

УДК 549.674.3 (477.87)

Е.Е. Гречановская

МЕТРИКА ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ И Si/Al-ОТНОШЕНИЕ В ЦЕОЛИТАХ РЯДА ГЕЙЛАНДИТ — КЛИНОПТИЛОЛИТ СОКИРНИЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЗАКАРПАТЬЕ, УКРАИНА)

С помощью методов химического и рентгеноструктурного анализа исследованы кристаллохимические характеристики и структурные особенности клиноптилолитов Сокирницкого месторождения (Закарпатье, Украина). Установлено, что значение заряда каркаса Q_F и количество обменных катионов Q_R , вошедших в каналы структуры цеолита после замещения кремния алюминием в тетраэдрах, практически равны. Значение избыточного заряда каркаса закарпатских клиноптилолитов ΔQ меняется в пределах 0,03—0,381. Si/Al-отношение для закарпатских клиноптилолитов варьирует в пределах 3,85—4,13. Показано, что с ростом содержания Si в каркасе структуры клиноптилолита параметры элементарной ячейки a и c уменьшаются. Это объясняется меньшим размером тетраэдров SiO_4 по сравнению с тетраэдрами AlO_4 . Расширение по осям a и c приводит к сжатию по оси b . Получены линейные зависимости изменения параметров элементарной ячейки от степени замещения кремния алюминием, которые можно использовать для расчета Si/Al-отношения в цеолитах группы гейландита: 1) $Si/Al = (1,78534 - a)/0,00457$; $R = 0,89$; 2) $Si/Al = (0,74773 - c)/0,00166$; $R = 0,85$; 3) $Si/Al = (1,19903 - S)/0,00215$; $R = 0,89$. Применение этих зависимостей при диагностике цеолитов группы гейландита возможно только для крайних членов изоморфного ряда гейландит — клиноптилолит, поскольку цеолиты промежуточного типа обычно имеют гетерогенное строение. Приведенные зависимости важны не только с точки зрения генетической характеристики минерала, но и для характеристики цеолита как руды.

E-mail: e.grechanovskaya@gmail.com

Введение. Цеолиты ряда гейландит — клиноптилолит представляют собой изоморфный ряд, крайними членами которого служат гейландит $(Na, K)(Ca, Mg)_4[(Al_9Si_{27})O_{72}] \cdot 24H_2O$ и клиноптилолит $(Na, K)_6[(Al_6Si_{30})O_{72}] \cdot 20H_2O$. Они имеют моноклинную симметрию, пространственную группу $C2/m$ и параметры элементарной ячейки: гейландит — $a = 1,772$, $b = 1,79$, $c = 0,743$ нм, $\beta = 116,42$ [5] и клиноптилолит — $a = 1,769$, $b = 1,79$, $c = 0,741$ нм, $\beta = 116,42$ [12]. Si/Al-отношение в ряду гейландит — клиноптилолит изменяется от 2,5 до 5,5 [6—9].

Структуры цеолитов ряда гейландит — клиноптилолит взаимно подобны. В их основе — открытый тетраэдрический каркас, имеющий отрицательный заряд и систему каналов, величина которых определяется содержанием кремнезема [7]. Каркас структуры образован

сеткой восьми- (канал B) и десятичленных (канал A) колец (рис. 1, a), расположенных в плоскости ab , и восьмичленных колец (канал C) — в плоскости bc (рис. 1, b). Каналы в структуре заполнены катионами, которые занимают позиции $M1$ (Na), $M2$ (Ca), $M3$ (K) и $M4$ (Mg), и молекулами воды. Вода входит в структуру, образуя гидратные оболочки (сферы) вокруг обменных катионов в каналах.

Атомы кремния и алюминия заселяют тетраэдрические позиции $T1$, $T2$, $T3$, $T4$ и $T5$, причем атомы алюминия расположены преимущественно в позиции $T2$. В клиноптилолитах заселенность этой позиции атомами алюминия незначительна, тогда как у гейландитов — достаточно высока.

Замещение кремния алюминием в цеолитах ряда гейландит — клиноптилолит приводит к появлению избыточного отрицательного заряда каркаса, который нейтрализуется входением в каналы структуры положительно заря-

женных ионов щелочных и щелочноземельных металлов. Количество обменных катионов должно соответствовать содержанию алюминия в тетраэдрах T_2 . Согласно правилу Ловенштейна, количество алюминия в кремнекислородном каркасе может быть меньше либо равно содержанию кремния, но никак не больше его [7].

При диагностике цеолитов ряда гейландит — клиноптилолит значение $Si/Al = 4$ принимается как условная граница между гейландитом и клиноптилолитом [6, 7–9]: минералы с отношением $Si/Al \leq 4,0$ следует относить к гейландитам, а с $Si/Al > 4,0$ — к клиноптилолитам. Между гейландитом и клиноптилолитом нет четкой границы, поэтому выделяют гейландит с $Si/Al = 2,5–4,0$, высококремниевый гейландит или гейландит промежуточного типа с $Si/Al = 4,0–4,5$ и клиноптилолит — $Si/Al = 4,5–5,5$.

Распределение кремния и алюминия в тетраэдрическом каркасе в значительной степени зависит от положения катионов в каналах структуры. В гейландитах доминируют катионы кальция и магния ($Ca^{2+} + Mg^{2+} \gg Na^+ > K^+$) [6, 9]. В высококремниевом гейландите содержание щелочных катионов повышается, но ионы кальция и магния продолжают оставаться доминирующими в обменном комплексе ($Ca^{2+} + Mg^{2+} > Na^+ \gg K^+$). В низкокремниевых клиноптилолитах обменные позиции также в основном заняты катионами кальция и магния, однако для них характерно преобладание катионов калия над натрием ($Ca^{2+} + Mg^{2+} > Na^+ \ll K^+$). В клиноптилолите всегда преобладают катионы натрия ($Ca^{2+} + Mg^{2+} < Na^+ > K^+$).

Многие годы продолжается дискуссия о

номенклатуре цеолитов гейландит-клиноптилолитового ряда и их диагностике. До сих пор окончательно не решен вопрос о доминирующем параметре при диагностике цеолитов этого ряда: Si/Al -отношение, тип обменного катиона или оба параметра вместе [3, 6, 8, 9].

Учитывая, что термоустойчивость — важная технологическая характеристика цеолита как руды, важно выбрать методiku, с помощью которой можно было бы надежно диагностировать цеолиты ряда гейландит — клиноптилолит. Поскольку клиноптилолит встречается в природе в виде тонкокристаллических (мелкозернистых) образований, которые трудно отделить от минералов-примесей, самый надежный метод исследований — рентгеноструктурный анализ.

Цель работы — изучение вариации параметров элементарной ячейки в структуре цеолитов и выявление зависимости структурных параметров цеолитов от Si/Al -отношения в тетраэдрах. При этом основное внимание уделено породообразующим клиноптилолитам Сокирицкого месторождения (Закарпатье).

