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ (*Alb*)

Анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ (*An*).

Для ряда плагииоклазов $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ - $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ при высоких температурах существует непрерывный твердый раствор.

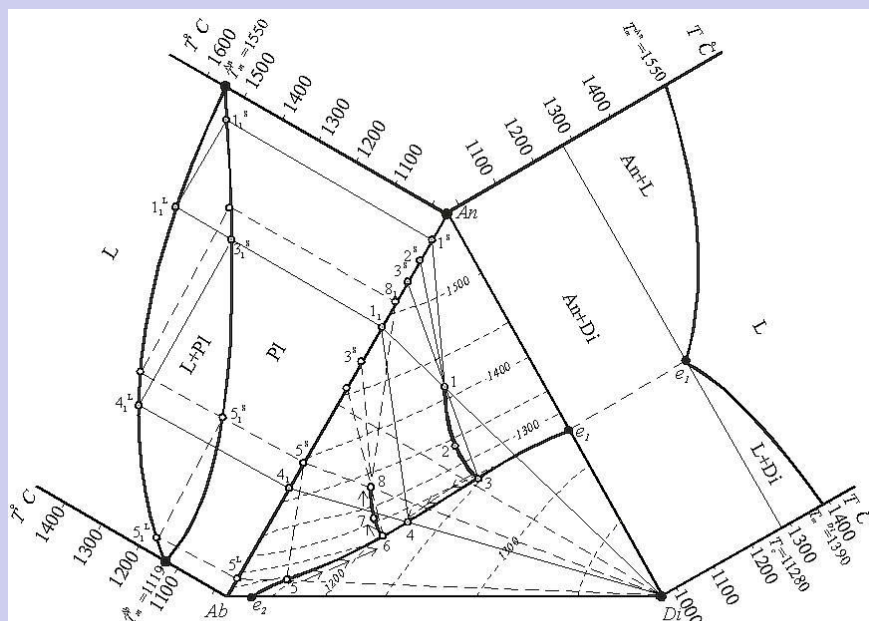
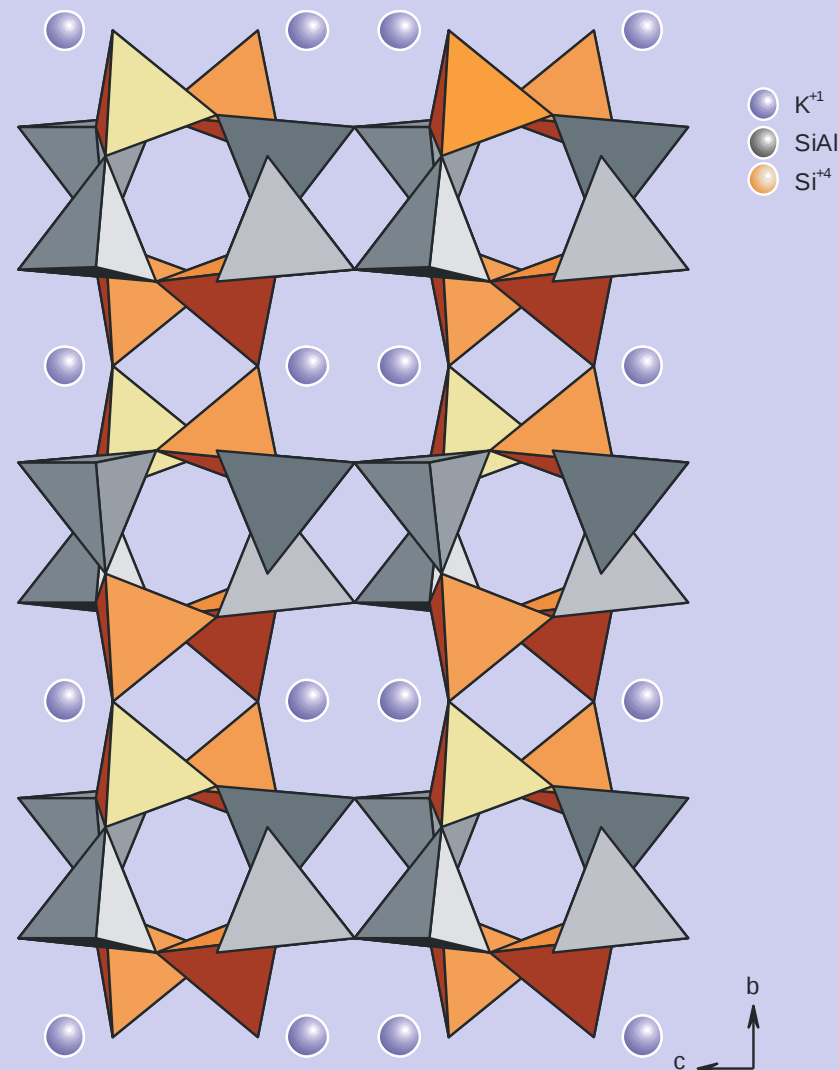
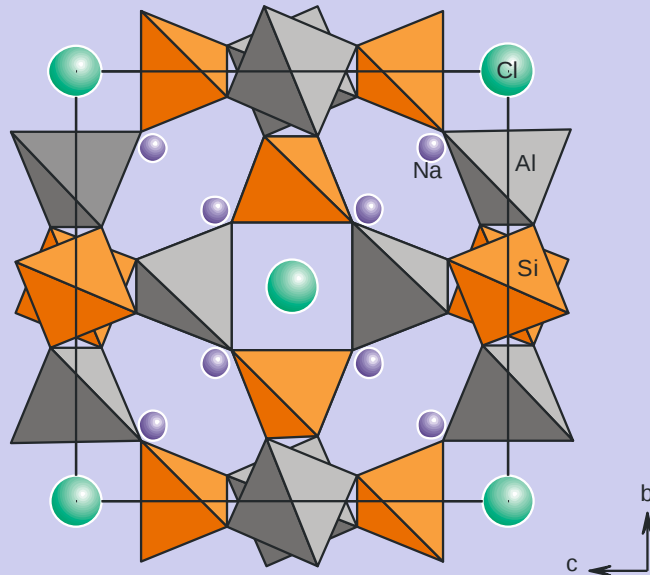


