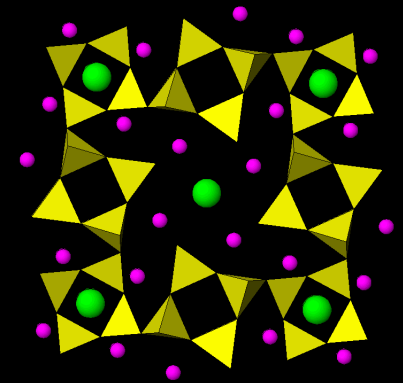
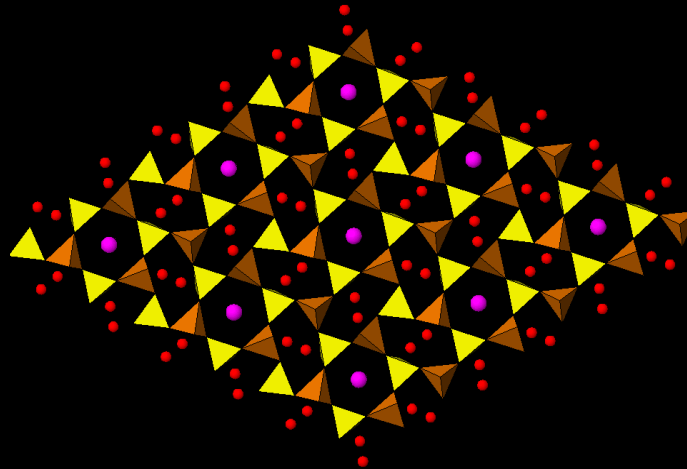
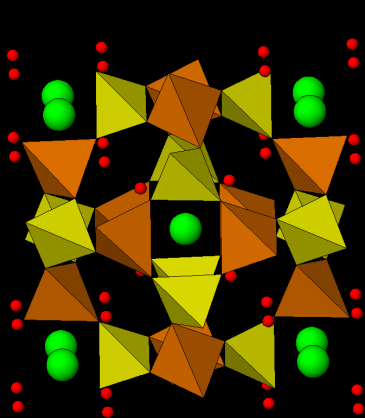
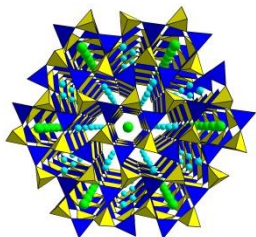


Кристаллохимия породообразующих минералов

Лекция 4. Каркасные алюмосиликаты
(Фельдшпатоиды)
Группы нефелина, скаполита, содалита





Номенклатура группы нефелинов

Nepheline group

Nepheline (нефелин) $(\text{Na}, \text{K})[\text{AlSiO}_4]$ Hexagonal, $P6_3$, $a = 9.99$, $c = 8.38 \text{ \AA}$, $Z=8$

Kalsilite-1H (калсилит) $\text{K}[\text{AlSiO}_4]$ Hexagonal, $P6_3$, $a = 5.16$, $c = 8.69 \text{ \AA}$, $Z=2$

Kalsilite-1T $\text{K}[\text{AlSiO}_4]$ Trigonal, $P31c$, $a = 5.16$, $c = 8.71 \text{ \AA}$, $Z=2$

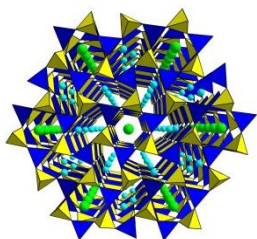
Trikalsilite $\text{K}_2\text{Na}[\text{AlSiO}_4]_3$ Hexagonal, $P6_3$, $a = 15.34$, $c = 8.50 \text{ \AA}$, $Z=6$

Panunzite (Tetrakalsilite) $\text{K}_3\text{Na}[\text{AlSiO}_4]_4$ Hexagonal, $P6_3$, $a = 20.51$, $c = 8.55 \text{ \AA}$, $Z=8$

Kaliophilite (калиофилит) $\text{K}[\text{AlSiO}_4]$ Hexagonal, $P6_3/m$ or $P6_322$, $a = 27.06$, $c = 8.51 \text{ \AA}$, $Z=54$