Объекты исследования. *Клиноптилолит* — основной минерал и полезный компонент цеолитизированных туфов месторождения Сокирица. Природный материал в редких случаях мономинеральный. Однако примеси других минералов не позволяют определить Si/Al -отношение в цеолите с помощью стандартных методов химического анализа. Содержание минералов-примесей варьирует в зависимости от степени цеолитизации исходного материала (туфа) и его состава. Примеси в цеолитизированном туфе можно разделить на две группы: новообразованные в процессе цеолитизации вулканического стекла — клиноптилолит, мор-

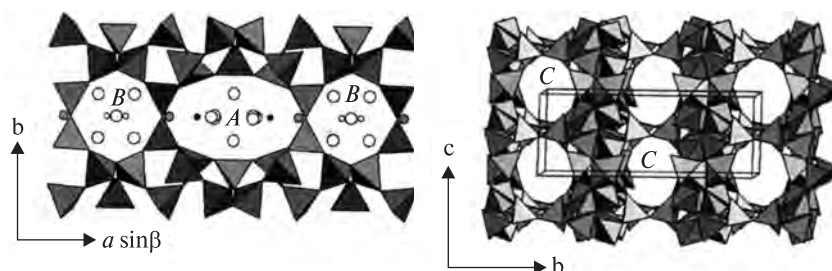


Рис. 1. Проекция структуры гейландита: a — в плоскости (001) — большой канал A образован десятичленными кольцами ($5,4 \times 9,43$), канал B — восьмичленными кольцами ($5,8 \times 6,35$); b — в плоскости (100) — канал C , параллельный [100], образован эллипсоидальными восьмичленными кольцами [7]

Fig. 1. The heulandite structure projection: a — in a plane (001), showing the channel A formed by ten-membered rings (5.4×9.43) and channel B — by eight-member rings (5.8×6.35); b — in plane (100), showing the elliptical channel C , formed by eight-member rings

денит и другие цеолиты, кварц, опал, тридимит; присущие пирокластике — плагиоклаз, кварц, биотит, магнетит.

В цеолитовой породе Сокирницкого месторождения основным примесным минералом служит кварц. Его содержание составляет 5—40 % и более. Основная масса кварца представлена тонкозернистой (до 0,01 мм) разновидностью, которая образует тесные сростания с клиноптилолитом. Количество слюды достигает 7 %, плагиоклаза — 3, морденита — 4. Для исследований отобраны образцы цеолитового туфа с наименьшим количеством кварца, не содержащие также других примесных минералов.

Методы исследования. *Химический анализ.* Состав клиноптилолита определен с помощью общего химического анализа. После определения количества кварца в пробе с помощью рентгеноструктурного анализа результаты химического анализа были пересчитаны на 100 %. По результатам пересчета определены основные кристаллохимические характеристики клиноптилолита — заряд кремний-алюмокислородного каркаса $Q_F = 36/[(Si/Al) + 1]$, содержание катионов в каналах структуры (экстракаркасных) и избыточный заряд каркаса.

Количественный рентгенофазовый анализ цеолитового туфа. Преимущественно образцы пород месторождения Сокирница представлены смесью двух основных фаз: клиноптило-

лита (>60 %) и кварца. По результатам предварительного исследования, в большинстве образцов суммарное содержание примесных фаз не превышает 5 %, поэтому исследуемую систему можно считать бинарной.

Анализ бинарной системы выполнен способом добавки известного количества кварца (способ Александра и Клуга) [1]:

$$X_i = \xi_i \frac{A_0}{A_1 - A_0},$$

где ξ_i — величина добавки кварца в граммах на 1 г пробы, A_0 — отношение значений интенсивности рефлексов искомой фазы i (клиноптилолита) к фазе l (кварца); A_1 — то же после добавления в пробу фазы i в количестве ξ_i . Применен также расчетный способ по уравнению:

$$\ln q = K \exp(m \ln R),$$

где $q = p/(1 - p)$, p — доля фазы в смеси; K и m — константы эталонных смесей.

В качестве эталона для расчета содержания сокирницкого клиноптилолита был выбран клиноптилолит Шивиртуйского месторождения (Забайкалье), не содержащий кварца. Он хорошо окристаллизован и показал четкую дифракционную картину.

Определение параметров элементарной ячейки. Образцы клиноптилолита сканировали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2, $Cu_{K\alpha}$ -излучение со скоростью 0,5°/мин. Расчет па-

Таблица 1. Результаты химического анализа цеолитов группы гейландита
Table 1. The chemical analysis results for heulandite group of zeolites

| Компонент | Месторождение | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|
| | Сокирница | | | | | | | | | | | | | |
| | ЗК-51 | ЗК-58 | ЗК-68 | ЗК-70 | ЗК-73 | ЗК-76 | ЗК-77 | ЗК-78 | 63/2477 | 99/3760 | 83/4528 | 107/3605 | 107/3625 | 132/4368 |
| SiO ₂ | 63,68 | 63,23 | 63,26 | 63,88 | 63,55 | 63,05 | 62,85 | 63,35 | 63,85 | 63,55 | 63,35 | 63,25 | 63,55 | 63,05 |
| TiO ₂ | 0,17 | 0,18 | 0,18 | 0,10 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,20 |
| Al ₂ O ₃ | 12,98 | 12,85 | 12,48 | 12,88 | 12,5 | 12,6 | 12,6 | 12,65 | 12,55 | 12,55 | 12,95 | 12,55 | 12,45 | 13,05 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,85 | 0,80 | 1,14 | 0,95 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 0,85 | 1,36 | 0,80 | 1,35 | 0,8 | 1,12 | 1,35 |
| MnO | 0,04 | 0,01 | 0,02 | 0,02 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,08 |
| MgO | 0,58 | 0,30 | 0,57 | 0,57 | 0,65 | 0,65 | 0,65 | 0,45 | 0,25 | 0,18 | 0,2 | 0,15 | 0,15 | 0,15 |
| CaO | 2,28 | 1,80 | 1,42 | 1,70 | 1,06 | 0,94 | 1,06 | 1,60 | 1,82 | 1,62 | 3,15 | 1,85 | 1,82 | 3,58 |
| Na ₂ O | 3,25 | 4,08 | 3,56 | 3,36 | 4,05 | 4,5 | 3,85 | 4,05 | 3,78 | 4,15 | 2,65 | 3,75 | 3,85 | 2,50 |
| K ₂ O | 1,85 | 2,28 | 2,8 | 3,0 | 2,5 | 2,1 | 2,5 | 2,25 | 2,85 | 2,25 | 2,94 | 2,82 | 2,68 | 2,54 |
| H ₂ O ⁻ | 5,5 | 5,65 | 5,8 | 5,0 | 5,3 | 6,0 | 6,5 | 6,0 | 4,8 | 6,0 | 4,0 | 6,0 | 5,6 | 4,6 |
| H ₂ O ⁺ | 8,4 | 8,25 | 8,21 | 8,3 | 8,05 | 7,88 | 7,95 | 8,0 | 9,2 | 8,0 | 8,75 | 8,25 | 8,3 | 8,7 |
| Сумма | 99,58 | 99,43 | 99,47 | 99,76 | 99,09 | 99,15 | 99,39 | 99,43 | 99,69 | 99,33 | 99,57 | 99,65 | 99,75 | 99,68 |

Примечание. Анализы выполнены в лаборатории отдела геохимии техногенных металлов и аналитической химии А.В. Ренкас).

раметров элементарной ячейки (программа X-RAY) проводился по набору 19 рефлексов в области углов 16–45° 2θ. Исследовано более 100 образцов сокирницкого клиноптилолита, по результатам построены дискриминационные диаграммы зависимостей $a - b$, $b - c$ и $a - c$. Для построения трендов зависимостей Si/Al от параметров элементарной ячейки полученные данные были дополнены сведениями из литературных источников об основных структурных характеристиках природных цеолитов ряда гейландит — клиноптилолит из разных месторождений мира [6, 9, 10, 12, 13].

Результаты исследований и их обсуждение.

Результаты пересчета химического анализа клиноптилолита из Сокирницкого месторождения и некоторых месторождений России приведены в табл. 1. Кристаллохимические коэффициенты, рассчитанные на 72 атома кислорода, и основные характеристики каркаса клиноптилолита приведены в табл. 2.

