

## СТРУКТУРНАЯ ИЕРАРХИЯ Ca- И TR-ТРИОРТОСИЛИКАТОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Ширинова А.Ф., Чирагов М.И.

*Кафедра кристаллографии, минералогии и геохимии*

*Бакинского Государственного Университета*

*AZ1148, Баку, Азербайджан, ул. академика Захида Халилова, 23:*

*afashf@rambler.ru*

### STRUCTURAL HIERARCHY OF CA- AND TR-TRIORTHOSILICATES AND THEIR DERIVATIVES

**Shirnova A.F., Chiragov M.I.**

*Crystallography, mineralogy and geochemistry department, Baku State University  
23, Acad. Zakhid Khalilov str., Baku, Azerbaijan, AZ 1148: afashf@rambler.ru*

**Keywords:** *Ca- and TR-triorthosilicates, clusters, structural units, structural blocks, formation of structures*

**Summary.** It is known that physical and chemical properties and paragenetic peculiarities of minerals are related to their crystalline structure. The hierarchical scheme of mineral structure research shows that classification according to chemical composition does not give a complete picture of the minerals' properties. Taking into account the well-known works of M.I.Chiragov and F.C.Hawthorne on the structural classification of minerals, the structures of Ca- and TR-triorthosilicates and their derivatives are considered for the first time in this paper using the comparative crystal chemistry method and structural hierarchy. The structural hierarchy of minerals is based on the primary polymerization of different type coordination polyhedra which results in formation of the parent structural minals or clusters. Taking into account the symmetry of triorthosilicates and the form of polymerisation of tetrahedrons with Ca- and TR-octahedrons, four types of clusters with different configurations and chemical compositions have been identified:  $[M(Si_3O_{10})(H_2O)_3]$ ,  $[M(Si_3O_{10})_2]$ ,  $[M(Si_3O_{10})(H_2O)_4]$  and  $[M(Si_3O_{10})_2(H_2O)_2]$ . Depending on the shape of clusters polymerization, a hierarchical scheme for the formation of structural types of Ca- and TR-triorthosilicates and their derivatives is presented. This results in the formation of structural blocks and mixed frames with calcium atoms in Ca-silicates and sodium or potassium atoms in TR-silicates. According to the chemical composition and shape of silicon-oxygen radical, such minerals as delhayelite and macdonaldite are included in one group. According to the structural classification with the extraction of clusters, it was found out that the structures of these minerals are formed from two different configurations of minals and, consequently, as a result of their polymerization, different structural types are formed. The substantiation of the structural hierarchy is reflected in the conditions of formation of the group of minerals delhayelite and macdonaldite. The formation of dolchayelite is associated with the high-temperature stage of pegmatite formation at the stage of entry of potassium-rich metamorphosing solutions. Hydro-delhayelite is a product of hypergenesis and hydrothermal change of delhayelite. Under these conditions the removal of sodium, partially potassium and all fluorine and chlorine takes place. The structural type of macdonaldite is associated with low temperature stage of pegmatite formation or with late hydrothermal stage of mineral formation. In all cases, however, the medium must be highly alkaline and calcium-rich for the macdonaldite structural type or rich in rare earth cations for the monterejianite structure. These structural features are tested indicators for mineral formation processes.

© 2020 Earth Science Division, Azerbaijan National Academy of Sciences. All rights reserved.

### Введение

В силу известной аналогии между химическими особенностями кальция и редкоземельных

катионов большой теоретический и практический интерес представляет сравнительная кристаллохимия их силикатов. Принимая во внима-

ние известные работы М.И.Чирагова, М.Д.Дорфмана (1981) и Ф.С.Hawthorne (1983, 1985, 1986) о структурной классификации минералов, в настоящей статье рассматриваются структуры Са- и TR-триортосиликатов и их производные.

Впервые в работе (Теймуров и др., 1979), учитывая первичную полимеризацию полиэдра металлического катиона с тетраэдрическим радикалом, выделены родоначальные структурные миалы (по Hawthorne, 1986 – кластер) и рассмотрены кристаллохимические особенности превращения двугидрата сульфата кальция – гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в полуводный гипс –  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , где в качестве кластера с составом  $[\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n]$  выделены Са-полиэдры (где к.ч. Са  $\geq 7$ ), обобщенные с ребрами  $[\text{SO}_4]$ -тетраэдра. С учетом формы и состава конфигурации кластеров изучено превращение гипса в полуводный гипс и обосновано появление вяжущих свойств последнего. Из кластеров с составами  $[\text{CaSiO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]$  и  $[\text{TRSiO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]$  формируются структуры Са- и TR-орто- и диортосиликатов (Чирагов, 2002). Выявлено (Чирагов, Дорфман, 1981), что из разных кластеров образуются структуры с одинаковыми кремнекислородными радикалами ( $\text{Si}_8\text{O}_{19}$ ) типов дельхайелита и макдональдита.

Цель настоящей работы: подтвердить идеи Ф.С.Hawthorne и М.И.Чирагова о структурной классификации с учетом строения ряда Са- и TR-триортосиликатов и их производных, в которых по элементам симметрии выделяются триортогруппы трех типов – m, 2, 1. В структурах Са-триортосиликатов с симметрией 2 впервые установлены (Чирагов, Пушаровский, 1991) полисоматические серии структур, для каждого члена определены параметры и симметрия ячейки. Выявлено, при каких кристаллохимических ситуа-

циях образуются ромбическая, а при каких – моноклинная формы полисоматической серии.

Впервые в структурах силикатов с несоизмеримыми металлическими катионами установлено новое кристаллохимическое явление – смешанные структуры (Ширинова, 2018), которые формируются минимум из двух разных структурных миалов или кластеров.