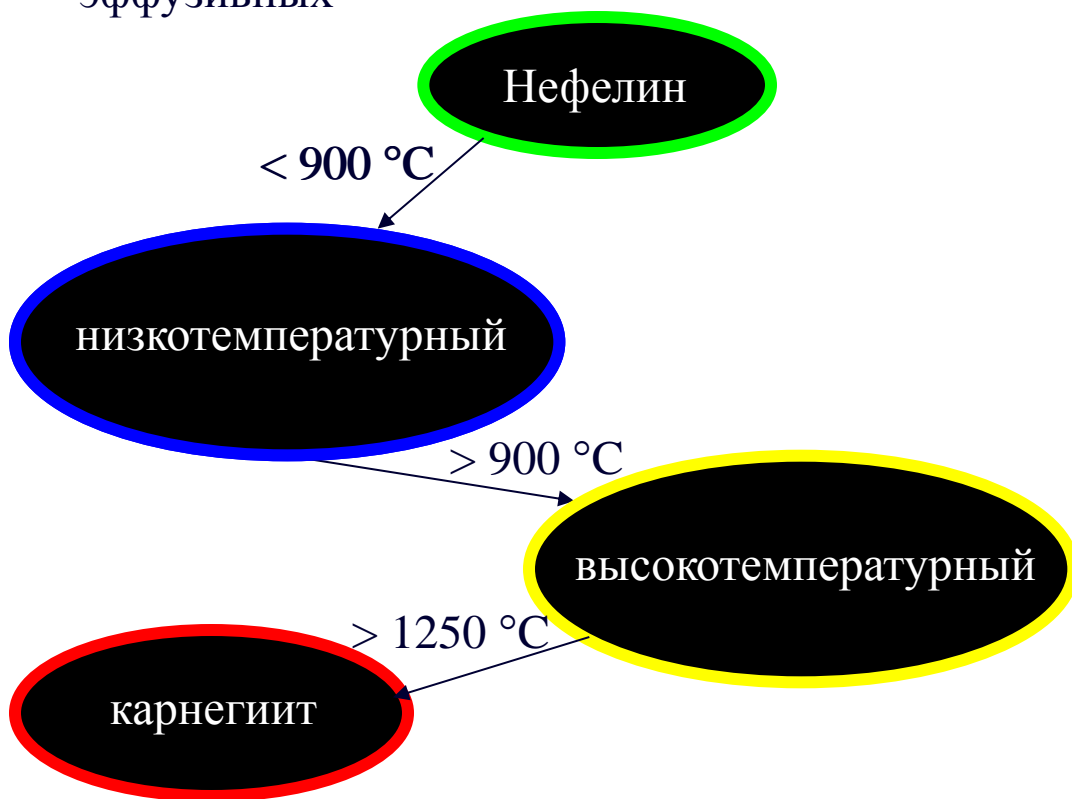
Related Mineral

Yoshiokaite (иосиокаит) $(\text{Ca}, \square)[(\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_4]$ Hexagonal, $P-3$, $a = 9.94$, $c = 8.25 \text{ \AA}$, $Z=8$

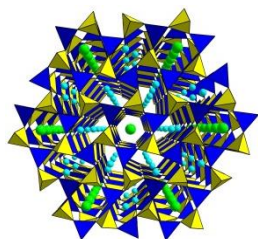


Нефелин

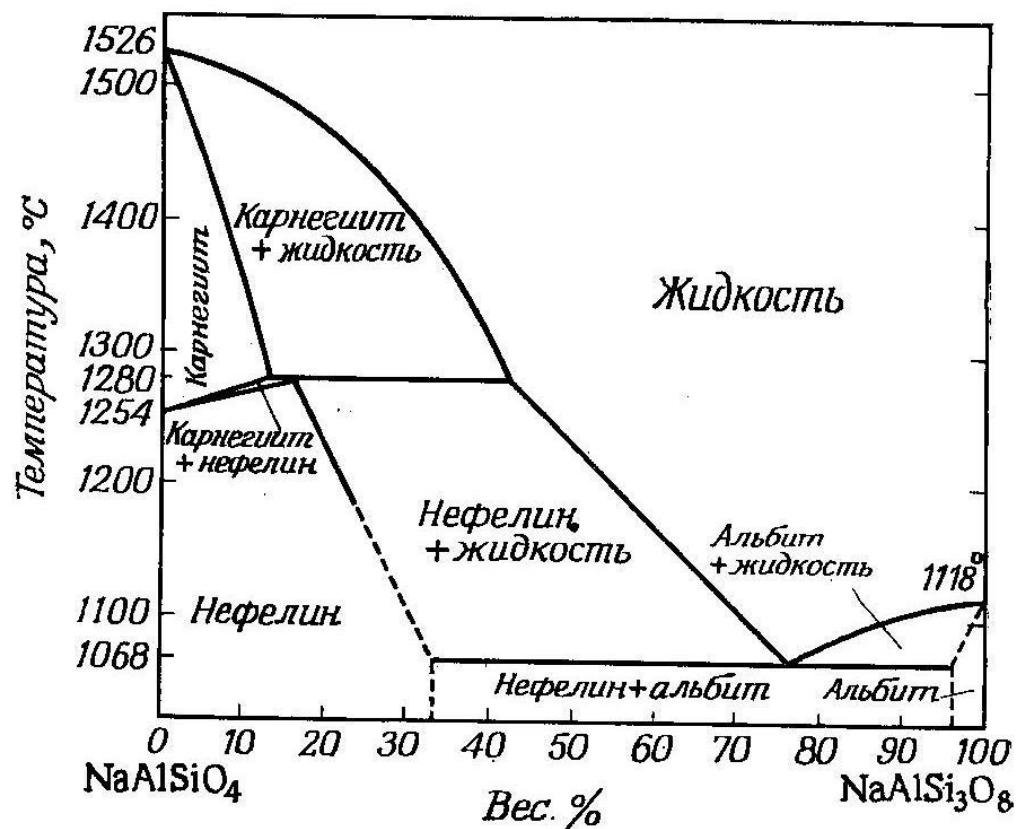
Нефелин $\text{Na}_3\text{K}[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}]$ – характерный минерал щелочных пород – глубинных, гипабиссальных и эффузивных