Ошибка химического анализа (E , %) составляет 0,1–5,6. Пересчет химического анализа на 100 % после определения количества кварца с помощью метода рентгенофазового анализа позволяет получить кристаллохимические формулы (табл. 2), из которых следует, что Si/Al-отношение закарпатских клиноптилолитов варьирует в пределах 3,85–4,13. Рассчитанные значения заряда каркаса Q_F и количество обменных катионов Q_R , вошедших в

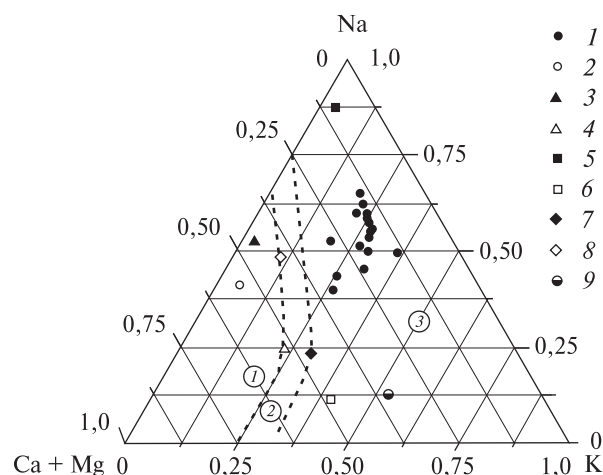


Рис. 2. Диаграмма Г. Минато для цеолитов ряда гейландит — клиноптилолит. Месторождения: 1 — Сокирница, 2 — Нижняя Тунгуска, 3 — Тува, 4 — Шивыртуй, 5 — Гектор, 6 — Бели Пласт, 7 — Голобродово, 8 — Дзегви, 9 — Трас. Поля (цифры на рисунке): 1 — гейландит, 2 — промежуточные цеолиты группы гейландита, 3 — клиноптилолит

Fig. 2. G. Minato diagram for zeolites of heulandite-clinoptilolite series. Deposits: 1 — Sokyrnitsya, 2 — Lower Tunguska, 3 — Tuva, 4 — Shyvyrtuy, 5 — Hector, 6 — Beli Plast, 7 — Golobrodovo, 8 — Dzegvi, 9 — Trass. Fields (numbers on a picture): 1 — heulandite, 2 — intermediate zeolites of heulandite series, 3 — clinoptilolite

каналы структуры цеолита, практически равны. Из табл. 2 видно, что значение избыточного заряда каркаса ΔQ изменяется от 0,03 до 0,381.

Для основной массы низкокремниевых сокирницких клиноптилолитов характерно преобладание обменного натрия над кальцием, магнием и калием. Повышенное содержание кальция и магния наблюдается только в верхней части разреза Сокирницкого месторождения. В клиноптилолите отношение $Ca : Mg : Na : K = 1 : 0,3 : 3 : 1$ или $1 : 0,5 : 3 : 2$. Это наиболее характерно для клиноптилолитов с Si/Al-отношением более 4,5. Эти особенности обменного комплекса показаны на рис. 2 [11]. На диаграмму дополнительно нанесены точки химического состава упомянутых выше известных клиноптилолитовых месторождений: Бели Пласт, Голобродово, Трас (Болгария), Гектор (США), Дзегви (Грузия), Сокирница (Закарпатье, Украина), Нижняя Тунгуска (Красноярский край, Россия), Тува (Тувинское, Средняя Сибирь, Россия), Шивыртуй (Забайкалье, Россия) [4].

Цеолиты месторождений Сокирница и Гектор попадают в поле клиноптилолита. Цеоли-

| | | | Нижняя Тунгуска | Тува | Шивыртуй |
|----------|----------|----------|-----------------|--------|----------|
| 132/4371 | 136/3281 | 136/3286 | 135/91 | 136/91 | 137/91 |
| 62,8 | 62,5 | 63,05 | 60,56 | 63,50 | 62,75 |
| 0,2 | 0,2 | 0,2 | — | 0,01 | 0,01 |
| 12,95 | 12,6 | 12,80 | 15,04 | 12,05 | 12,70 |
| 1,2 | 1,10 | 1,15 | 0,40 | 0,08 | 0,85 |
| 0,03 | 0,03 | 0,03 | — | 0,02 | 0,00 |
| 0,05 | 0,25 | 0,10 | 0,1 | 0,05 | 0,85 |
| 3,45 | 2,45 | 2,5 | 5,77 | 4,05 | 3,88 |
| 2,75 | 2,95 | 3,45 | 2,5 | 2,65 | 1,28 |
| 2,46 | 3,04 | 2,76 | 0,45 | 0,2 | 1,89 |
| 5,3 | 6,0 | 4,8 | 5,2 | 7,05 | 6,5 |
| 8,6 | 8,4 | 8,6 | 9,4 | 8,8 | 9,0 |
| 99,79 | 99,52 | 99,44 | 99,42 | 98,91 | 99,71 |

ИГМР им. Н.П. Семеновко НАН Украины (аналитик)

Таблица 2. Кристаллохимические характеристики цеолитов группы гейландита
Table 2. Crystal chemistry parameters for heulandite group of zeolites