### Кластеры

В структурах Са- и TR-триортосиликатов и их производных выделены наиболее стабильные кластеры четырех типов, в которых сохраняется плоскость зеркального отражения – m. Кластеры в двух проекциях представлены на рис.1А, В, С, D.

В кластере первого типа (рис.1А) каждый тетраэдр триортогруппы, расположенный в цис-конфигурации с октаэдром, обобщается одной вершиной и имеет состав  $[\text{M}(\text{Si}_3\text{O}_{10})(\text{H}_2\text{O})_3]$ . Во втором типе (рис.1В) две триортогруппы  $\text{Si}_3\text{O}_{10}$  находятся в транс-конфигурации относительно октаэдра и одна из вершин каждого тетраэдра обобщается с одной вершиной октаэдра, образуя кластер с составом  $[\text{M}(\text{Si}_3\text{O}_{10})_2]$ . В третьем типе (рис.1С) в одной триортогруппе в цис-положении только боковые тетраэдры обобщаются с вершинами октаэдра и создают кластер с составом  $[\text{M}(\text{Si}_3\text{O}_{10})(\text{H}_2\text{O})_4]$ . В четвертом типе (рис.1D) две триортогруппы, расположенные в транс-конфигурации относительно октаэдра, только вершинами боковых тетраэдров обобщаются с вершинами октаэдра, образуя кластер с составом  $[\text{M}(\text{Si}_3\text{O}_{10})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

В зависимости от формы полимеризации кластеров классифицируются структурные типы Са- и TR-триортосиликатов и их производных.

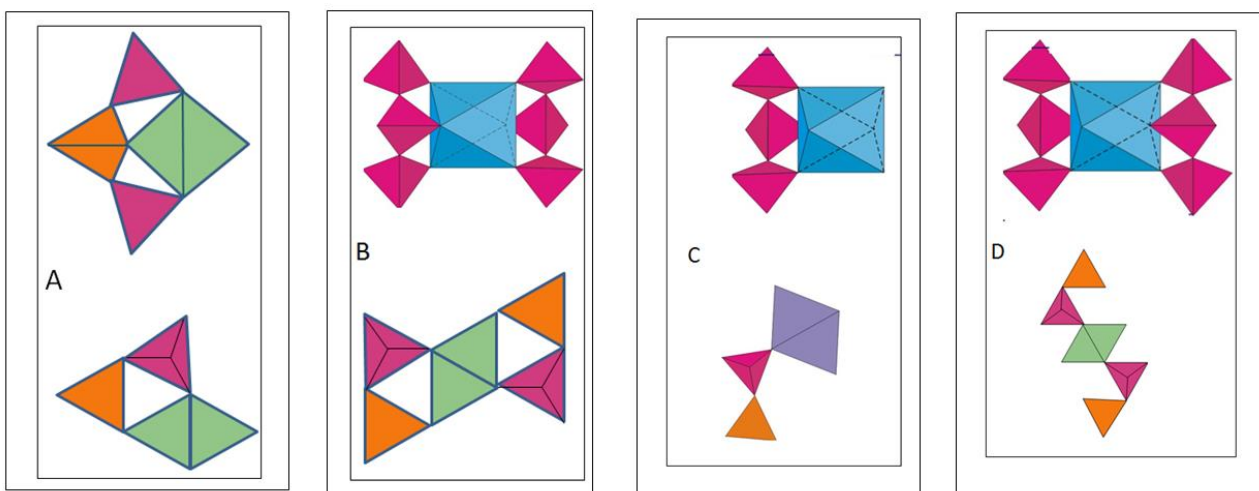


Рис. 1 А, В, С, D. Родоначальные структурные миалы – кластеры, характерные для структур Са- и TR-триортосиликатов и их производных

**Из кластера первого типа** (рис.1А) формируются структуры К-, Но-гидросиликата и гидротриортосиликата, К-, Но-силиката, волластонита, фошагита и т.д.

Основные мотивы структуры гольмосиликата (Чирагов и др., 1979) представлены на рис. 2а,б в двух проекциях, на которых видно, что гетерогенный гольмокремнекислородный слой формируется из кластера типа А (рис.2а) с составом  $[\text{HoSi}_3\text{O}_8(\text{OH})_2]$  и симметрией  $m$ . Между эквивалентными слоями расстояние  $\text{OH}—\text{O} = 2.90\text{\AA}$  (рис.2 в) показывает, что между ними существует водородная связь. Атомы калия располагаются в пустотах слоя и между слоями. При  $580-650^\circ\text{C}$  гидроокисные группы превращаются в кислород ( $\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ ), гольмокремнекислородный слой полимеризуется и триортогруппы превращаются в волластонитовую цепочку с формированием гетерогенного каркаса с составом  $\text{K}_3\text{HoSi}_3\text{O}_9$  (Чирагов, Рагимов, 1986).

В результате полимеризации со смещением на  $\frac{1}{2}b$  двух разноориентированных кластеров типа А, образуются октаэдрические колонки атомов кальция, а триортогруппы превращаются в волластонитовые цепочки. Так формируется структурная единица волластонита, из которой образуется структурный блок с симметрией  $m$ . Присутствие в описанном мотиве плоскости зеркального отражения, перпендикулярной параметру  $b$ , согласуется с данными, представленными в работе (Ito et al., 1969), в которой указано на частичное присутствие в структуре волластонита плоскости зеркального отражения, связывающей часть атомов структуры. Понижение симметрии

структуры волластонита связано с распределением атомов кальция между гетерогенными блоками. Структурный тип волластонита кристаллохимически мало вероятен для структур TR-силикатов.