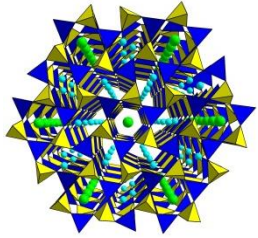
Нефелин (от греч. *perhele*) – облако
Карнегиит – институт Карнегии
(Вашингтон)



Нефелин



Ф и г. 78. Фазовая диаграмма системы NaAlSiO_4 (нефелин, карнегиит) — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (альбит) (Greig, Barth, 1938)).



Группа нефелина

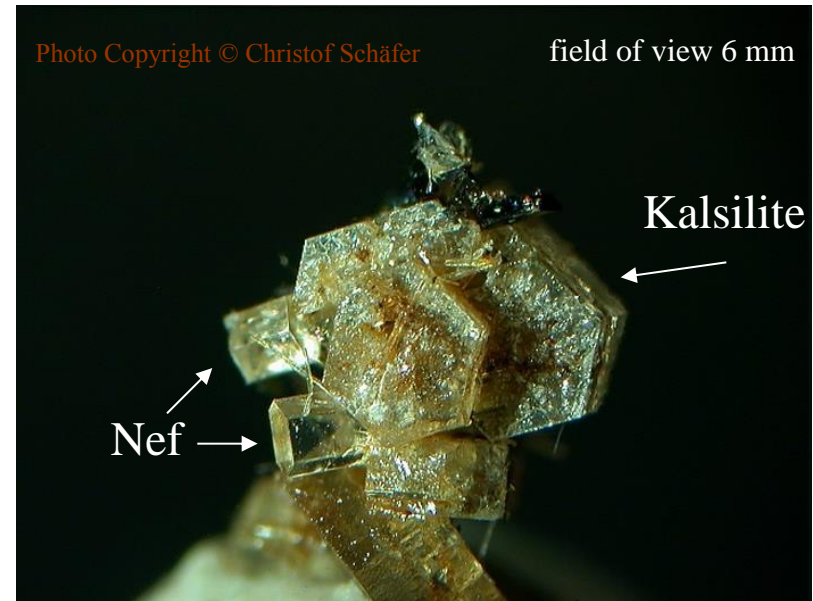
Калсилит $\text{K}[\text{AlSiO}_4]$ – составная часть
богатых калием лав

Калиофилит $\text{K}[\text{AlSiO}_4]$ – метастабильная
фаза при атмосферном давлении

