

## КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЛОМОНТИТА В ЭОЦЕНОВОЙ ВУЛКАНОГЕННОЙ ТОЛЩЕ ТАЛЫША (АЗЕРБАЙДЖАН)

К.Г.Рагимов, А.Ф.Багирова, А.Ф.Ширинова, М.И.Чирагов

*Бакинский государственный университет  
AZ1148, Баку, ул. З.Халилова, 23  
afashf@rambler.ru*

Для уточнения структуры ломонтита определены параметры ячейки ( $a=14,7162(9)\text{\AA}$ ,  $b=13,0676(8)\text{\AA}$ ,  $c=7,5711(5)\text{\AA}$ ,  $\beta=111,8650(10)^\circ$ , пр.гр. C2) и получен полный набор интенсивностей отражений на дифрактометре АРЕХ- II (MoK $\alpha$ -излучение). По результатам РСА уточнена кристаллохимическая формула минерала –  $(\text{Ca}_{0,9}\text{Na}_{0,1})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Al}_{0,9}\text{Si}_{0,1})(\text{AlSi}_4\text{O}_{12})0,675\text{H}_2\text{O}$  ( $z=4$ ). Установлено, что в структуре ломонтита ( $\text{SiO}_4$ ) – тетраэдры образуют четырехчленные кольца –  $\text{Si}_4\text{O}_{12}$ , которые, связываясь с  $\text{AlO}_4$ -тетраэдрами, формируют сетки с четырех и двенадцатичленными пустотами. Сетки, связанные осью второго порядка, создают каркас с составом  $(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48})$ , где  $(\text{Si-O})_{\text{cp}} = 1,615\text{\AA}$ ,  $(\text{Al-O})_{\text{cp}} = 1,736\text{\AA}$ ;  $(\text{O-Si-O})_{\text{cp}}=109,47^\circ$ ,  $(\text{Si-O-Si})_{\text{cp}}=139,2^\circ$ ,  $(\text{O-Al-O})_{\text{cp}}=109,5^\circ$ ;  $(\text{Si-O-Al})_{\text{cp}}=136,7^\circ$ .

В пустотах каркаса атом кальция координируется четырьмя мостиковыми кислородами  $((\text{Ca,Na-O})_{\text{cp}}=2,448\text{\AA}$  и тремя молекулами воды  $((\text{Ca,Na-H}_2\text{O})_{\text{cp}}=2,391\text{\AA}$ , которые вокруг кальция образуют одношапочную тригональную призму. Координационные и свободные молекулы воды, связываясь водородной связью, формируют клатрат в форме двухшапочной тригональной призмы.

Выявлено структурное подобие ломонтита, вайракита, анальцита и поллукита, и кристаллохимически обоснованы вяжущие свойства Са-цеолитов.

Структура Са-цеолита – ломонтита была исследована разными авторами с различной точностью, и в результате установлены ее разновидности, в которых химический состав алюмосиликатного каркаса сохраняет стабильность –  $[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}]$ , а изменения наблюдаются в координациях щелочноземельных катионов и количестве координационных и свободных молекул воды (Амиров и др., 1967; Якубович, Симонов, 1985; Baur et al., 1997).

По результатам анализа, проведенного на рентгенофлуоресцентном анализаторе S4 EXPLORER, определен оксидный состав мономинеральной фракции ломонтита из цеолитизированной толщи Талыша (Азербайджан) (в вес %):  $\text{SiO}_2$  – 51,80,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 21,32,  $\text{CaO}$  – 12,56,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 1,12,  $\text{H}_2\text{O}^+$  – 13,14,  $\text{H}_2\text{O}^-$  – 0,33,  $\Sigma$  100,29. На основе анализа установлена эмпирическая формула минерала –  $(\text{Ca}_{4,02}\text{Na}_{0,12})(\text{Al}_{7,82}\text{Si}_{16,21}\text{O}_{48}) \times 14,52\text{H}_2\text{O}$ .