Из кластера типа А (рис.1А) формируется структура фошагита (Чирагов, 2002), где разноориентированные кластеры со смещением на  $\frac{1}{4}b$  так полимеризуются, что триортогруппы превращаются в волластонитовую цепочку, а октаэдры разноориентированных кластеров создают двойные колонки с пустыми Е-положениями. В результате образуется структурная единица с составом  $\text{Ca}_2^{\text{E}}\text{Ca}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2(\text{OH})_4$ . Эквивалентные структурные единицы, обобщаясь свободными вершинами октаэдров и тетраэдров, создают структурный блок с симметрией  $m$ . Последний, цементируясь дополнительными атомами кальция, формирует структуру фошагита с понижением симметрии и кристаллохимической формулой  $\text{Ca}_4[\text{Ca}_2^{\text{E}}\text{Ca}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2(\text{OH})_4]$ . Кристаллохимически вероятны TR-формы фошагита с химическим составом  $\text{Ca}_4\text{Na}_2\text{TR}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2(\text{OH})_4$ .

**Из кластеров типа В** (рис.1В) образуется структурная единица, где триортогруппы превращаются в волластонитовую цепочку, а между эквивалентными октаэдрами образуется октаэдрическая вакансия – Е-положение. В структурах кальциевых силикатов в Е-положении располагается атом кальция, в TR-силикатах – атом натрия, так происходит гетеровалентное замещение типа  $2\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Na}^+\text{TR}^{3+}$ . Из описанной структурной единицы формируется структура бустамита, макдональдита и монтереджианита.

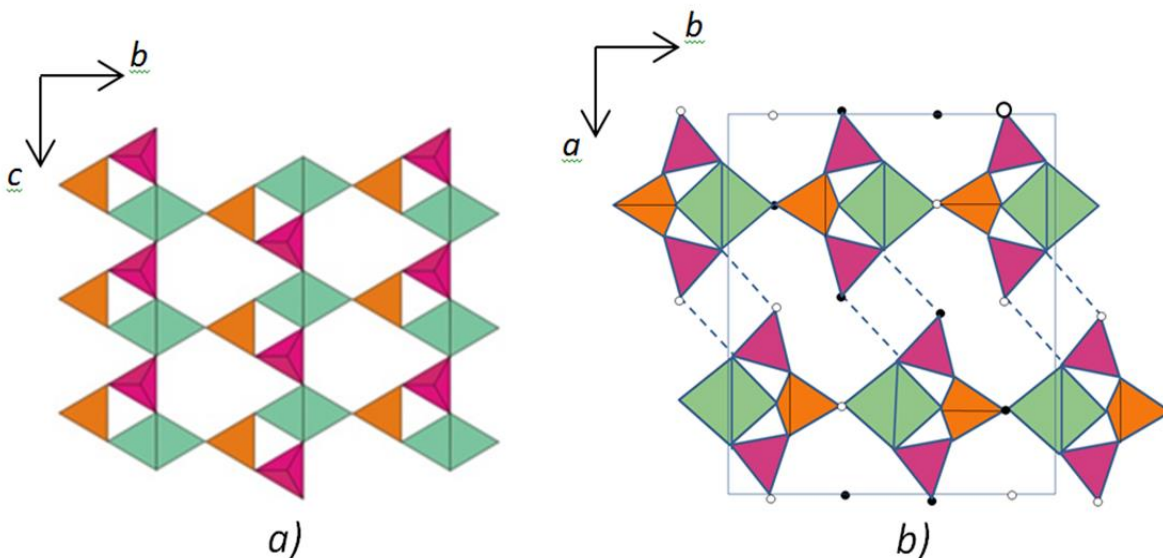


Рис. 2а,б. Кристаллические структуры К-гольмосиликата, сформированные из кластеров типа А (в двух проекциях)

В структуре бустамита (Aksenov et al., 2015) в кластере располагается октаэдр марганца, а в Е-положении статистически распределяются атомы кальция и марганца. Эквивалентные структурные единицы, связываясь со свободными вершинами тетраэдра и октаэдра соседней структурной единицы, образуют бустамитовый блок с составом  $[\text{Ca}_2^E\text{Mn}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2(\text{OH})_4]$ . Между этими блоками распределяются атомы марганца и кальция, следовательно, кристаллохимическая формула имеет вид:  $(\text{Ca},\text{Mn})_8 | (\text{Ca},\text{Mn})_2^E\text{Mn}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_4$ . Кристаллохимически вероятно TR-форма бустамита с составом  $\text{Ca}_8 | \text{Na}_2\text{TR}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_4$ .

В результате полимеризации бустамитовых блоков волластонитовая цепочка превращается в оконитовую ленту ( $\text{Si}_6\text{O}_{16}$ ) и образуется смешанный каркас с Е-положениями, в котором располагаются дополнительные атомы кальция. Кристаллохимическая формула описываемой гипотетической структуры –  $\text{Ca}_6 | \text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{16})_2 | (\text{OH})_4$ .

Кристаллохимический механизм формирования структуры макдональдита (Cannillo et al., 1968) представлен на рис.3а,б, где из кластеров типа В(I) формируется структурная единица с составом  $\text{M}(\text{Si}_3\text{O}_9)_2(\text{II})$ . Тетраэдры триортогруппы связываются с дополнительным тетраэдром и образуют структурный блок с составом  $\text{M} | \text{Si}_4\text{O}_9(\text{OH}) |_2(\text{III})$ . Энантиоморфные структурные блоки, повторяясь на 0 и  $\frac{1}{2}b$  и связываясь свободными вершинами тетраэдров, формируют смешанный каркас

структуры типа макдональдита (IV). В шестичленных каналах располагаются атомы натрия, а в восьмичленных – атомы Ва и молекулы воды. Появление псевдопериода (таблица) в структуре связано с распределением атомов Ва и молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в пустотах гетерогенного каркаса.