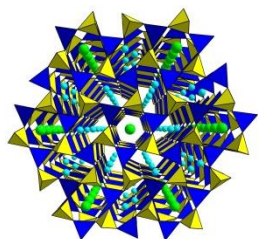
Калсилит
Трикалсилит
Тетракалсилит

$> 850^\circ\text{C}$

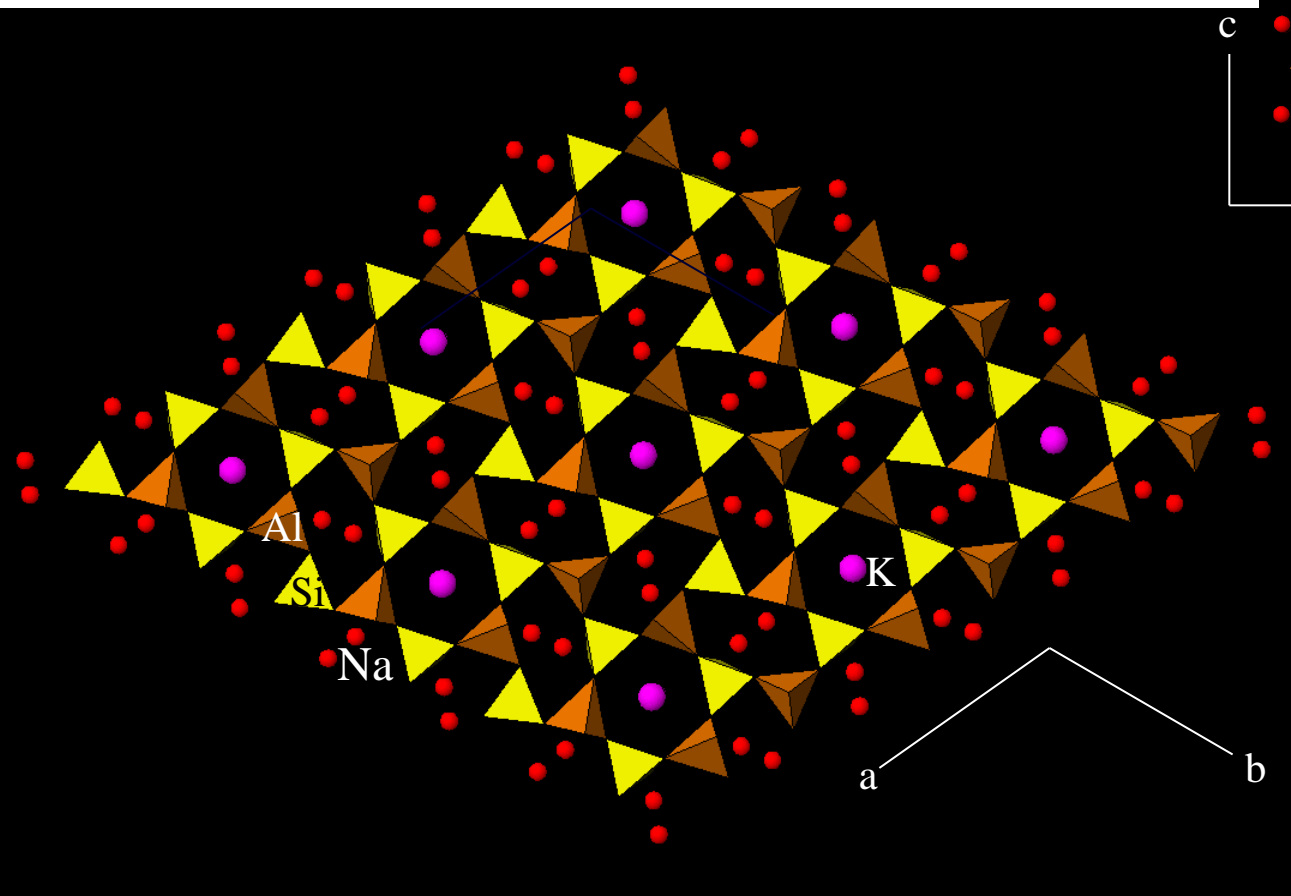
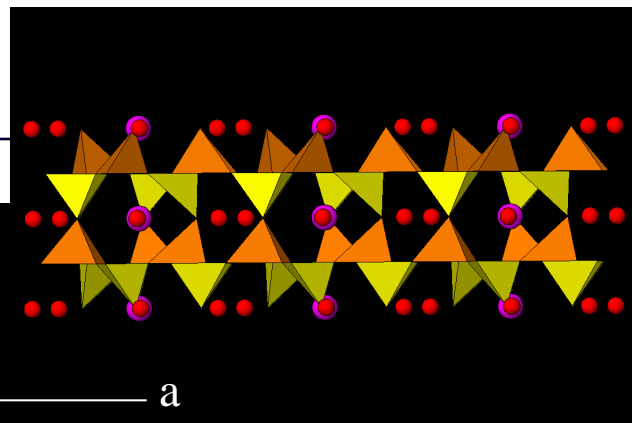
Ромбические фазы



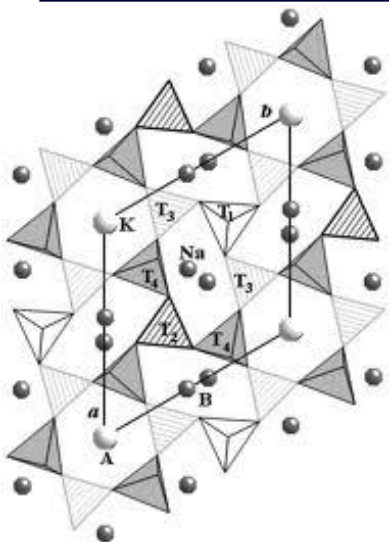
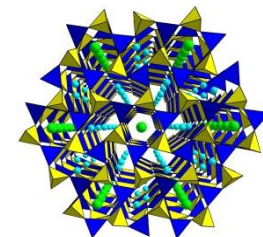
Калсилит – KAlSi + лит