| Номер образца | Кристаллохимическая формула | Si/Al | [Al ³⁺ + Fe ³⁺] | Q _R | Q _F | ΔQ | E, % |
|--|---|-------|--|----------------|----------------|--------|------|
| <i>Месторождение Сокирница</i> | | | | | | | |
| 3К-51 | (Mn _{0,01} Mg _{0,39} Ca _{1,10} Na _{2,85} K _{1,07})(Si _{28,80} Al _{6,9} Ti _{0,06} Fe ³⁺ _{0,29})O ₇₂ · 21,6H ₂ O | 3,998 | 7,204 | 6,939 | 7,203 | 0,265 | 3,8 |
| 3К-58 | (Mn _{0,01} Mg _{0,20} Ca _{0,88} Na _{3,60} K _{1,32})(Si _{28,79} Al _{6,89} Ti _{0,06} Fe ³⁺ _{0,27})O ₇₂ · 21,3H ₂ O | 4,018 | 7,166 | 7,098 | 7,174 | 0,068 | 0,9 |
| 3К-68 | (Mn _{0,01} Mg _{0,39} Ca _{0,69} Na _{3,15} K _{1,63})(Si _{28,87} Al _{6,71} Ti _{0,06} Fe ³⁺ _{0,39})O ₇₂ · 21,1H ₂ O | 4,066 | 7,1 | 6,96 | 7,106 | 0,14 | 2,0 |
| 3К-70 | (Mn _{0,01} Mg _{0,38} Ca _{0,82} Na _{2,94} K _{1,73})(Si _{28,82} Al _{6,84} Ti _{0,03} Fe ³⁺ _{0,32})O ₇₂ · 21,3H ₂ O | 4,021 | 7,166 | 7,091 | 7,17 | 0,067 | 0,9 |
| 3К-73 | (Mn _{0,01} Mg _{0,44} Ca _{0,52} Na _{3,57} K _{1,45})(Si _{28,87} Al _{6,69} Ti _{0,07} Fe ³⁺ _{0,41})O ₇₂ · 21,0H ₂ O | 4,067 | 7,099 | 6,951 | 7,104 | 0,148 | 2,1 |
| 3К-76 | (Mn _{0,01} Mg _{0,44} Ca _{0,46} Na _{3,98} K _{1,22})(Si _{28,78} Al _{6,77} Ti _{0,07} Fe ³⁺ _{0,41})O ₇₂ · 21,5H ₂ O | 4,0 | 7,187 | 7,034 | 7,2 | 0,153 | 2,2 |
| 3К-77 | (Mn _{0,01} Mg _{0,44} Ca _{0,52} Na _{3,42} K _{1,46})(Si _{28,81} Al _{6,80} Ti _{0,07} Fe ³⁺ _{0,41})O ₇₂ · 20,8H ₂ O | 3,99 | 7,217 | 6,836 | 7,214 | 0,381 | 5,6 |
| 3К-78 | (Mn _{0,01} Mg _{0,30} Ca _{0,78} Na _{3,58} K _{1,31})(Si _{28,85} Al _{6,79} Ti _{0,07} Fe ³⁺ _{0,29})O ₇₂ · 21,2H ₂ O | 4,077 | 7,077 | 7,079 | 7,091 | -0,002 | 0,03 |
| 63/2477 | (Mn _{0,01} Mg _{0,17} Ca _{0,88} Na _{3,31} K _{1,64})(Si _{28,82} Al _{6,67} Ti _{0,07} Fe ³⁺ _{0,46})O ₇₂ · 21,1H ₂ O | 4,04 | 7,133 | 7,065 | 7,143 | 0,068 | 0,9 |
| 99/3760 | (Mn _{0,01} Mg _{0,12} Ca _{0,79} Na _{3,67} K _{1,308})(Si _{28,96} Al _{6,738} Ti _{0,07} Fe ³⁺ _{0,27})O ₇₂ · 20,8H ₂ O | 4,13 | 6,952 | 6,825 | 7,017 | 0,127 | 1,9 |
| 83/4528 | (Mn _{0,01} Mg _{0,13} Ca _{0,52} Na _{2,32} K _{1,69})(Si _{28,59} Al _{6,88} Ti _{0,07} Fe ³⁺ _{0,46})O ₇₂ · 22,3H ₂ O | 3,89 | 7,339 | 7,342 | 7,362 | -0,003 | 0,1 |
| 107/3605 | (Mn _{0,01} Mg _{0,10} Ca _{0,91} Na _{3,32} K _{1,64})(Si _{28,91} Al _{6,76} Ti _{0,07} Fe ³⁺ _{0,27})O ₇₂ · 21,1H ₂ O | 4,11 | 7,031 | 7,007 | 7,045 | 0,024 | 0,3 |
| 107/3625 | (Mn _{0,01} Mg _{0,10} Ca _{0,89} Na _{3,39} K _{1,55})(Si _{28,90} Al _{6,67} Ti _{0,07} Fe ³⁺ _{0,38})O ₇₂ · 21,2H ₂ O | 4,098 | 7,053 | 6,951 | 7,061 | 0,102 | 1,5 |
| 132/4368 | (Mn _{0,03} Mg _{0,10} Ca _{1,73} Na _{2,19} K _{1,46})(Si _{28,52} Al _{6,95} Ti _{0,07} Fe ³⁺ _{0,46})O ₇₂ · 22,2H ₂ O | 3,85 | 7,414 | 7,392 | 7,423 | 0,022 | 0,3 |
| 132/4371 | (Mn _{0,01} Mg _{0,03} Ca _{1,68} Na _{2,43} K _{1,43})(Si _{28,59} Al _{6,94} Ti _{0,07} Fe ³⁺ _{0,41})O ₇₂ · 22,1H ₂ O | 3,89 | 7,355 | 7,313 | 7,362 | 0,042 | 0,6 |
| 136/3281 | (Mn _{0,01} Mg _{0,17} Ca _{1,21} Na _{2,63} K _{1,78})(Si _{28,73} Al _{6,82} Ti _{0,07} Fe ³⁺ _{0,38})O ₇₂ · 21,8H ₂ O | 3,99 | 7,202 | 7,191 | 7,214 | 0,011 | 1,4 |
| 136/3286 | (Mn _{0,01} Mg _{0,07} Ca _{1,22} Na _{3,04} K _{1,60})(Si _{28,68} Al _{6,86} Ti _{0,07} Fe ³⁺ _{0,39})O ₇₂ · 22,1H ₂ O | 3,96 | 7,25 | 7,242 | 7,264 | 0,008 | 1,1 |
| <i>Месторождение Нижняя Тунгуска (Красноярский край)</i> | | | | | | | |
| 135/91 | (Mg _{0,07} Ca _{2,83} Na _{2,22} K _{0,26})(Si _{27,74} Al _{8,11} Fe ³⁺ _{0,14})O ₇₂ · 23,9H ₂ O | 3,36 | 8,252 | 8,283 | 8,257 | 0,031 | 3,7 |
| <i>Месторождение Тува (Средняя Сибирь)</i> | | | | | | | |
| 136/91 | (Mn _{0,01} Mg _{0,03} Ca _{2,01} Na _{2,38} K _{0,12})(Si _{29,40} Al _{6,57} Ti _{0,01} Fe ³⁺ _{0,03})O ₇₂ · 22,8H ₂ O | 4,45 | 6,599 | 6,598 | 6,605 | 0,001 | 0,1 |
| <i>Месторождение Шивиртуй (Забайкалье)</i> | | | | | | | |
| 137/91 | (Mg _{0,58} Ca _{1,91} Na _{1,17} K _{1,11})(Si _{28,82} Al _{6,87} Fe _{0,29})O ₇₂ · 23,1H ₂ O | 4,02 | 7,104 | 7,259 | 7,143 | -0,095 | 1,3 |

При меч а н и е. E, % = (Al(+Fe³⁺) - Al_{теор}/Al_{теор}) - Al_{теор}/Al_{теор}, где Al_{теор} = (Na + K) + 2(Ca + Mg + Mn) · 100 %; Q_F - заряд каркаса (Al_mSi_nO₇₂)^{-q} клиноптилолита; Q_F = 36/[(Si/Al) + 1]; Q_R - сумма обменных катионов; ΔQ - избыточный заряд каркаса, ΔQ = [Al³⁺ + Fe³⁺] - Q_R.

ты месторождений Бели Пласт и Трас попали в поле кальциевых клиноптилолитов, что не совсем соответствует их значению Si/Al-отношения. В поле цеолитов промежуточного типа попали клиноптилолиты месторождений Шивыртуй, Голобродово и Дзегви, в поле гейландитов — цеолиты месторождений Нижняя Тунгуска и Тува.

Цеолиты из разных месторождений заметно различаются по соотношению кремнезема и алюминия. Для цеолитов месторождения Гектор значение Si/Al = 5,03, а для цеолитов месторождений Бели Пласт, Голобродово и Трас Si/Al = 4,78—4,99. Такое высокое значение Si/Al-отношения болгарских клиноптилолитов, вероятно, связано с присутствием в них примесей кварца и, возможно, полевого шпата. Самые низкие значения Si/Al имеют цеолиты месторождений Дзегви (4,40) и Сокирница (3,85—4,15).

По составу обменных катионов сокирницкие цеолиты относятся к натрий-калиевым клиноптилолитам, цеолиты месторождения Гектор — калий-натриевым, а болгарские цеолиты — к кальциевым. К типичным гейландитам относятся цеолиты месторождений Нижняя Тунгуска и Тува. Исключение составляет клиноптилолит из месторождения Шивыртуй, в котором отношение Na : K ≈ 1 : 1. Следует отметить, что по значению Si/Al-отношения тувинский гейландит принадлежит к цеолитам промежуточного типа.

По результатам химического анализа был рассчитан эмпирический коэффициент $\Gamma = (Ca + Mg)/Al + 0,115 \cdot Al$ [2]. На диаграмме

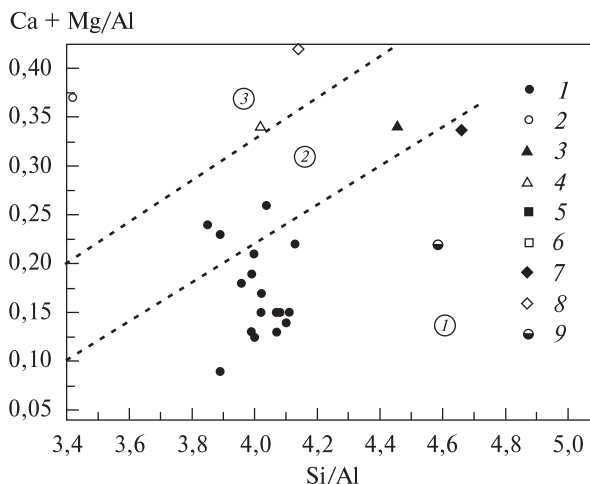


Рис. 3. Дискриминационная диаграмма: химический состав — Si/Al отношение в цеолитах ряда гейландит — клиноптилолит. Усл. обозначения месторождений и полей см. на рис. 2

Fig. 3. Discrimination diagram — Si/Al relation diagram for zeolites of heulandite-clinoptilolite series. Legend of deposits and fields see on Fig. 2

Г. Валуевой показано, что практически все сокирницкие и болгарские цеолиты и цеолиты из месторождения Гектор попадают в поле клиноптилолита и только кальциевые клиноптилолиты месторождений Сокирница, Тува и Шивыртуй попали в поле промежуточного гейландита (рис. 3). В поле гейландита попали цеолиты месторождений Нижняя Тунгуска и Дзегви.