Если в структуре макдональдита происходит замещение типов:  $\text{Ba}^{2+} \rightarrow 2\text{K}^+$ ,  $2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Na}^+$ ,  $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+\text{Y}^{3+}$  или  $4\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+2\text{Y}^{3+}$ , то минерал макдональдит превращается в монтереджианит (Ghose et al., 1987).

**Из кластеров типа С** (рис. 1С) формируются структуры минералов группы дельхайелита (Чирагов, Дорфман, 1981). Схема последовательности образования структуры типа дельхайелита представлена в двух проекциях на рис.4а,б. В результате полимеризации двух разноориентированных кластеров (I) образуется структурная единица (II), где Са-октаэдры создают колонки, а триортогруппы – волластонитовую цепочку. Последняя, связываясь с дополнительным тетраэдром, образует структурный блок – (III) (рис.4) с составом  $[\text{Ca}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_9(\text{OH})]$ . Энантиоморфные структурные блоки, полимеризуясь со свободными вершинами тетраэдров, формируют структуру типа дельхайелита (IV), в пустотах которой распределяются атомы натрия и калия. Подобный структурный тип имеют гидродельхайелит (Чирагов и др., 1980; Чирагов, Рагимов, 1986) и родезит (Hesse et al., 1992).

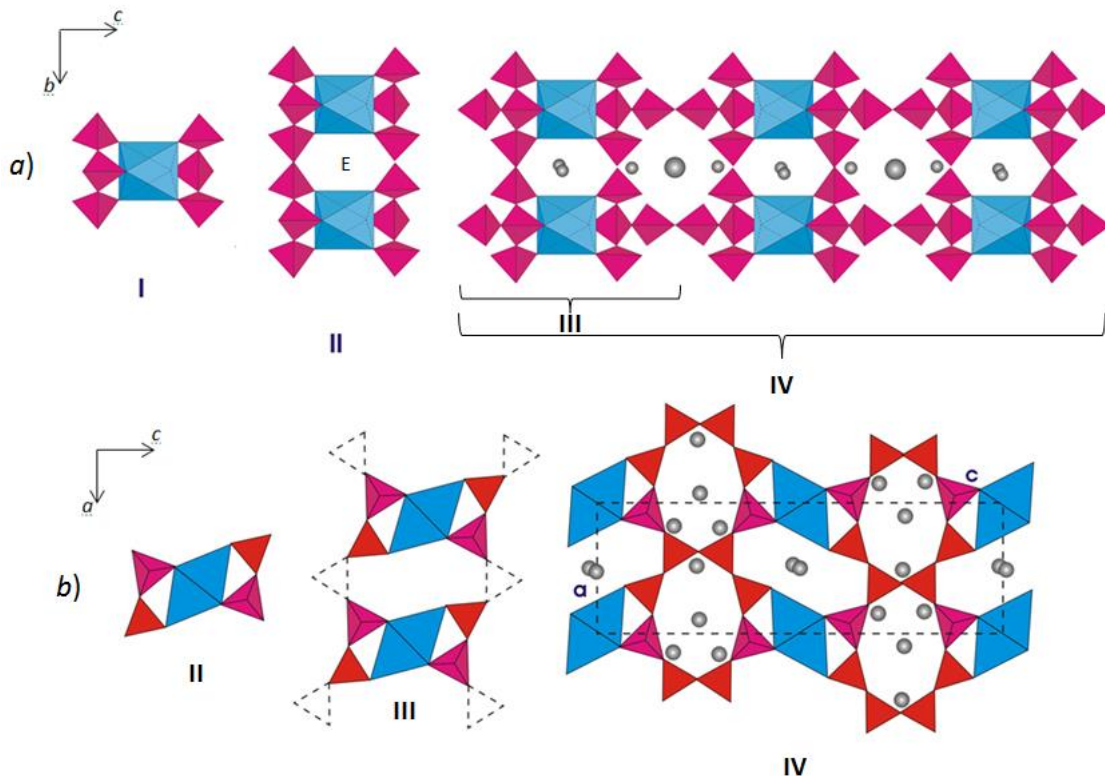


Рис. 3. Формирование структуры макдональдита в двух проекциях (из кластера типа В (а, б))