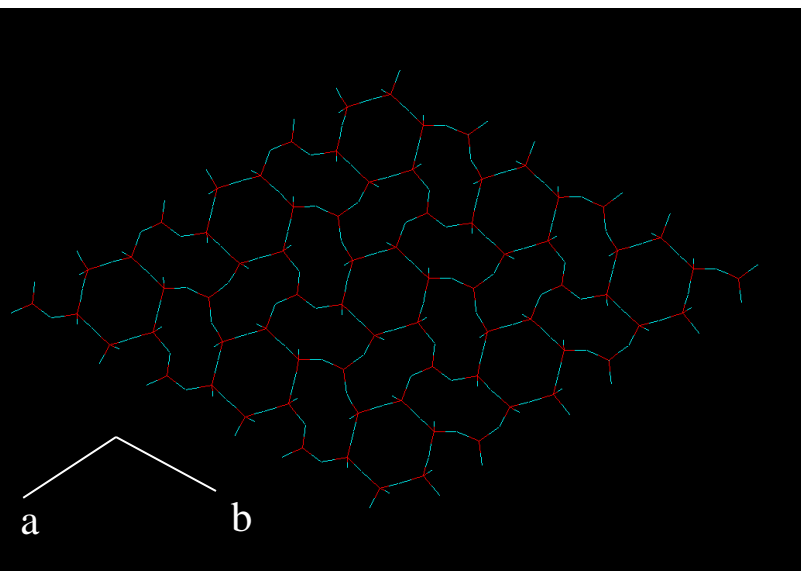
Структура нефелина



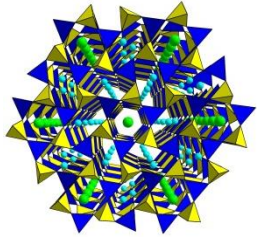
Структура нефелина



- Упорядоченные SiO_4 и AlO_4 тетраэдры образуют 6-членные кольца, кольца связаны друг с другом дополнительными тетраэдрами, образуя при этом каркас с большими полостями
- Тридимитоподобный каркас
- К занимает большие полости, координирован 9 O, $\text{K-O} < 2.9 \text{ \AA} >$
- Na в меньших полостях, координирован 8 O, $\text{Na-O} < 2.65 \text{ \AA} >$
- Низкотемпературные/ высокотемпературные формы – разупорядоченность Si-Al - порядок/ беспорядок
- Упорядоченность Si/Al в нефелине? в частично упорядоченных- (высокотемпературных/ вулканических) нефелинах Al преимущественно в– T1 и T4, Si – в T2 и T3.



- Калсилит – Si/Al частично упорядочены
- Калиофилит – неупорядоченный калсилит



Структура нефелина

По литературным данным существуют две точки зрения на проблему упорядочения Si и Al в тетраэдрических позициях нефелина.

1. Увеличение степени Si - Al разупорядочения в ряду метаморфические – интрузивные - вулканические породы *связано с температурным режимом кристаллизации*. [Hahn T., 1955, Simmons W.B., 1972, Sahama Th.G.J., 1962, 1966].
2. Структура нефелина *максимально упорядочена независимо от его происхождения*. [Tait K.T., Sokolova E., Hawthorne F.C., Khomyakov A.P. // Canad. Mineral. 2003].



Позиция	Состав T – позиции	Расстояния катион-анион, Å		
		Мин.	Макс.	Сред.
$T1$	0.6 Al + 0.4 Si	1.692(1)	1.71(1)	1.698
$T1^*$	0.96Al+0.02Si+0.02Fe	1.725(8)	1.733(2)	1.731
$T1^{**}$	0.94 Al + 0.06 Si	1.721(3)	1.73(3)	1.723
$T1^{***}$	0.98Al+0.01Si+0.01Fe	1.731(6)	1.732(2)	1.732
$T2$	0.8 Si + 0.2 Al	1.62(1)	1.642(2)	1.636
$T2^*$	1.0 Si	1.604(2)	1.612(7)	1.606
$T2^{**}$	1.0 Si	1.60(1)	1.604(3)	1.603
$T2^{***}$	1.0 Si	1.602(2)	1.614(6)	1.605
$T3$	0.7 Si + 0.3 Al	1.631(1)	1.665(1)	1.652
$T3^*$	1.0 Si	1.607(2)	1.619(3)	1.616
$T3^{**}$	1.0 Si	1.611(4)	1.620(4)	1.615
$T3^{***}$	1.0 Si	1.611(2)	1.619(2)	1.616
$T4$	0.74Al+0.23Si+0.03Fe	1.683(1)	1.716(1)	1.700
$T4^*$	0.97Al+0.02Si+0.01Fe	1.731(2)	1.739(2)	1.736
$T4^{**}$	0.94 Al+0.06 Si	1.724(4)	1.736(3)	1.728
$T4^{***}$	0.97Al+0.02Si+ 0.01Fe	1.730(2)	1.738(2)	1.734

Характеристики T -
тетраэдров

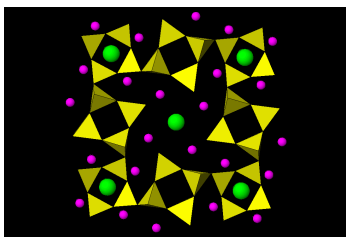
Грауляй (Айфель,
Германия)

*Ловозеро-Хибины
(Кольский п-ов)

**Банкрофт
(Онтарио, Канада)

*** Монте Сомма,
(Италия)

Р.К. Расцветаева, С.М. Аксенов,
Н.В. Чуканов. Разупорядочение Al и
Si в нефелине из Грауляя
(Германия). ДАН, 2010, Т. 435, № 6



Номенклатура группы скаполита

Scapolite group

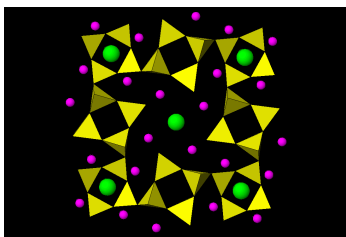
Marialite (мариалит) ($Me < 33$) $Na_4[Al_3Si_9O_{24}]Cl$ Tetragonal, $I4/m$, $a = 12.05$, $c = 7.57 \text{ \AA}$, $Z=2$