Следовательно, согласно результатам химического анализа, в составе клиноптилолитов Сокирницкого месторождения преобладают катионы натрия и калия, а кальций и магний содержатся в подчиненном количестве. Толь-

Таблица 3. Параметры элементарной ячейки клиноптилолитов месторождения Сокирница (средние значения)
Table 3. Clinoptilolite unite cell parameters from Sokyrrnitsya deposit (the average values)

| Скважина | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | β, град | S, нм ² |
|----------|----------------|----------------|-----------------|---------------|--------------------|
| | нм | | | | |
| 63 (24) | 1,7675 ± 0,002 | 1,7972 ± 0,003 | 0,7416 ± 0,001 | 116,34 ± 0,1 | 1,1749 ± 0,003 |
| 67 (14) | 1,766 ± 0,002 | 1,7963 ± 0,002 | 0,7415 ± 0,001 | 116,35 ± 0,14 | 1,174 ± 0,002 |
| 83 (4) | 1,7695 ± 0,003 | 1,7973 ± 0,001 | 0,7406 ± 0,007 | 116,34 ± 0,09 | 1,1745 ± 0,001 |
| 84 (13) | 1,7676 ± 0,002 | 1,7978 ± 0,002 | 0,7412 ± 0,0007 | 116,36 ± 0,1 | 1,1739 ± 0,0004 |
| 99 (34) | 1,7668 ± 0,002 | 1,7957 ± 0,002 | 0,7413 ± 0,001 | 116,29 ± 0,13 | 1,1742 ± 0,003 |
| 107 (14) | 1,7656 ± 0,002 | 1,7974 ± 0,003 | 0,7414 ± 0,0009 | 116,36 ± 0,07 | 1,1735 ± 0,002 |
| 132 (4) | 1,7675 ± 0,002 | 1,7979 ± 0,003 | 0,7414 ± 0,0008 | 116,43 ± 0,06 | 1,1738 ± 0,0004 |
| 136 (5) | 1,7672 ± 0,002 | 1,7952 ± 0,001 | 0,7416 ± 0,001 | 116,33 ± 0,14 | 1,1735 ± 0,002 |
| 142 (13) | 1,7673 ± 0,001 | 1,7959 ± 0,002 | 0,7419 ± 0,001 | 116,31 ± 0,1 | 1,1753 ± 0,002 |

Примечание. В скобках указано количество образцов.

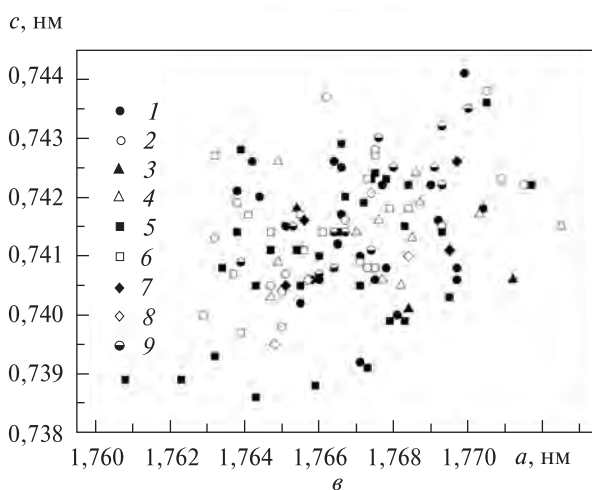
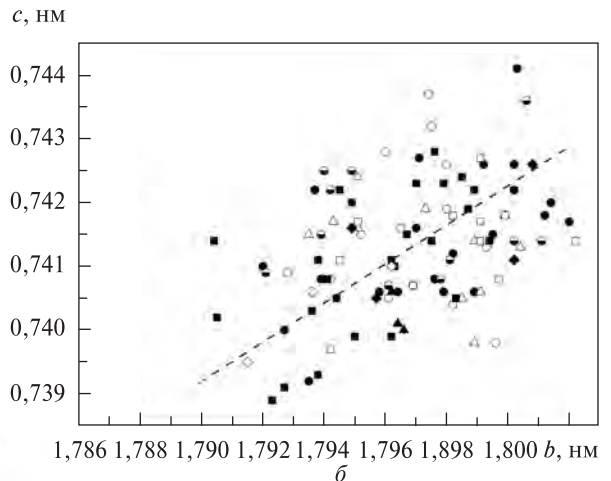
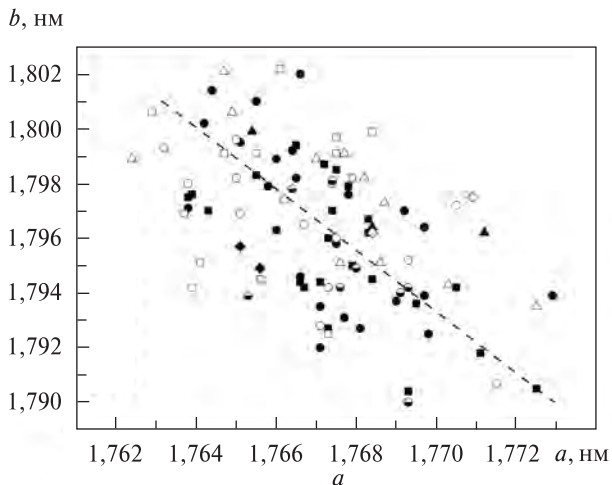


Рис. 4. Дискриминационные $a - b$ (а), $b - c$ (б) и $a - c$ (в) диаграммы клиноптилолитов Сокирницкого месторождения. Скважина: 1 — скв. 63, 2 — скв. 67, 3 — скв. 83, 4 — скв. 84, 5 — скв. 99, 6 — скв. 107, 7 — скв. 132, 8 — скв. 136, 9 — скв. 142

Fig. 4. Discrimination $a - b$ (a), $b - c$ (b) and $a - c$ (c) diagrams for clinoptilolites of Sokyrnitsya deposit. Borehole: 1 — b. 63, 2 — b. 67, 3 — b. 83, 4 — b. 84, 5 — b. 99, 6 — b. 107, 7 — b. 132, 8 — b. 136, 9 — b. 142

ко часть кальциевых клиноптилолитов месторождения Сокирница могут быть отнесены к промежуточному гейландиту, в составе обменного комплекса которого преобладают катионы кальция и магния, а натрия и калий находятся в подчиненном количестве.

По значению Si/Al-отношения образцы из Сокирницы соответствуют цеолитам, промежуточным между высококремниевым гейландитом (Si/Al = 3,5–4,0) и низкокремниевым клиноптилолитом (Si/Al = 4,0–4,5). Низкое значение Si/Al-отношения определяет, в свою очередь, небольшую величину емкости обмена, которая для клиноптилолита с Si/Al = 4,5–5,5 не должна превышать 1,6 мг-экв/г.

По значению Si/Al-отношения наиболее резко различаются гейландиты Нижней Тунгуски и Тувы (3,4 и 4,33 соответственно). Хотя цеолиты этих месторождений имеют разное значение Si/Al-отношения, содержание двухвалентных катионов (Ca + Mg) и соотношение обменных катионов в общем балансе их об-

менного комплекса приблизительно равно. Цеолиты месторождений Нижняя Тунгуска и Тува — это типичные гейландиты, а цеолиты месторождений Голобродово, Бели Пласт и Шивыртуй, имеющие близкие значения Si/Al-отношения, могут быть отнесены к промежуточному гейландиту. Они сильно различаются по составу обменных катионов. Можно предположить, что и термическое поведение этих образцов будет различаться.