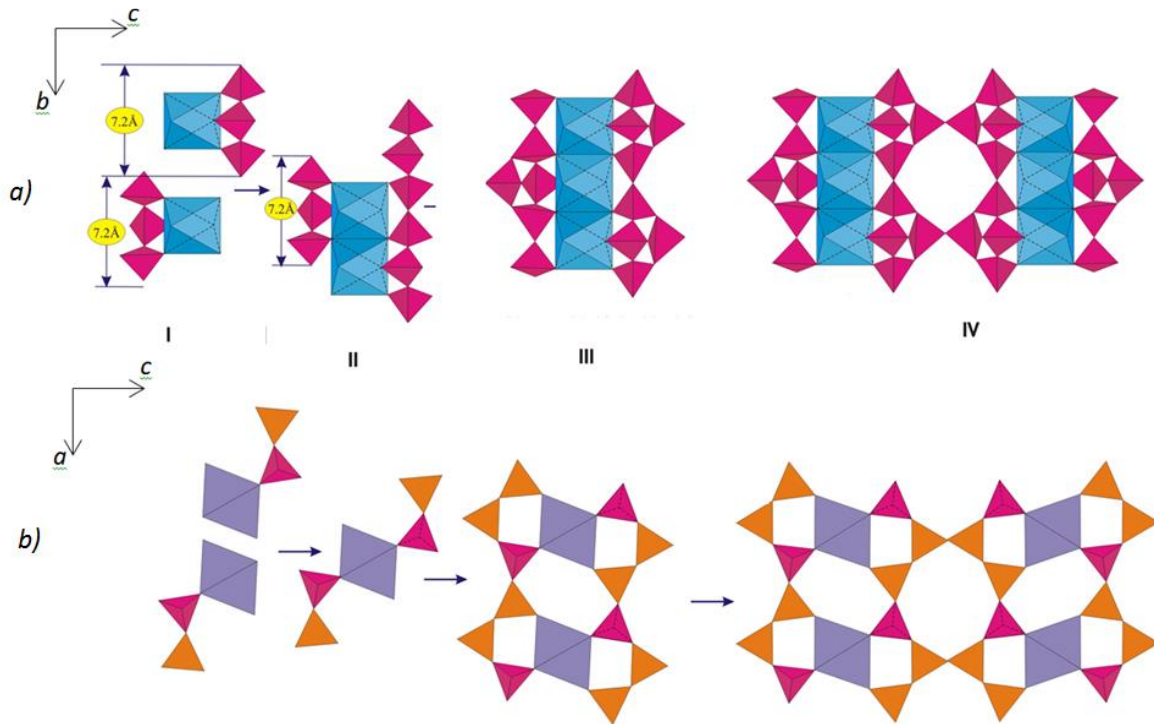


Рис. 4. Формирование структуры дельхаелита в двух проекциях из кластера типа С (а, б)

**Из кластеров типа Д (рис.1 Д)** при их полимеризации с вершинами боковых тетраэдров, триортогруппы превращаются в волластонитовую цепочку. Между октаэдрами структурной единицы в Е-положении располагаются атомы Са другого типа. В связанной параметром *c* структурной единице центральный тетраэдр триортогруппы одной вершиной обобщается со свободной вершиной октаэдра соседней октаэдрической колонки, а другой связывается с соответствующей вершиной тетраэдра соседней цепочки. В результате волластонитовые цепочки превращаются в ксонотлитовую ленту и создают гетерогенный структурный блок с составом  $Ca^E Ca(Si_6O_{17})(OH)_2$ . Тригональные призмы атомов кальция цементируют эквивалентные структурные блоки с формированием структуры типа ксонотлита с кристаллохимической формулой:  $Ca_4 [Ca^E Ca(Si_6O_{17})(OH)_2]$  (Hejny, Armbruster, 2001).

Структуры сажинита (Samara et al., 2006) и Na-, Nd-силиката (Чирагов, 2002) формируются из структурных блоков типа ксонотлита. В результате полимеризации двух энантиоморфных ксонотлитовых блоков ленты  $Si_6O_{17}$  превращаются в гофрированную тетраэдрическую сетку с составом  $Si_6O_{15}$ . Структура сажинита состоит из двух, а Na-, Nd-силиката – из четырех ксонотли-

товых блоков. В пустотах гетерогенного каркаса располагаются атомы Na и молекулы воды.

Описанная структурная иерархия отражается и в условиях образования минералов группы дельхайелита (Чирагов, Дорфман, 1981) и макдональдита (Cannillo et al., 1968). Образование дельхайелита связано с высокотемпературной стадией пегматитообразования на этапе поступления метаморфизирующих растворов, богатых калием. В парагенезисе с дельхайелитом постоянно находятся фенаксит, канасит, вадеит и т.д. Гидродельхайелит является продуктом гипергенезиса и гидротермального изменения дельхайелита. В этих условиях происходит вынос натрия, частично калия и всего фтора и хлора.

Структурный тип макдональдита связан с низкотемпературной стадией пегматитообразования или поздней гидротермальной стадией минералообразования. Однако во всех случаях среда должна быть сильно щелочной и богатой кальцием (для структурного типа макдональдита) или редкоземельными катионами (для структуры монтереджианита). Эти структурные особенности являются апробированными индикаторами для определения процессов минералообразования.

Кристаллоструктурные параметры триортосиликатов и их производных

№	Названия минерала и химич. состав	a (Å) α	b (Å) β	c (Å) γ	Пространст. группы	z	
1	K <sub>3</sub> HoSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (OH) <sub>2</sub>	5.385	13.552	13.198	Pcmm	4	A
2	K <sub>3</sub> HoSi <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	14.05	13.60	5.90	Pm2 <sub>1</sub> n	4	
3	волластонит Ca <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	7.88 90°	7.27 95.16°	7.07 103.27°	P <sub>1</sub> <sup>-</sup>	2	
4	фошагит Ca <sub>4</sub> [Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ](OH) <sub>2</sub>	10.32 90°	7.36 106.4°	7.04 90°	P <sub>1</sub> <sup>-</sup>	2	
1	бустамит Mn <sub>0.67</sub> Ca <sub>0.33</sub> SiO <sub>3</sub>	7.605 89.95°	7.102 94.39°	13.568 102.53°	P <sub>1</sub> <sup>-</sup>	12	B
2	макдональдит BaH <sub>2</sub> (Ca <sub>4</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>38</sub> ) · 10H <sub>2</sub> O	14.081	13.109	23.560	Cmcm	4	
3	монтереджианит Na <sub>4</sub> K <sub>2</sub> (Y,Ce) <sub>2</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>38</sub> · 8.3H <sub>2</sub> O	9.512	23.956 93.8°	9.617	P2 <sub>1</sub> /n	4	
1	дельхайелит K <sub>7</sub> Na <sub>3</sub> Ca <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>14</sub> O <sub>38</sub> F <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	24.86	7.070	6.53	Pmmn	1	C
2	гидродельхайелит (Ba,K) <sub>0.76</sub> Ca <sub>2</sub> AlSi <sub>7</sub> O <sub>17</sub> (OH) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	23.9532	7.032	6.605	Pmmn	2	
3	родезит HKCa <sub>2</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>19</sub> · 5H <sub>2</sub> O	23.428	6.557	7.063	Pmam	2	
1	ксонотлит Ca <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>17</sub> (OH) <sub>2</sub>	16.530	7.330 90°	7.040	P2/a	2	D
2	сажинит-(Ce) Na <sub>2</sub> Ce[Si <sub>6</sub> O <sub>14</sub> (OH) <sub>2</sub> ] · H <sub>2</sub> O	7.5	15.02	7.35	Pmm2	2	
3	Силикат - Na, Nd Na <sub>2</sub> Nd[Si <sub>6</sub> O <sub>14</sub> (OH) <sub>2</sub> ] · H <sub>2</sub> O	30.87	7.387	7.120	Cmm2	4	