Для изучения структуры ломонтита методом РСА отобраны монокристаллы короткопризматического облика. В табл. 1 представлены кристаллографические характеристики, экспериментальные данные и результаты исследования структуры ломонтита. Все установленные параметры показывают, что эксперименты проведены на высоком уровне, а структура определена с большой точностью. Структура расшиф-

рована прямыми методами и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном приближении. Уточненные координаты базисных атомов приведены в табл.2, анизотропные температурные поправки – в табл.3. По результатам РСА определена кристаллохимическая формула минерала:



В структуре ломонтита из четырех кристаллохимически различных  $(\text{SiO}_4)$ -тетраэдров формируются кольца, которые, связываясь с  $(\text{AlO}_4)$ -тетраэдрами, образуют сетку с четырех- и двенадцатичленными пустотами состава  $(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{32})$  (рис.1). Последний не соответствует составу классической сетки (Т:О–2:5), так как в пустотах каждый  $(\text{AlO}_4)$ -тетраэдр имеет две свободные вершины. Сетки, связанные осью второго порядка (рис. 1), полимеризуясь со свободными вершинами тетраэдров, создают каркас с составом  $(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48})$ . В результате образуется ствол – колодец с восьмичленными сечениями (рис. 2).

В каркасе атом алюминия, расположенный в одной из двух кристаллографических позиций, изоморфно замещается атомом кремния  $(\text{Al}_{3,6}\text{Si}_{0,4})$ , что сопровождается замещением кальция натрием  $(\text{Ca}_{3,6}\text{Na}_{0,4})$ . Крупный катион координируется че-

тырьмя атомами мостикового кислорода и тремя упорядоченно расположенными молекулами воды, которые вокруг кальция образуют семи-вершинник – одношапочную тригональную призму (рис.3). В отличие от координационных молекул воды свободные молекулы воды в четырех двукратных позициях статистически разупорядочены (табл. 2).

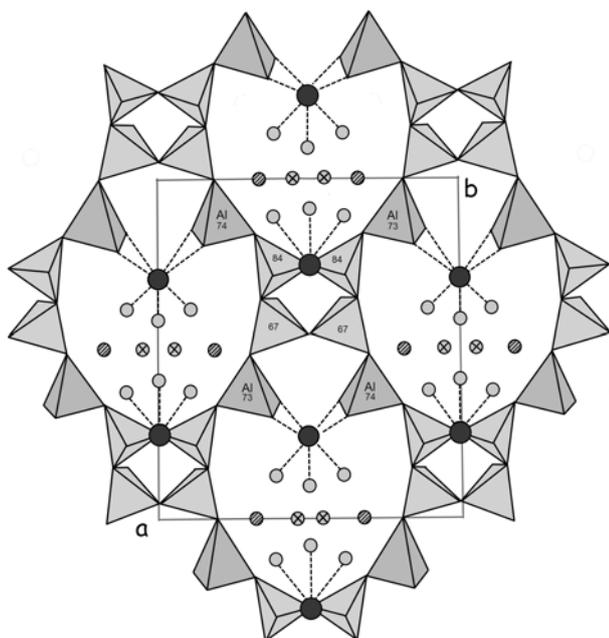


Рис. 1. Тетраэдрическая сетка, сформированная из четырехчленных  $\text{Si}_4\text{O}_{12}$ -колец и  $\text{AlO}_4$ -тетраэдров

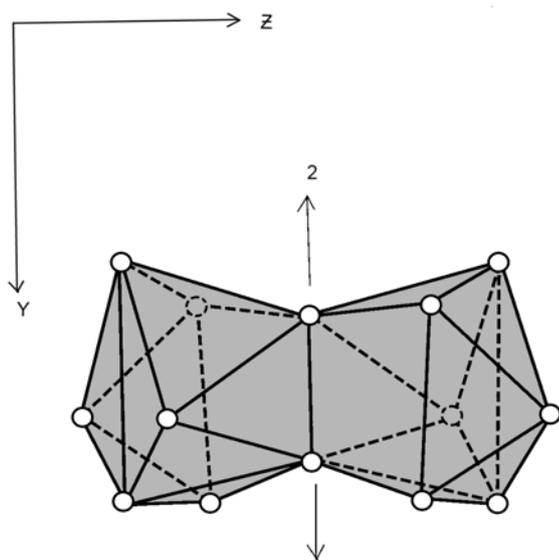


Рис. 2. Димер клатратов из молекулы воды

Координационные и свободные молекулы воды, связываясь водородной связью (в пределах  $2,87\text{-}3,03\text{\AA}$ ), формируют клатрат в форме двухшапочной тригональной призмы, а эквивалентные полиэдры, обобщаясь ребрами, образуют димеры (рис. 3). Из последних вдоль параметра  $c$  формируются колонки.