Параметры элементарной ячейки клиноптилолитов Сокирницкого месторождения (табл. 3) существенно варьируют, что связано с изменчивостью состава обменных катионов и Si/Al-отношения. В табл. 3 приведены усредненные значения параметров элементарной ячейки клиноптилолитов Сокирницкого месторождения. Самую низкую дисперсию имеет параметр c , что говорит о высокой точности его расчета.

Средние значения параметров элементарной ячейки сокирницких клиноптилолитов таковы, нм: $a = 1,766 - 1,769$ ($\Delta a = 0,002 - 0,007$),

$b = 1,795–1,798$ ($\Delta b = 0,001–0,003$), $c = 0,7406–0,7419$ ($\Delta c = 0,002–0,001$); $\beta = 116,29–116,43^\circ$ ($\Delta\beta = 0,1^\circ$). Диаграммы изменения параметров ячейки $a - b$, $a - c$ и $b - c$ для сокирницких клиноптилолитов показаны на рис. 4. Подобная вариация значений параметров ячейки объясняется особенностями структуры клиноптилолита. Уменьшение параметров a и c (рис. 4, б, в) сопровождается увеличением параметра b (рис. 4, а).

Значение Si/Al-отношения. Его изменение в тетраэдрах каркаса цеолитов должно сопровождаться изменением параметров элементарной ячейки, поскольку размеры тетраэдров AlO_4 и SiO_4 различны. Однако колебания параметров ячейки не могут быть значительными, поскольку максимальный интервал изменения состава каркаса составляет $\sim 14\%$ всех его тетраэдров. Содержимое каналов (каналъ-

ные катионы и молекулы воды) оказывает воздействие, в первую очередь, в направлении тех связей, что лежат в плоскости листов алюмокремнекислородных тетраэдров, т. е. в направлении b . Листы тетраэдров $(Si, Al)O_4$ связаны между собой через общие атомы кислорода обоих тетраэдров, принадлежащих к разным листам. Если эти связи разорваны (например, вхождением в каналы протонов H^+), то структура будет "раздвигаться" в направлении, перпендикулярном листам, т. е. в направлении оси b . При этом размер каналов будет увеличиваться, а емкость обмена возрастать.

Зависимость параметров элементарной ячейки клиноптилолитов Сокирницкого месторождения от Si/Al-отношения показана на рис. 5. Из диаграмм зависимостей $a - Si/Al$ (рис. 5, а), $b - Si/Al$ (рис. 5, б) и $c - Si/Al$ (рис. 5, в) в клиноптилолитах Сокирницкого

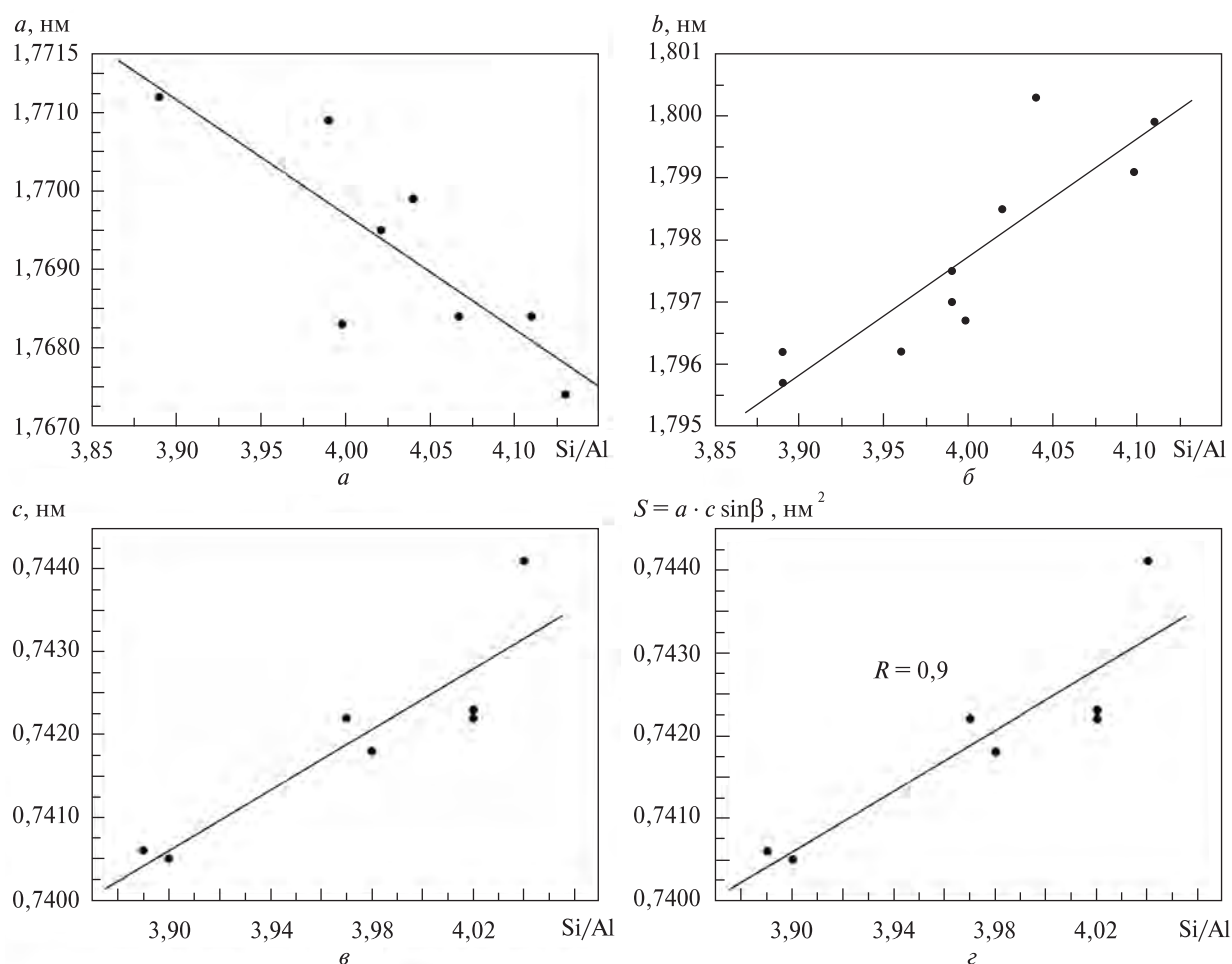


Рис. 5. Дискриминационные $a - Si/Al$ (а), $b - Si/Al$ (б), $c - Si/Al$ (в) и $S - Si/Al$ (г) диаграммы клиноптилолитов Сокирницкого месторождения

Fig. 5. Discrimination $a - Si/Al$ (a), $b - Si/Al$ (б), $c - Si/Al$ (в) and $S - Si/Al$ (г) diagrams for clinoptilolites of Sokyrnitsya deposit