ЛИТЕРАТУРА

- Теймуров Г.С., Чирагов М.И., Мамедов Х.С., Мустафаев Н.М. Кристаллохимические особенности превращения двуводрата сульфата кальция в полуводный гипс. Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы. Т. 15, No. 8, 1979, с. 1489-1491.
- Чирагов М.И., Рагимов К.Г., Мамедов Х.С. Кристаллическая структура синтетического триортосиликата K<sub>3</sub>H<sub>2</sub>HoSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>. Ученые Записки. Серия геологич. наук, No. 4, 1979, с. 8-15.
- Чирагов М.И., Рагимов К.Г., Мамедов Х.С., Дорфман М.Д. Кристаллическая структура гидродельхайелита KH<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(Si,Al)<sub>8</sub>O<sub>19</sub> · 6H<sub>2</sub>O. Докл. Акад. наук Аз.ССР, Т. 36, No. 12, с. 49-51.
- Чирагов М.И., Дорфман М.Д. Кристаллохимия минералов группы дельхайелита. Докл. Акад. наук СССР, Т. 260, 1981, с. 458-461.
- Чирагов М.И., Рагимов К.Г. Кристаллохимические особенности термического превращения K<sub>3</sub>HoSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub>. Материалы Всесоюзной конференции по кристаллохимии неорганических и координационных соединений. Бухара, 1986, с.129.
- Чирагов М.И., Пушаровский Д.Ю. Полисоматизм и структурные модели Са-силикатов. Кристаллография, Т. 36, No. 5, 1991, с. 1200-1206.
- Чирагов М.И. Сравнительная кристаллохимия кальциевых и редкоземельных силикатов. Чашыюглы. Баку, 2002, 360 с.
- Ширинова А.Ф. Сравнительная кристаллохимия смешанных структур силикатов. Ляман. Баку, 2018, 242 с.
- Aksenov S.M., Shipalkina N.V., Rastsvetaeva R.K., Rusakov V.S., Pekov I.V., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O. Iron-rich bustamite from Broken Hill, Australia: The crystal structure and cation-ordering features. Crystall. Reports, Vol. 60, 2015, pp. 340-345.

REFERENCES

- Aksenov S.M., Shipalkina N.V., Rastsvetaeva R.K., Rusakov V.S., Pekov I.V., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O. Iron-rich bustamite from Broken Hill, Australia: The crystal structure and cation-ordering features. Crystall. Reports, Vol. 60, 2015, pp. 340-345.
- Camara F., Ottolini L., Devouard B., Garvie L.A.J., Hawthorne F.C. Sazhinite-(La), Na<sub>3</sub>LaSi<sub>6</sub>O<sub>15</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, a new mineral from the Aris phonolite, Namibia: Description and crystal structure. Mineral. Mag., Vol. 70, No. 4, 2006, pp. 405-418.
- Cannillo E., Rossi G., Ungaretti Z. The crystal structure of macdonaldite. Atti Accad. Naz. Lincei, Rend Classe Sci. Fis. Mat. Nat., serie VIII, Vol. 45, 1968, pp. 399-414.
- Chiragov M.I., Ragimov K.G., Mamedov Kh.S. Crystal structure of the synthetic triorthosilicate K<sub>3</sub>H<sub>2</sub>HoSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>. Uchenye Zapiski ASU. Ser. geol. Sciences, 1979, No. 4, pp. 8-15 (in Russian).
- Chiragov M.I., Ragimov K.G., Mamedov Kh.S., Dorfman M.D. The crystal structure of hydrodelhayelite, KH<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(Si,Al)<sub>8</sub>O<sub>19</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Dokl. Akad. nauk Az,SSR, Vol. 36, No. 12, 1980, pp. 49-51 (in Russian).
- Chiragov M.I., Dorfman M.D. Crystal-chemistry of the minerals of the delhayelite group. Dok. Akad. Nauk SSSR, Vol. 260, 1981, pp. 458-461 (in Russian).
- Chiragov M.I., Ragimov K.G. Crystal-chemical features of the thermal conversion of K<sub>3</sub>HoSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub>. Materials of the All-Union conference on the crystal chemistry of inorganic and coordination compounds. Publishing of AS of the USSR. Bukhara, 1986, p. 129 (in Russian).
- Chiragov M.I., Pushcharovsky D.Y. Polysomatism and structural models of Ca-silicates. Kristallografiya, Vol. 36, No. 5, 1991, p. 1200-1206 (in Russian).
- Chiragov M.I. Comparative crystal chemistry of calcium and rare earth silicates. Chashyogly. Baku, 2002, 360 p. (in Russian).