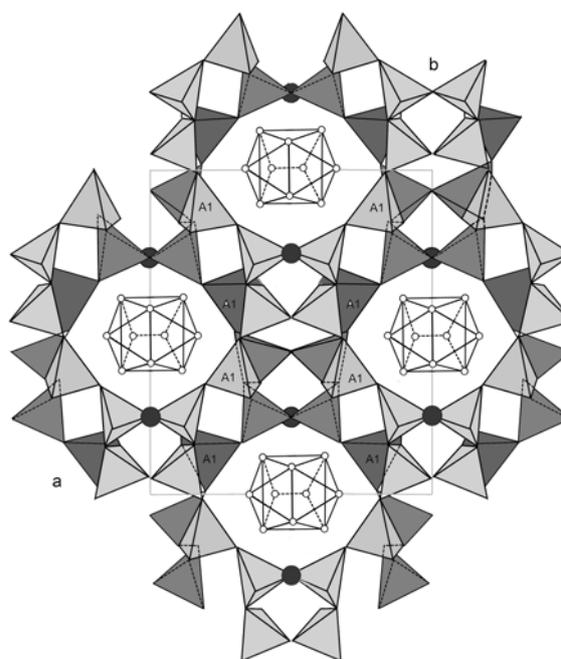


Рис. 3. Кристаллическая структура ломонтиита. В восьми-членных пустотах располагаются клатраты из молекул воды

Как видно из табл. 3, атомы, находящиеся в тетраэдрической позиции и в одношапочной тригональной призме, имеют более стабильные анизотропные температурные параметры. Увеличение значений температурных множителей для свободных молекул воды связано с их статистической разупорядоченностью.

В структуре ломонтиита в  $\text{Si}_4\text{O}_{12}$ -кольцах средние межатомные расстояния  $(\text{Si-O})_{\text{cp}} = 1,615\text{\AA}$ , а значения валентных углов  $(\text{O-Si-O})_{\text{cp}} = 109,47^\circ$  и  $(\text{Si-O-Si})_{\text{cp}} = 139,2^\circ$  (табл. 4). В  $(\text{AlO}_4)$ -тетраэдрах  $(\text{Al-O})_{\text{cp}} = 1,736\text{\AA}$ . В каждом  $(\text{AlO}_4)$ -тетраэдре значения пяти валентных углов  $(\text{O-Al-O})$  находятся в пределах  $107,3^\circ\text{-}114,7^\circ$ ,  $(\text{O-Al-O})_{\text{cp}} = 109,5^\circ$  и в двух  $(\text{AlO}_4)$ -тетраэдрах значения валентных углов составляют  $97,6^\circ$  и  $97,2^\circ$  соответственно. В тетраэдрической сетке значение  $(\text{Si-O-Al})_{\text{cp}} = 136,7^\circ$ .

Таблица 1

Кристаллографические характеристики, данные экспериментов и уточнения структуры ломонтита  
 $(\text{Ca}_{0.9}\text{Na}_{0.1})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Al}(\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1})\text{Si}_4\text{O}_{12}) \times 0.675\text{H}_2\text{O}$