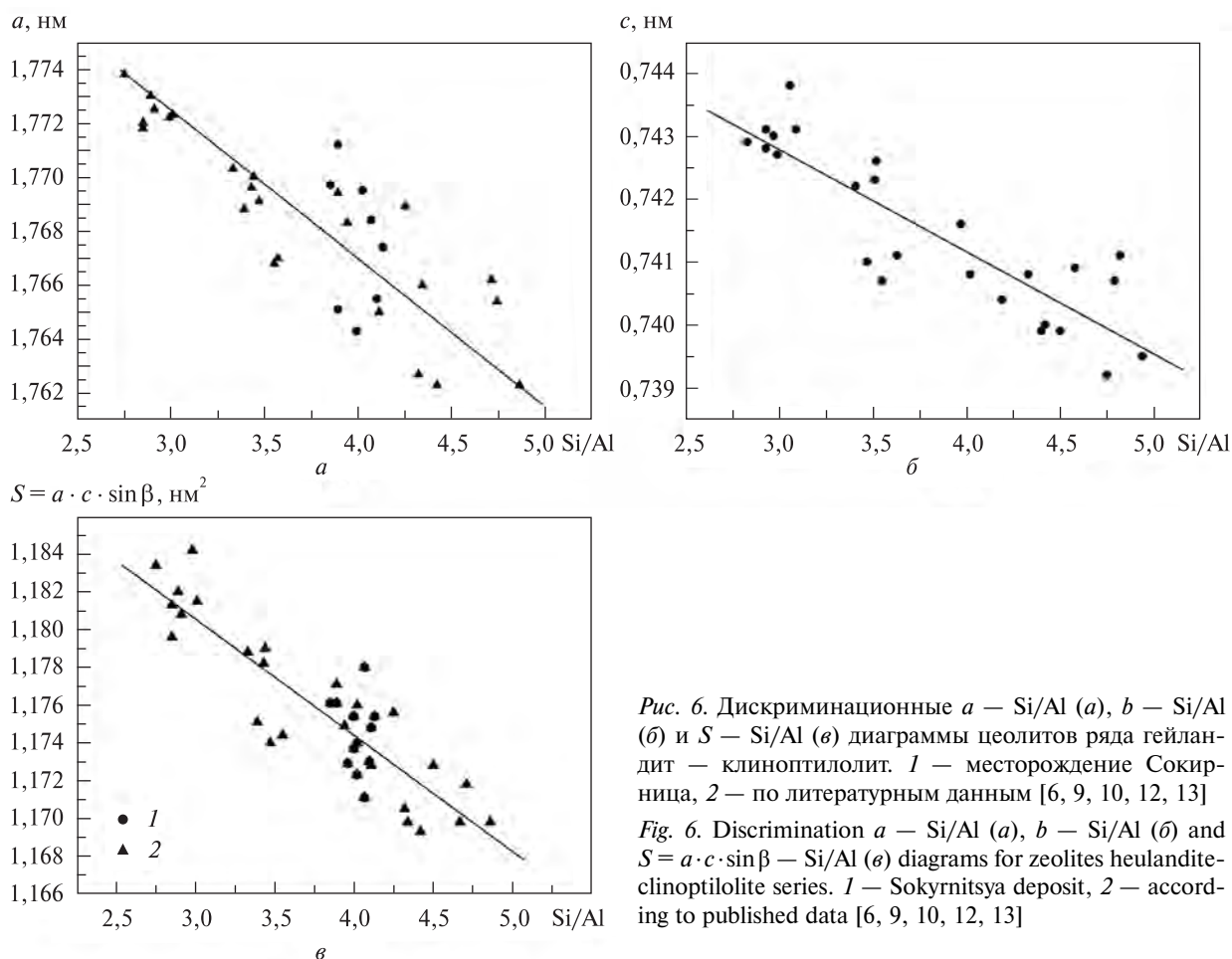


Рис. 6. Дискриминационные $a - \text{Si/Al}$ (а), $b - \text{Si/Al}$ (б) и $S - \text{Si/Al}$ (в) диаграммы цеолитов ряда гейландит — клиноптилолит. 1 — месторождение Сокирница, 2 — по литературным данным [6, 9, 10, 12, 13]
 Fig. 6. Discrimination $a - \text{Si/Al}$ (a), $b - \text{Si/Al}$ (б) and $S = a \cdot c \cdot \sin \beta - \text{Si/Al}$ (в) diagrams for zeolites heulandite-clinoptilolite series. 1 — Sokyrynsya deposit, 2 — according to published data [6, 9, 10, 12, 13]

месторождения следует, что параметры a и c в структуре цеолита уменьшаются с ростом содержания кремния в тетраэдрах. Это согласуется с тем, что размер тетраэдров SiO_4^- меньше, чем размер AlO_4^- . Как следует из диаграммы зависимости $b - \text{Si/Al}$ (коэффициент корреляции $R = 0,89$), влияние тетраэдрических катионов на изменение параметров решетки анизотропно. Расширение по оси b сопровождается сжатием по осям a и c (рис. 5, $a-v$).

Колебание значений параметров a и c характерно для образцов с монокатионами и катионами смешанного типа ($\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Na} + \text{K}$). Гейландиты, в обменном комплексе которых наблюдается преобладание катионов кальция и магния, имеют более низкое значение Si/Al -отношения. Вариация параметра c намного меньше, чем a . Как указано выше, параметр c определяется с более высокой точностью, чем остальные, поэтому зависимость c от значения Si/Al -отношения может быть более чувствительной к $\text{Al} \rightarrow \text{Si}$ замещениям.

На рис. 6 показаны тренды зависимостей параметров элементарной ячейки от степени

замещения кремния алюминием, построенные с использованием литературных данных о цеолитах ряда гейландит — клиноптилолит [5, 9, 12, 13 и др.]: $a - \text{Si/Al}$ (рис. 6, а), $c - \text{Si/Al}$ (рис. 6, б) и $S - \text{Si/Al}$ (рис. 6, в) с коэффициентами корреляции 0,85—0,9. Учитывая, что изменение каркаса по осям a и c имеет одинаковый знак, можно использовать для оценки степени замещения кремния на алюминий параметр $S = a \cdot c \cdot \sin \beta$. Он равен площади грани (010) элементарной ячейки и лучше всего отражает величину Si/Al -отношения (нивелируются ошибки в определении a и c). Получены линейные зависимости, которые можно использовать для расчета значения Si/Al в цеолитах ряда гейландит — клиноптилолит по данным метрики их ячейки:

$$\text{Si/Al} = (1,78534 - a)/0,00457 \quad (R = 0,89), \quad (1)$$

$$\text{Si/Al} = (0,74773 - c)/0,00166 \quad (R = 0,85), \quad (2)$$

$$\text{Si/Al} = (1,19903 - S)/0,00215 \quad (R = 0,89). \quad (3)$$

Использование этих зависимостей при диагностике цеолитов ряда гейландит — клино-

птилолит возможно только для крайних членов ряда. Для цеолитов промежуточного типа, в структуре которых значение Si/Al-отношения изменчиво, использование этих уравнений не корректно. Промежуточный гейландит имеет микрогетерогенное строение, обусловленное присутствием в его структуре пачек слоев (блоков) с разным значением Si/Al-отношения и потому использование приведенных выше зависимостей для определения соотношения кремния и алюминия в решетке может дать ложные значения [3].

Заключение. Проведенные исследования показали, что согласно результатам химического анализа клиноптилолиты месторождений Сокирница, Дзегви и Гектор могут быть отнесены к клиноптилолитам. В их составе преобладают катионы натрия и калия, а кальций содержится в подчиненном количестве. Только кальциевые клиноптилолиты месторождения Сокирница попадают в поле промежуточных гейландитов. Цеолиты месторождений Бели Пласт и Трас попали в поле кальциевых клиноптилолитов, а клиноптилолиты месторождений Шивыртуй и Тува — в поле промежуточного гейландита. В поле гейландита попал только цеолит месторождения Нижняя Тунгуска.

По результатам определения значения Si/Al-отношения клиноптилолиты из Сокирницкого месторождения ($\text{Si/Al} = 3,85\text{—}4,13$), а также месторождений Бели Пласт, Трас и Шивыртуй, имеющих близкие значения Si/Al-отношения, отнесены к цеолитам, промежуточным между высококремниевым гейландитом ($\text{Si/Al} = 3,5\text{—}4,0$) и низкокремниевым клиноптилолитом ($\text{Si/Al} = 4,0\text{—}4,5$), а цеолиты месторождения Гектор ($\text{Si/Al} = 5,22$) — к клиноптилолитам. Цеолиты месторождений Нижняя Тунгуска и Тува отнесены к гейландитам.