- Camara F., Ottolini L., Devouard B., Garvie L.A.J., Hawthorne F.C. Sazhinite-(La),  $\text{Na}_3\text{LaSi}_6\text{O}_{15}(\text{H}_2\text{O})_2$ , a new mineral from the Aris phonolite, Namibia: Description and crystal structure. *Mineral. Mag.*, Vol. 70, No. 4, 2006, pp. 405-418.
- Cannillo E., Rossi G., Ungaretti Z. The crystal structure of macdonaldite. *Atti Accad. Naz. Lincei, Rend Classe Sci. Fis. Mat. Nat.*, serie VIII, Vol. 45, 1968, pp. 399-414.
- Ghose S., Gupta P.K.S., Campana C.F. Symmetry and crystal structure of monteregianite,  $\text{Na}_4\text{K}_2\text{Y}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{38} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , a double-sheet silicate with zeolitic properties. *Amer. Mineral.*, Vol. 72, 1987, pp. 365-374.
- Hawthorne F.C. Graphical enumeration of polyhedral clusters. *Acta Cryst.*, Vol. A39, 1983, pp. 724-736.
- Hawthorne F.C. Towards a structural classification of minerals: The  $\text{VI}^{\text{M}}\text{IV}^{\text{T}}\text{T}_2\text{O}_n$  minerals. *Amer. Mineral.*, Vol. 70, 1985, pp. 455-473.
- Hawthorne F.C. Structural hierarchy in  $\text{VI}^{\text{M}}\text{X}^{\text{III}}\text{T}_y\text{F}_z$  minerals. *Canad. Mineral.*, Vol. 24, 1986, pp. 625-642.
- Hejny C., Armbruster T. Polytypism in xonotlite  $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ . *Z. Kristallogr.*, Vol. 216, 2001, pp. 396-408.
- Hesse K.F., Liebau F., Merlino S. Crystal structure of rhodosite. *Z. Kristallogr.*, Vol. 199, 1992, pp. 25-48.
- Ito T., Sadanada R., Takeuchi Y., Tokonami M. The existence of partial mirrors in wollastonite. *Proc. Jpn. Acad.*, Vol. 45, 1969, pp. 913-918.
- Ghose S., Gupta P.K.S., Campana C.F. Symmetry and crystal structure of monteregianite,  $\text{Na}_4\text{K}_2\text{Y}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{38} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , a double-sheet silicate with zeolitic properties. *Amer. Mineral.*, Vol. 72, 1987, pp. 365-374.
- Hawthorne F.C. Graphical enumeration of polyhedral clusters. *Acta Cryst.*, Vol. A39, 1983, pp. 724-736.
- Hawthorne F.C. Towards a structural classification of minerals: The  $\text{VI}^{\text{M}}\text{IV}^{\text{T}}\text{T}_2\text{O}_n$  minerals. *Amer. Mineral.*, Vol. 70, 1985, pp. 455-473.
- Hawthorne F.C. Structural hierarchy in  $\text{VI}^{\text{M}}\text{X}^{\text{III}}\text{T}_y\text{F}_z$  minerals. *Canad. Mineral.*, Vol. 24, 1986, pp. 625-642.
- Hejny C., Armbruster T. Polytypism in xonotlite  $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ . *Z. Kristallogr.*, Vol. 216, 2001, pp. 396-408.
- Hesse K.F., Liebau F., Merlino S. Crystal structure of rhodosite. *Z. Kristallogr.*, Vol. 199, 1992, pp. 25-48.
- Ito T., Sadanada R., Takeuchi Y., Tokonami M. The existence of partial mirrors in wollastonite. *Proc. Jpn. Acad.*, Vol. 45, 1969, pp. 913-918.
- Shirinova A.F. Comparative crystal chemistry of mixed silicates structures. *Baku*, 2018, 242 p. (in Russian).
- Teymurov G.S., Chiragov M.I., Mamedov Kh.S., Mustafayev N.M. Crystal-chemical features of the conversion of calcium sulfate dihydrate into semi-aqueous gypsum. *Inorganic Materials. Izvestiya of Academy of Sciences of the USSR*, Vol. 15, No. 8, 1979, pp. 1489-1491.

## СТРУКТУРНАЯ ИЕРАРХИЯ Са- и TR-ТРИОРТОСИЛИКАТОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Ширинова А.Ф., Чирагов М.И.