Mizzonite (мицзонит) ($Me \text{ } 33\text{-}66$) $(Na,Ca)_4[(Al,Si)_{12}O_{24}](Cl,CO_3)$ Tetragonal, $P4_2/n$,
 $a = 12.12$, $c = 7.59 \text{ \AA}$, $Z=2$

Meionite (Мейонит) ($Me > 66$) $Ca_4[Al_6Si_6O_{24}]CO_3$ Tetragonal, $I4/m$, $a = 12.05$, $c = 7.57 \text{ \AA}$, $Z=2$

Silvialite (сильвиалит) $Ca_4[Al_6Si_6O_{24}]SO_4$ Tetragonal, $I4/m$, $a = 12.16$, $c = 7.56 \text{ \AA}$, $Z=2$

Me – мейонитовая составляющая (%): $Me = 100[Ca/(Na+K+Ca)]$



Группа скаполита



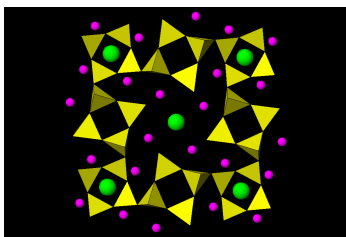
Мейонит



Силвиалит



Мариалит



Группа скаполита

Твердые растворы серии мариалит-мейонит



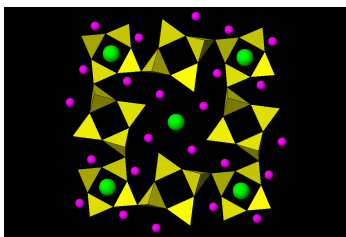
Скаполиты – распространенные минералы богатых CaCO_3 метаморфических пород

Скаполит - от др.-греч. σκάλος — стержень и λίθος —

камень, что связано с столбчатой формой кристаллов этих минералов

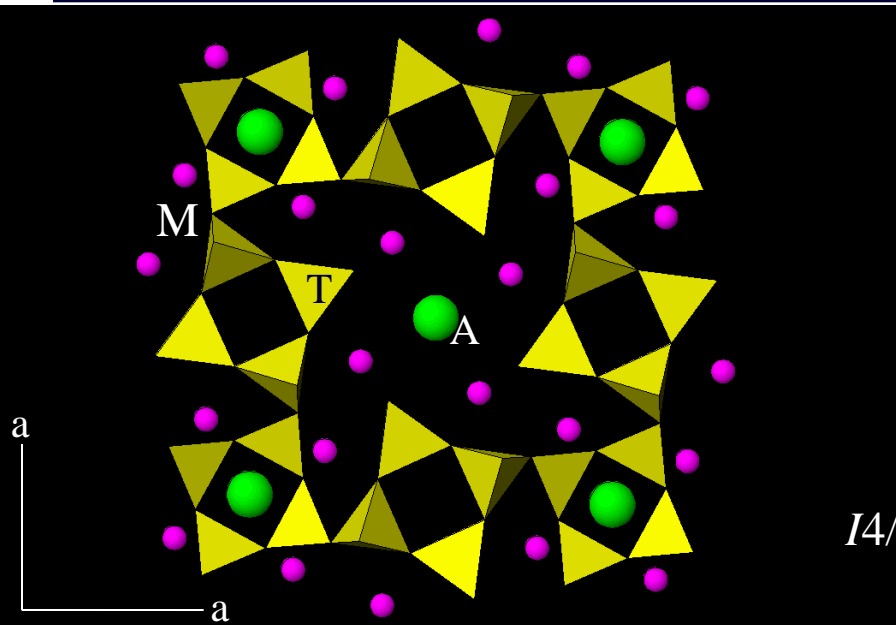
Мариалит – в честь Марии Розы (жена Г. Фон Рата – первооткрыватель минерала)

Мейонит - от греческого μειον - "меньше", из-за менее острой пирамидальной формы кристаллов по сравнению с везувианом (ассоциация на Везувии)