Анализ диаграмм изменения параметров ячейки $a\text{—}b$, $a\text{—}c$ и $b\text{—}c$ для сокирницких клиноптилолитов показал, что уменьшение параметров a и c приводит к увеличению параметра b . Параметры a и c уменьшаются с ростом содержания кремния в тетраэдрах. Изменение параметра b имеет противоположный знак. Это согласуется с меньшим размером тетраэдров SiO_4 по сравнению с тетраэдрами AlO_4 в клиноптилолите. Поскольку разница между размерами тетраэдров AlO_4 и SiO_4 составляет $\sim 0,013$ нм, размеры элементарной ячейки клиноптилолита по осям a и b составляют $\sim 1,8$ нм, а максимальное приращение длины при замещении $\text{Al} \rightarrow \text{Si}$ составляет $\sim 0,7\%$ от первоначального значения.

Получены линейные зависимости $a - \text{Si/Al}$, $c - \text{Si/Al}$ и $S - \text{Si/Al}$, которые можно использовать для оценки степени замещения кремния алюминием в природном материале и как генетическую характеристику цеолита ряда гейландит — клиноптилолит, а также при характеристике цеолита как руды.

Результаты исследования показали, что, используя метод рентгеноструктурного анализа для диагностики цеолитов ряда гейландит — клиноптилолит, можно определить такой важный кристаллохимический параметр цеолитов, как значение Si/Al-отношения. Исключение составляют только цеолиты промежуточного типа ряда гейландит — клиноптилолит, для которых характерно микрогетерогенное строение, связанное с особенностями их структуры и характеризующееся чередованием пачек слоев (блоков) с разным значением Si/Al. Поэтому для этого типа цеолитов Si/Al-отношение точно определить невозможно. Для их диагностики необходимы другие методы рентгеноструктурного анализа, прежде всего — монокристалльные исследования.

1. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. — М.: Иностран. лит., 1961. — 363 с.
2. Валуева Г.П. О возможности диагностики членов изоморфного ряда гейландит — клиноптилолит // Методы диагностики и количественного определения содержания цеолитов в горной породе: Материалы Всесоюз. сем. (Новосибирск, 22—24 мая, 1984). — Новосибирск, 1985. — С. 50—55.
3. Гречановская Е.Е., Мельников В.С. Некоторые особенности фазообразования при дегидратации гейландита и клиноптилолита, связанные с микрогетерогенностью кристаллов // Минерал. журн. — 2006. — 28, № 1. — С. 5—19.
4. Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Панчев В.Ж. и др. Ионообменные свойства и особенности строения клиноптилолитов различных месторождений // Химия и технология воды. — 1991. — 13, № 2. — С. 132—140.
5. Alberti A. On the crystal structure of zeolite heulandite // Tschermaks miner. und petrogr. Mitt. — 1972. — 18. — P. 129—146.
6. Alietti A. Polymorphism and crystal chemistry of heulandites and clinoptilolites // Amer. Miner. — 1972. — 57. — P. 1448—1462.

7. *Armbruster T., Gunter M.* Crystal structures of natural zeolites // *Natural Zeolites : Occurrence, Properties, Applications / Mineral. Soc. of America ; Ed. David L. Bish, Doug W. Ming. — 2001. — P. 1—67. — (Revs in Mineralogy ; Vol. 45).*
8. *Bish D., Boak J.* Clinoptilolite-heulandite nomenclature // *Ibid.* — P. 207—215.
9. *Boles J.* Composition, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites // *Amer. Miner.* — 1972. — **57**. — P. 1463—1493.
10. *Merkle A.B., Slaughter M.* Determination and refinement of the structure of heulandite // *Ibid.* — 1968. — **53**. — P. 1120—1138.
11. *Minato H., Utada M.* Clinoptilolite from Japan // *Molecular Sieve Zeolites.* — Washington : Amer. Chem. Soc., 1971. — Vol. 101. — P. 311—316.
12. *Ogihara S., Iijima A.* Exceptionally K-rich clinoptilolite-heulandite group zeolites from three offshore boreholes of northern Japan // *Eur. J. Mineral.* — 1990. — **2**. — P. 819—826.
13. *Shepard R.A., Gude A.J.* Diagenesis of tuffs in Barstow formation, Mud Hills, San Bernardino Country, California // *US Geol. Surv. Prof. Paper.* — 1969. — **634**. — P. 1—35.

Ин-т геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеновко НАН Украины, Киев

Поступила 25.08.2010

РЕЗЮМЕ. За допомогою методів хімічного та рентгеноструктурного аналізу досліджено основні кристалохімічні характеристики та структурні особливості клиноптилолітів Сокирницького родовища (Закарпаття, Україна). Встановлено, що величина заряду каркаса Q_F та кількість обмінних катионів Q_R , що увійшли до каналів унаслідок заміщення кремнію алюмінієм у тетраедрах, майже однакові. Залишковий заряд каркаса ΔQ закарпатських клиноптилолітів змінюється в межах 0,03—0,381, співвідношення Si/Al — 3,85—4,13. Показано, що під час зростання вмісту кремнію у каркасі структури клиноптилоліту зменшуються параметри елементарної ґратки a і c . Це пояснюється меншим розміром тетраедрів SiO_4 у порівнянні з тетраедрами AlO_4 . Розширення структури клиноптилоліту по осях a і c супроводжується стисканням по осі b . Одержано лінійні залежності зміни параметрів елементарної ґратки в цеолітах групи гейландиту від ступеня заміщення кремнію на алюміній. Їх можна застосовувати для розрахунку Si/Al-співвідношення у цеолітах цієї групи: 1) $\text{Si/Al} = (1,78534 - a)/0,00457$; $R = 0,89$; 2) $\text{Si/Al} = (0,74773 - c)/0,00166$; $R = 0,85$; 3) $\text{Si/Al} = (1,19903 - S)/0,00215$; $R = 0,89$. Застосування цих залежностей для діагностики цеолітів групи гейландиту можливе тільки для крайніх членів її ізоморфного ряду, оскільки цеоліти проміжного типу є гетерогенними. Наведені залежності мають важливе значення не тільки для генетичної характеристики цеолітів, але й для характеристики їх як руди.

SUMMARY. Crystal chemical characteristics and structure features of clinoptilolites of Sokyrnitsya deposit are investigated by the methods of chemical and X-ray diffraction analyses. The calculated framework charge values (Q_F) and the exchange cations (Q_R) quantities, entered the zeolite structure channels as the result of substitution of Si \rightarrow Al in tetrahedrons, are almost the same. The framework excess charge (ΔQ) changes in the limits of 0.03—0.381. The Transcarpathian clinoptilolite Si/Al relation varies from 3.85 to 4.13. The increase of silicon content in the framework of the clinoptilolite structure will be accompanied by a decrease of the a and c unit cell parameters. This explains a smaller size of SiO_4 -tetrahedrons in comparison with AlO_4 -tetrahedrons. The structure expansion along the a and c parameters leads to the compression along the axis b . The linear dependences of the unit cell parameters on the Si \rightarrow Al substitution are obtained. They can be used for calculations of Si/Al-relation in the heulandite group of zeolites: 1) $\text{Si/Al} = (1.78534 - a)/0.00457$; $R = 0.89$; 2) $\text{Si/Al} = (0.74773 - c)/0.00166$; $R = 0.85$; 3) $\text{Si/Al} = (1.19903 - S)/0.00215$; $R = 0.89$. The use of these dependences for the heulandite group of zeolites diagnostics is possible only for heulandite and clinoptilolite. Since the intermediate zeolites of this group are heterogeneous the application of these dependences is impossible. The given dependences are important not only for the genetic mineral characteristics, but also for the zeolites characteristic as ores.