Эмпирическая формула:	$(\text{Ca}_{1.01}\text{Na}_{0.03})(\text{Al}_{1.95}\text{Si}_{4.05}\text{O}_{12}) \times 3.63\text{H}_2\text{O}$
M :	458.12
T, K:	296(2)
Излучение, $\lambda$ , Å :	MoK $\alpha$ 0.71073
Сингония, пр.гр., Z:	Моноклинная, C2, 4
Параметры ячейки:	
<i>a</i> , Å	14.7162(9)
<i>b</i> , Å	13.0676(8)
<i>c</i> , Å	7.5411(5)
$\beta$ , град	111.8650(10)
V, Å <sup>3</sup>	1345.87(15)
D <sub>x</sub> , г/см <sup>3</sup>	2.261
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1.003
F (000):	911.2
Размеры кристалла, мм <sup>3</sup> :	0.20×0.20×0.20 mm <sup>3</sup>
Дифрактометр:	Bruker APEX-II, CCD
Тип сканирования:	$\omega/2\theta$
Учет поглощения, T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	Полуэмпирический, по эквивалентам, 0.826 и 0.826 28.3
$\theta_{\text{max}}$ , град.:	
Область <i>h, k, l</i> :	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10
Число измеренных отражений:	7705
Число независимых отражений:	3335 ( $R_{\text{int}}/c I > 2\sigma(I)$ )
Метод уточнения:	МНК по F <sup>2</sup>
GOF:	0.811
Фактор недоверности:	
Окончательный R фактор R <sub>1</sub> ( $\hat{I} > 2\sigma(\hat{I})$ )	R <sub>1</sub> =0.0315, wR <sub>2</sub> =0.0946
wR <sub>2</sub> (все данные):	wR <sub>1</sub> =0.040, wR <sub>2</sub> =0.0978
Абсолютный структурный параметр:	0.45(9)
$\Delta \rho_{\text{max}} / \Delta \rho_{\text{min}}$ , Э/Å <sup>3</sup> :	0.694/-0.347

Таблица 2

Координаты атомов ( $\times 10^{-4}$ ) и эквивалентные тепловые параметры ( $\times 10^{-3}$ ) в структуре ломонтита  
 $(\text{Ca}_{0.9}\text{Na}_{0.1})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Al}(\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1})\text{Si}_4\text{O}_{12}) \times 0.675\text{H}_2\text{O}$

Атомы	x	y	z	$U_{\text{экв}}$	Заселенность
1	2	3	4	5	6
(Ca, Na)	2712 (1)	0002 (2)	7564 (1)	13 (1)	0.9Ca + 0.1Na
Si (1)	2613 (1)	6180 (1)	8432 (2)	4 (1)	1
Si (2)	-0820 (1)	1168 (1)	6744 (2)	10 (1)	1
Si (3)	2611 (1)	3824 (1)	8422 (2)	10 (1)	1
Si (4)	4182 (1)	3838 (1)	6726 (2)	10 (1)	1
Al (1)	1294 (1)	1911 (1)	7356 (2)	10 (1)	1
(Al,Si)(2)	3719 (1)	3100 (1)	2673 (3)	6 (1)	0.9Al + 0.1Si
O (1)	1649 (3)	3166 (3)	7329 (6)	14 (1)	1
O (2)	3517 (3)	3424 (3)	7919 (6)	16 (1)	1
O (3)	2384 (1)	4976 (4)	7705 (3)	14 (1)	1

1	2	3	4	5	6
O (4)	4507 (1)	4966 (4)	7387 (3)	16 (1)	1
O (5)	1460 (3)	1194 (3)	5524 (5)	15 (1)	1
O (6)	0114 (3)	1890 (3)	7247 (6)	19 (1)	1
O (7)	2891 (3)	3774 (3)	0684 (6)	15 (1)	1
O (8)	3517 (4)	6608 (4)	7853 (9)	16 (1)	1
O (9)	5090 (3)	3088 (3)	7210 (6)	15 (1)	1
O (10)	3533 (3)	3826 (4)	4444 (6)	16 (1)	1
O (11)	1644 (3)	6839 (4)	7319 (7)	19 (1)	1
O (12)	2905 (3)	6233 (3)	0723 (5)	14 (1)	1
H <sub>2</sub> O (1)	3825 (4)	1181 (4)	7262 (14)	139 (4)	1
H <sub>2</sub> O (2)	4147 (3)	-0171 (12)	0480 (6)	148 (5)	1
H <sub>2</sub> O (3)	3800 (5)	-1041(7)	6557 (9)	115 (3)	1
H <sub>2</sub> O (4)	5000	-0636 (6)	5000	67 (2)	0.4
H <sub>2</sub> O (5)	5000	1684 (16)	0000	130 (20)	0.127
H <sub>2</sub> O (6)	5000	-0182 (70)	0	1020 (110)	0.326
H <sub>2</sub> O (7)	5000	0997	0	950 (90)	0.5