Кафедра кристаллографии, минералогии и геохимии

Бакинского Государственного Университета

AZ 1148, Баку, Азербайджан, ул. академика Захида Халилова, 23:afashf@rambler.ru

**Резюме.** Известно, что физико-химические свойства и парагенетические особенности минералов связаны с их кристаллической структурой. Иерархальная схема исследования структур минералов показывает, что классификация по химическому составу не дает полного представления о свойствах минералов. Принимая во внимание известные работы М.И. Чирагова и Ф.С. Hawthorne о структурной классификации минералов, впервые в настоящей статье используя метод сравнительной кристаллохимии и структурную иерархию, рассматриваются структуры Са- и TR-триортосиликатов и их производных. Структурная иерархия минералов основывается на первичной полимеризации разнотипных координационных полиэдров, в результате которой формируются родоначальные структурные миалы или кластеры. С учетом симметрии триортосиликатов и формы полимеризации тетраэдров с Са- и TR-октаэдрами, выделены кластеры четырех типов, отличающиеся по конфигурациям и химическим составам  $[\text{M}(\text{Si}_3\text{O}_{10})(\text{H}_2\text{O})_3]$ ,  $[\text{M}(\text{Si}_3\text{O}_{10})_2]$ ,  $[\text{M}(\text{Si}_3\text{O}_{10})(\text{H}_2\text{O})_4]$  и  $[\text{M}(\text{Si}_3\text{O}_{10})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . В зависимости от формы полимеризации кластеров, представлена иерархальная схема формирования структурных типов Са- и TR-триортосиликатов и их производных. В результате образуются структурные блоки и смешанные каркасы, в пустотах которых в Са-силикатах располагаются атомы кальция, а в TR-силикатах – атомы натрия или калия. По химическому составу и форме кремнекислородного радикала минералы дельхайелит и макдональдит включены в одну группу. Согласно структурной классификации с выделением кластеров выявлено, что структуры этих минералов формируются из двух разных по конфигурации миалов и, следовательно, в результате их полимеризации образуются различные структурные типы. Обоснование структурной иерархии отражается в условиях образования минералов группы дельхайелита и макдональдиита. Образование дельхайелита связано с высокотемпературной стадией пегматитообразования на этапе поступления метаморфизирующих растворов, богатых калием. Гидродельхайелит является продуктом гипергенеза и гидротермального изменения дельхайелита. В этих условиях происходит вынос натрия, частично калия и всего фтора и хлора. Структурный тип макдональдиита связан с низкотемпературной стадией пегматитообразования или с поздней гидротермальной стадией минералообразования. Однако во всех случаях среда должна быть сильно щелочной и богатой кальцием для структурного типа макдональдиита или редкоземельными катионами для структуры монтереджаниита. Эти структурные особенности являются апробированными индикаторами для процессов минералообразования.

**Ключевые слова:** Са- и TR-триортосиликаты, кластеры, структурные единицы, структурные блоки, формирование структур

## Ca- və TR-triortosilikatları və onların törəmələrinin quruluş iyerarxiyası

Şirinova A.F., Çiragov M.İ.

Bakı Dövlət Universiteti, Kristalloqrafiya, mineralogiya və geokimya kafedrası  
AZ1148, Bakı, Azərbaycan, Ak.Zahid Xəlilov, 23: afashf@rambler.ru

**Xülasə.** Məlumdur ki, mineralların fiziki-kimyəvi xassələri və paragenetik xüsusiyyətləri onların kristal quruluşları ilə əlaqəlidir. Mineralların quruluşunun iyerarxiik sxeminin tədqiqi göstərir ki, onların kimyəvi tərkibə görə təsnifatı mineralların xüsusiyyətləri barədə tam məlumat vermir. M.İ.Çiragovun və F.S.Hautornenin mineralların quruluş təsnifatı barədə elmi əsərlərini nəzərə alaraq, ilk dəfə müqayisəli kristallokimya üsulu ilə quruluş iyerarxiyasına əsaslanaraq Ca- və TR- triortosilikatları və onların törəmələrinin quruluşları öyrənilmişdir. Mineralların quruluş iyerarxiyası müxtəlif növ koordinasiya poliedrlərinin polimerləşməsinə əsaslanır və nəticədə ilkin quruluş minalları və ya klasterləri formalaşır. Triortosilikatların simmetriyasını və tetraedrlərin Ca- və TR oktaedrləri ilə polimerləşmə formalarını nəzərə alaraq konfigurasiyaları və kimyəvi tərkibləri ilə fərqlənən dörd tip klasterlər ayrılmışdır:  $[M(Si_3O_{10})(H_2O)_3]$ ,  $[M(Si_3O_{10})_2]$ ,  $[M(Si_3O_{10})(H_2O)_4]$  və  $[M(Si_3O_{10})_2(H_2O)_2]$ . Klasterlərin polimerləşmə formasından asılı olaraq Ca- və TR triortosilikatları və onların törəmələrinin quruluş növlərinin əmələ gəlməsi üçün iyerarxiik bir sxem təqdim olunur. Nəticədə, boşluqlarında kalsium atomlarının Ca-silikatlarda, TR silikatlarında isə natrium və ya kalium atomlarının yerləşdiyi quruluş blokları və qarışıq karkaslar formalaşır. Silisium-oksigen radikalının kimyəvi tərkibinə və formasına görə delxayelit və makdonaldit mineralları bir qrupa daxil edilmişdir. Klasterlərin ayrılması ilə quruluş təsnifatına əsasən təyin edilmişdir ki, bu mineralların quruluşları iki fərqli konfigurasiyada olan minallardan formalaşır və bunların polimerləşməsi nəticəsində müxtəlif quruluş tipləri yaranır. Struktur iyerarxiyanın əsaslandırılması delxayelit və makdonaldit qruplarının minerallarının əmələgəlmə şəraitlərində əks olunur. Delxayelitin əmələ gəlməsi yüksək temperaturlu peqmatitəmələgəlmə mərhələsində kaliumla zəngin metamorfik məhlulların daxil olması ilə əlaqələndirilir. Hidrodelxayelit delxayelitin hipergenezinin və hidrotermal dəyişilməsinin məhsuludur. Bu şəraitdə natrium, qismən kalium və bütün flüor və xlor xaric olunur. Makdonaldit tip quruluş peqmatitəmələgəlmənin aşağı temperatur mərhələsi ilə və ya gec hidrotermal mineraləmələgəlmə mərhələsi ilə əlaqədardır. Bununla birlikdə, bütün hallarda mühit yüksək dərəcədə qələvi olmalıdır və makdonaldit quruluş növü üçün kalsiumla, montereciyanit quruluşu üçün isə nadir-torpaq kationları ilə zəngin olmalıdır. Bu struktur xüsusiyyətlər mineraləmələgəlmə prosesləri üçün sübut olunmuş indikator göstəricilərdir.

**Açar sözlər:** Ca- və TR triortosilikatlar, klasterlər, quruluş vahidləri, quruluş blokları, quruluşların formalaşması