Рис.3.82-II Та же диаграмма с кристаллизацией (точки 1-4) и плавлением (точки 5-7) исходных составов, проектирующихся в поле ликвидуса плагииоклаза.



Фельдшпатоиды

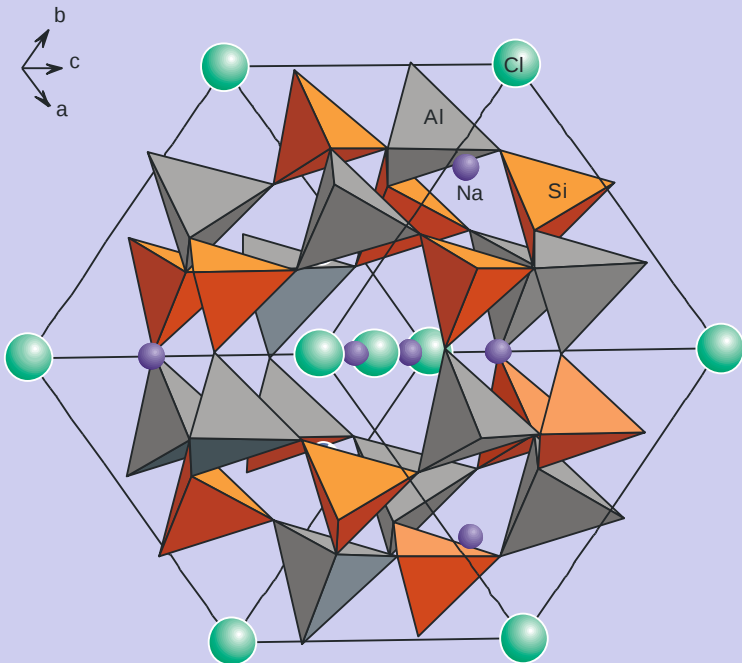


Содалит $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6 \text{Cl}_2$



Нефелин $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$

Заменитель кварца в щелочных горных породах, обедненных кремнеземом



Цеолиты

(шабазит,

(натролит, гейландит и др.)

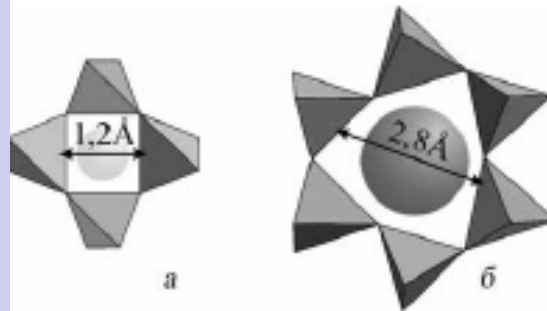


Рис. 4.3. 4- (а) и 6-членное (б) кольца из тетраэдров в структуре цеолитов. Показаны размеры пустот и диаметры молекулярных частиц, способных проникать в канал

Особый интерес к цеолитам обусловлен присутствием в структурах этих каркасных силикатов крупных взаимосвязанных полостей, протяженных каналов размером от 3,5 до 15Å, в которых находят место не связанные с каркасом различные катионы, **молекулы воды** и другие нейтральные частицы, удаляющиеся при нагревании без нарушения структуры минерала.

Выделяющаяся при нагревании вода определила название этой группы силикатов (цеолит - в переводе с греческого — кипящий камень). Этим цеолиты резко отличаются от других содержащих воду минералов, например гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в структуре которого молекулы H_2O играют существенную роль, в связи с чем их полное удаление приводит к разрушению всей структуры.

После полного обезвоживания каналы в цеолитах могут быть снова заполнены водой и другими веществами. Атомы и молекулы могут диффундировать через кристаллическую структуру. Этот процесс зависит от размера молекул и каналов конкретной кристаллической структуры минерала. Поэтому цеолиты часто используются в качестве «*молекулярных сит*», допускающих вхождение групп и атомов определенного размера и препятствующих диффузии более крупных.