Таблица 3

Анизотропные температурные параметры ( $\times 10^{-3}$ ) в структуре ломонтита  
 $(\text{Ca}_{0.9}\text{Na}_{0.1})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Al}(\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1})\text{Si}_4\text{O}_{12}) \times 0.675\text{H}_2\text{O}$

АТОМЫ	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
(Ca, Na)	15 (1)	13	13	-2 (1)	6 (1)	-1 (1)
Si (1)	6 (1)	0 (1)	3 (1)	-2 (1)	2 (1)	0 (1)
Si (2)	12 (1)	11 (1)	8 (1)	-3 (1)	4 (1)	-3 (1)
Si (3)	10 (1)	10 (1)	9 (1)	-2 (1)	3 (1)	-1 (1)
Si (4)	9 (1)	9 (1)	10 (1)	-3 (1)	4 (1)	-1 (1)
Al (1)	8 (1)	9 (1)	7 (1)	-3 (1)	-1 (1)	1 (1)
(Al,Si)(2)	14 (1)	9 (1)	11 (1)	1 (1)	8 (1)	-4 (1)
O (1)	15 (2)	4 (2)	12 (2)	3 (1)	-5 (2)	2 (2)
O (2)	18 (2)	18 (2)	12 (2)	8 (2)	7 (2)	6 (2)
O (3)	18 (2)	8 (2)	14 (2)	-8 (2)	4 (1)	-8 (2)
O (4)	20 (2)	9 (2)	15 (2)	3 (2)	3 (2)	2 (2)
O (5)	22 (2)	13 (2)	5 (2)	-4 (2)	3 (2)	-1 (2)
O (6)	16 (2)	21 (2)	20 (2)	-8 (2)	6 (2)	-10 21)
O (7)	18 (2)	15 (2)	13 (2)	-9 (2)	7 (2)	-3 (2)
O (8)	16 (2)	12 (2)	25 (2)	5 (2)	16 (2)	2 (2)
O (9)	11 (2)	14 (2)	19 (2)	-4 (2)	9 (2)	-2 (2)
O (10)	11 (2)	20 (2)	16 (2)	1 (2)	4 (2)	5 (2)
O (11)	14 (2)	19 (2)	23 (3)	2 (2)	10 (2)	8 (2)
O (12)	17 (2)	16 (2)	6 (2)	-8 (2)	3 (2)	-7 (2)
H <sub>2</sub> O (1)	61 (4)	31 (2)	364 (4)	59 (4)	116 (6)	-4 (2)
H <sub>2</sub> O (2)	28 (2)	359 (14)	47 (2)	72 (6)	12 (2)	-7 (6)
H <sub>2</sub> O (3)	69 (4)	177 (8)	70 (4)	-81 (4)	-8 (3)	36 (4)
H <sub>2</sub> O (4)	43 (4)	48 (4)	73 (5)	0	-20 (4)	0
H <sub>2</sub> O (5)	350 (60)	11 (9)	24 (12)	0	50 (20)	0
H <sub>2</sub> O (6)	900 (200)	540 (150)	1900 (300)	0	1100 (300)	0
H <sub>2</sub> O (7)	850 (150)	530 (150)	1800 (250)	0	950 (250)	0

Примечание: Преобразования симметрии, определяющие эквивалентные координаты атомов

#1 -x+ 1/2, y-1/2, -z+1 # 2 -x+1/2, y-1/2, -z+1 # 3 -x+1/2, y+1/2, -z+1

# 4 x+1/2, y+1/2, z # 5 x-1/2, y-1/2, z #6 -x, y, -z+1

#7 -x+1, y, -z+1 #8 x, y, z+1 #9 x, y, z-1 # 10 -x+1/2, y+1/2, -z+1

Межатомные расстояния  $d$  (Å) и валентные углы  $\omega$  (град) в структуре ломонтита  
 $(\text{Ca}_{0.9}\text{Na}_{0.1})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Al}(\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1})\text{Si}_4\text{O}_{12}) \times 0.675\text{H}_2\text{O}$