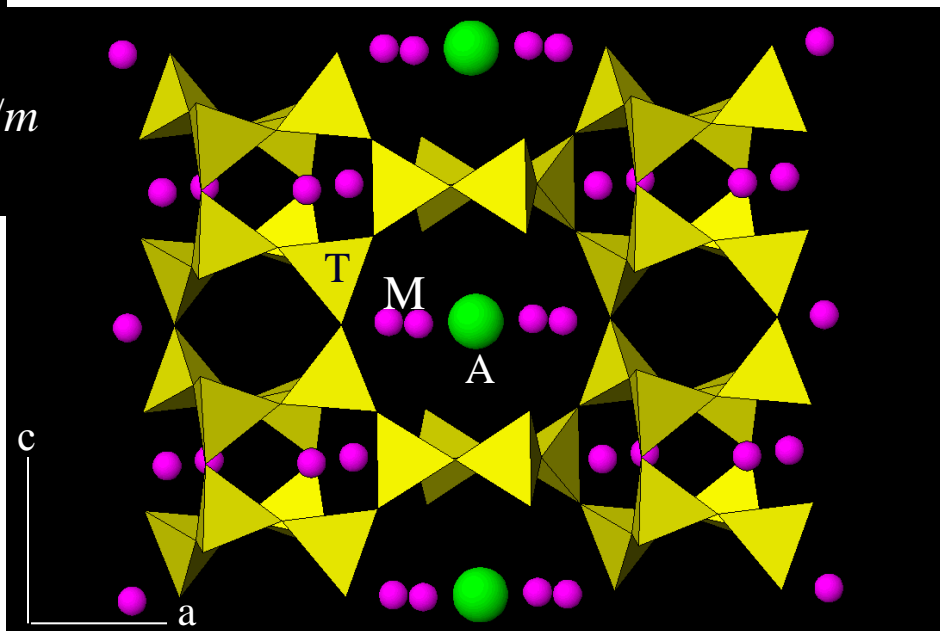
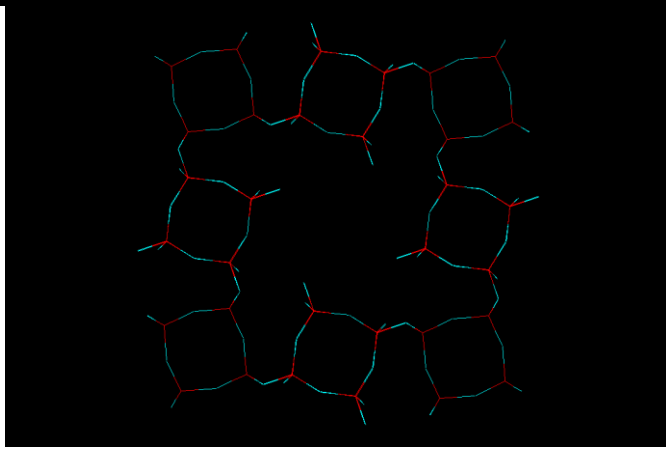


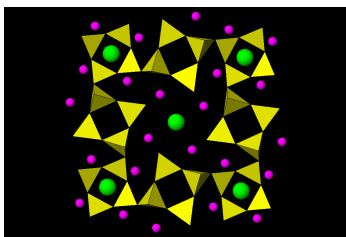
Структура скаполита

- каркас состоит из двух типов 4-членных колец состоящих из SiO_4 и AlO_4 тетраэдров
- вдоль оси c образуются 5-членные кольца
- в каналах катионы Na, Ca и анионы Cl , CO_3 , SO_4



$I4/m$





Структура скаполита

- для крайних членов ряда (мариалит, мейонит) характерна пр. гр. $I4/m$
- для промежуточных составов пр. гр. $P4_2/n$
- $I4/m$ слияние двух тетраэдрических позиций Т2 и Т3 (пр. гр. $P42/n$) в одну Т2
- тетраэдрические позиции заняты совместно Si, Al – упорядоченность зависит от температуры
- сложный «структурно-химический» ряд изоморфизма мариалит-мейонит, выделяют три ряда:

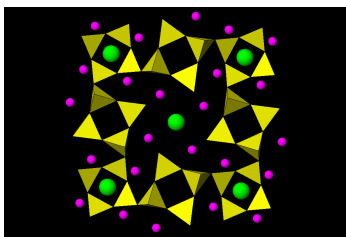
А - $\text{Na}_4[\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}]\text{Cl}$ (мариалит) – $\text{CaNa}_3[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}]\text{Cl}$

В - $\text{CaNa}_3[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}]\text{Cl}$ - $\text{NaCa}_3[\text{Al}_5\text{Si}_7\text{O}_{24}]\text{CO}_3$