Связь	$d$	Связь	$d$
в Si <sub>1</sub> -тетраэдре		в Si <sub>2</sub> -тетраэдре	
Si <sub>1</sub> – O <sub>11</sub>	1.608(4)	Si <sub>2</sub> – O <sub>6</sub>	1.589(4)
– O <sub>12</sub>	1.618(4)	– O <sub>8</sub> # 5	1.613(5)
– O <sub>8</sub>	1.641(5)	– O <sub>5</sub> # 6	1.616(4)
– O <sub>3</sub>	1.658(5)	– O <sub>4</sub> # 5	1.658(5)
(Si <sub>1</sub> -O) <sub>ср</sub>	1.631	(Si <sub>2</sub> -O) <sub>ср</sub>	1.619
в Si <sub>3</sub> -тетраэдре		в Si <sub>4</sub> -тетраэдре	
Si <sub>3</sub> – O <sub>3</sub>	1.592(5)	Si <sub>4</sub> – O <sub>4</sub>	1.577(5)
– O <sub>1</sub>	1.600(4)	– O <sub>9</sub>	1.584(4)
– O <sub>7</sub>	1.602(4)	– O <sub>10</sub>	1.628(4)
– O <sub>2</sub>	1.609(5)	– O <sub>2</sub>	1.642(5)
(Si <sub>3</sub> -O) <sub>ср</sub>	1.600	(Si <sub>4</sub> -O) <sub>ср</sub>	1.609
в Al <sub>1</sub> -тетраэдре		в Al <sub>2</sub> -тетраэдре	
Al <sub>1</sub> – O <sub>6</sub>	1.704(5)	Al <sub>2</sub> – O <sub>9</sub> # 7	1.726(5)
– O <sub>1</sub>	1.723(5)	– O <sub>11</sub> # 2	1.732(5)
– O <sub>12</sub> # 2	1.734(4)	– O <sub>10</sub> # 8	1.739(5)
– O <sub>5</sub>	1.762 (5)	– O <sub>7</sub>	1.771(5)
(Al <sub>1</sub> -O) <sub>ср</sub>	1.730Å	(Al <sub>2</sub> -O) <sub>ср</sub>	1.742Å
(Ca,Na) полиэдры			
(Ca, Na) – H <sub>2</sub> O(1)	2.316(5)	(Ca, Na) – O <sub>10</sub> # 1	2.440 (5)
– H <sub>2</sub> O(2)	2.425(4)	– O <sub>12</sub> # 2	2.442(5)
– H <sub>2</sub> O(3)	2.431(7)	– O <sub>7</sub> # 2	2.445(5)
((Ca, Na)-H <sub>2</sub> O) <sub>ср</sub>	2.3906 Å	– O <sub>5</sub>	2.463
		((Ca, Na) – O) <sub>ср</sub>	2.4485
<b>Угол</b>	<b><math>\omega</math></b>	<b>Угол</b>	<b><math>\omega</math></b>
O <sub>11</sub> – Si <sub>1</sub> – O <sub>12</sub>	111.5(2)	O <sub>6</sub> – Si <sub>2</sub> – O <sub>8</sub> # 5	107.8 (3)
O <sub>11</sub> – Si <sub>1</sub> – O <sub>8</sub>	108.8(3)	O <sub>6</sub> – Si <sub>2</sub> – O <sub>5</sub> #6	110.8 (2)
O <sub>12</sub> – Si <sub>1</sub> – O <sub>8</sub>	110.5(3)	O <sub>8</sub> # 5– Si <sub>2</sub> – O <sub>5</sub> #6	108.1 (2)
O <sub>11</sub> – Si <sub>1</sub> – O <sub>3</sub>	107.8 (2)	O <sub>6</sub> – Si <sub>2</sub> – O <sub>4</sub> # 5	110.8 (2)
O <sub>12</sub> – Si <sub>1</sub> – O <sub>3</sub>	109.5 (2)	O <sub>8</sub> # 5– Si <sub>2</sub> – O <sub>4</sub> # 5	110.6 (2)
O <sub>8</sub> – Si <sub>1</sub> – O <sub>3</sub>	108.6 (2)	O <sub>5</sub> # 6– Si <sub>2</sub> – O <sub>4</sub> # 5	108.7 (2)
(O – Si <sub>1</sub> – O) <sub>ср.</sub>	109.4	(O – Si <sub>2</sub> – O) <sub>ср.</sub>	109.5
O <sub>3</sub> – Si <sub>3</sub> – O <sub>1</sub>	107.5 (2)	O <sub>4</sub> – Si <sub>4</sub> – O <sub>9</sub>	112.3 (2)
O <sub>3</sub> – Si <sub>3</sub> – O <sub>7</sub>	109.9 (2)	O <sub>4</sub> – Si <sub>4</sub> – O <sub>10</sub>	109.4 (2)
O <sub>1</sub> – Si <sub>3</sub> – O <sub>7</sub>	110.7(2)	O <sub>9</sub> – Si <sub>4</sub> – O <sub>10</sub>	110.2 (2)
O <sub>3</sub> – Si <sub>3</sub> – O <sub>2</sub>	108.3 (2)	O <sub>4</sub> – Si <sub>4</sub> – O <sub>2</sub>	107.9 (2)
O <sub>1</sub> – Si <sub>3</sub> – O <sub>2</sub>	111.1 (2)	O <sub>9</sub> – Si <sub>4</sub> – O <sub>2</sub>	106.8 (2)
O <sub>7</sub> – Si <sub>3</sub> – O <sub>2</sub>	109.3 (2)	O <sub>10</sub> – Si <sub>4</sub> – O <sub>2</sub>	110.2 (2)
(O – Si <sub>3</sub> – O) <sub>ср</sub>	109.5	(O – Si <sub>4</sub> – O) <sub>ср</sub>	109.5
O <sub>6</sub> – Al <sub>1</sub> – O <sub>1</sub>	109.1	O <sub>9</sub> # 7– Al <sub>2</sub> – O <sub>11</sub> # 2	107.3 (2)
O <sub>6</sub> – Al <sub>1</sub> – O <sub>12</sub> # 2	112.9 (2)	O <sub>9</sub> # 7– Al <sub>2</sub> – O <sub>10</sub> # 8	114.4 (2)
O <sub>1</sub> – Al <sub>1</sub> – O <sub>12</sub> # 2	112.5 (2)	O <sub>11</sub> # 2– Al <sub>2</sub> – O <sub>10</sub> # 8	112.2 (2)
O <sub>6</sub> – Al <sub>1</sub> – O <sub>5</sub>	112.9 (2)	O <sub>9</sub> # 7– Al <sub>2</sub> – O <sub>7</sub>	114.7 (2)
O <sub>1</sub> – Al <sub>1</sub> – O <sub>5</sub>	111.5 (2)	O <sub>11</sub> # 2– Al <sub>2</sub> – O <sub>7</sub>	111.1 (2)
O <sub>12</sub> # 2– Al <sub>1</sub> – O <sub>5</sub>	97.6 (3)	O <sub>10</sub> # 8– Al <sub>2</sub> – O <sub>7</sub>	97.2 (3)
(O – Al <sub>1</sub> – O) <sub>ср</sub>	109.43	(O – Al <sub>2</sub> – O) <sub>ср</sub>	109.48
(Si-O-Si) <sub>ср</sub>	139.2	(Si-O- Al) <sub>ср</sub>	136.7

В одношапочной тригональной призме крупного катиона четко выделяются межатомные расстояния двух типов: в первом три расстояния  $(Ca,Na)-H_2O=2,316, 2,425$  и  $2,411\text{Å}$ ,  $((Ca,Na)-H_2O)_{cp}=2,391\text{Å}$ , а во втором типе – четыре расстояния  $(Ca, Na)-O$  в пределах  $2,442-2,462\text{Å}$ ,  $((Ca,Na)-O)_{cp}=2,448\text{Å}$ .

Неоднородность межатомных расстояний в  $(AlO_4)$ -тетраэдре и в  $(Ca,Na)$ -полиэдре (табл. 4) связана с распределением формального баланса валентности на анионах, который компенсируется удлинением или уменьшением межатомных расстояний.

В результате изучения генезиса тетраэдрических радикалов и поведения крупного катиона в структурах цеолитов установлены следующие закономерности:

1. В эмпирической формуле цеолитов соотношение  $Al:Si$  сохраняет стабильность в составе первичных тетраэдрических структурных элементов. Например, в структурах ломонтита (Fridricson et al., 2003), анальцима  $Na_2Al_2Si_4O_{12}\cdot H_2O$  (Cruciani, Gualteri, 1999), вайракита  $CaAl_2Si_4O_{12}\cdot 2H_2O$  (Seryotkin et al., 2003), поллуцита  $Cs_2Al_2Si_4O_{12}$  (Gatta et al., 2009) тетраэдрический каркас формируется из сеток, состоящих из тетраэдрических колец  $Si_4O_{12}$ , связанных с  $AlO_4$ -тетраэдрами.

2. Во всех структурах  $Ca$ -цеолита в координациях атомов кальция расстояние  $Ca-H_2O$  сравнительно меньше, чем расстояние  $Ca-O$ . Неоднородность расстояний связана со степенью прочности связей  $Ca-H_2O(O)$ . Из этого можно сделать вывод, что в процессе дегид-

ратации цеолита атом кальция выделяется не в ионном виде, а в гидратированной форме –  $Ca(OH)_2$ , которая имеет ценные вяжущие свойства, поэтому  $Ca$ -цеолиты могут быть использованы как наполнители цемента, а тетраэдрический каркас играть роль арматур в процессе твердения цемента.

#### ЛИТЕРАТУРА

- АМИРОВ, С.Т., ИЛЮХИН, В.В., БЕЛОВ, Н.В. 1967. Кристаллическая структура леонгардита (ломонтита)  $CaAl_2Si_4O_{12}\cdot nH_2O$ . ДАН СССР. 174, 3, 667-670.
- ЯКУБОВИЧ, О.В., СИМОНОВ, М.А. 1985. Уточнение кристаллической структуры цеолита ломонтита  $Ca(H_2O)_3[Al_2Si_4O_{12}]\cdot 0.5H_2O$ . Кристаллография. 30, 624-626.
- BAUR, W.H., JOSVIQ, W., FURSENKO, B.A., BELITSKY, I.A. 1997. Symmetry reduction of the aluminosilicate framework of lau topology by ordering of exchangeable cations. The crystal-structure of primary leonhardite with a primitive bravais lattice. Eur. J. Mineral. 9, 1173-1182.
- CRUCIANI, G., GUALTERI, A. 1999. Dehydration dynamics of analcime by in situ synchrotron powder diffraction. Amer. Mineral. 84(1-2), 112-119.
- FRIDRICSON, T., BISH, D.L., BIRD, D.K. 2003. Hydrogen-bonded water in laumontite I: X-ray powder diffraction study of water site occupancy and structural changes in laumontite during room-temperature isothermal hydration/dehydration. American Mineralogist. 88, 277-287.
- GATTA, G.D., ROTIROTI, N., BOFFA, BALLARAN T., SANCHES-VALLE, C., PAVESE, A. 2009. On the crystal structure and crystal chemistry of pollucite,  $(Cs,Na)_{16}Al_{16}Si_{32}O_{96}\cdot nH_2O$ : A natural microporous material of interest in nuclear technology. Amer. Mineral. 52, 1515-1518.
- SERYOTKIN, Y.V., JOSVIQ, W., BAKAKIN, V.V., BELITSKY, I.A., FURSENKO, B.A. 2003. High-temperature crystal structure of wairakite. Eur. J. Mineral. 15, 475-484.

*Рецензент: академик А.Дж.Исмаил-заде*