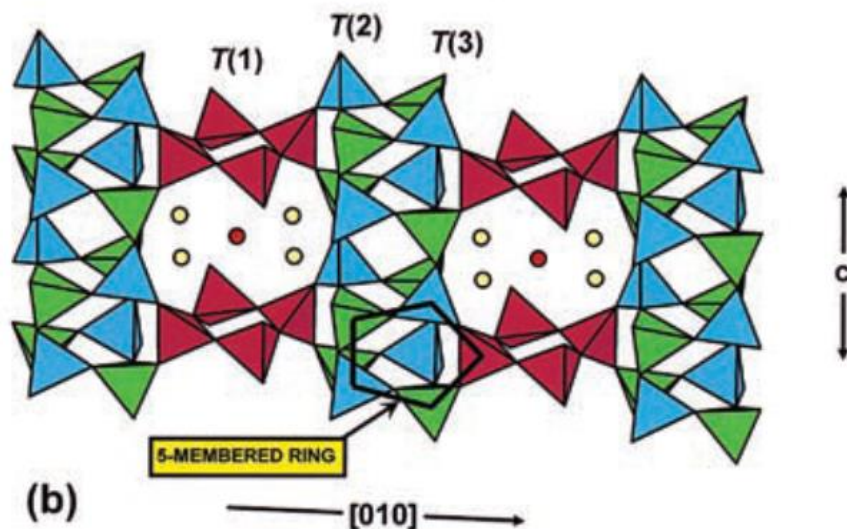
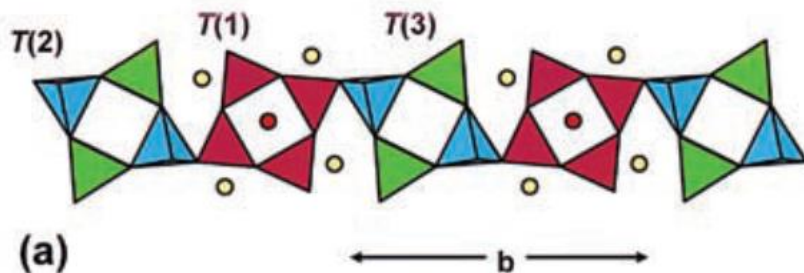
С - $\text{NaCa}_3[\text{Al}_5\text{Si}_7\text{O}_{24}]\text{CO}_3$ – $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{CO}_3$ (мейонит)

две области разрыва: при 20-25% Ме (между рядами А и В), при 60-67% Ме (между рядами В и С).

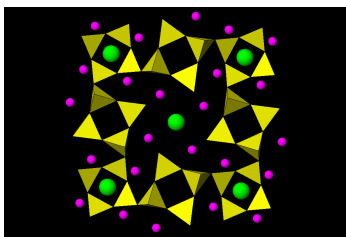
- изменение соотношений $\text{Si}^{+4}/\text{Al}^{+3}$, $\text{Na}^{+}/\text{Ca}^{+2}$, $\text{CO}_3^{-2}/\text{Cl}^{-}/\text{SO}_4^{-2}$



Структура скаполита

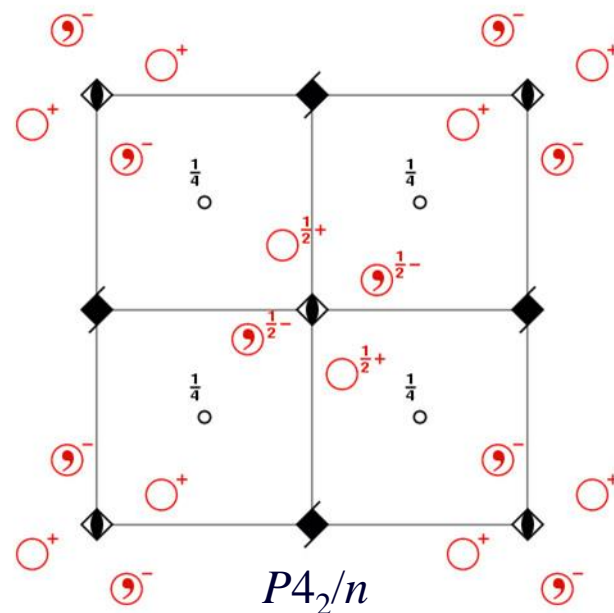
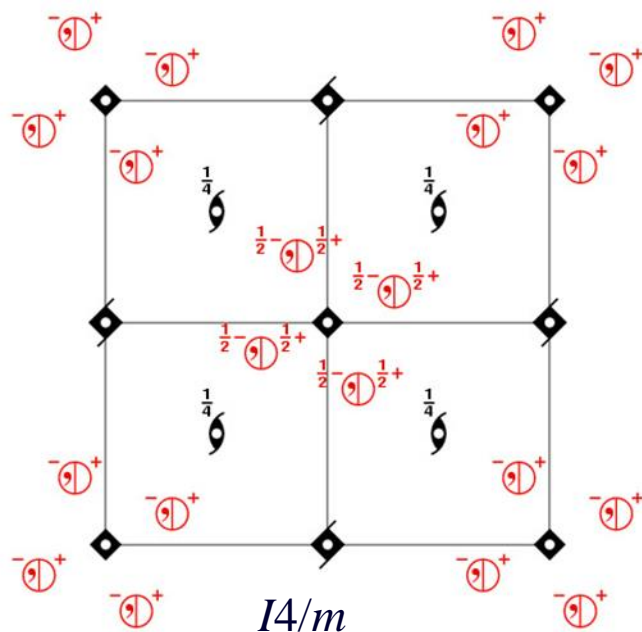


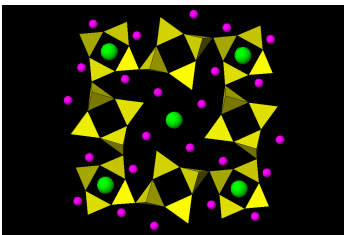
Si-Al каркас скаполита составлен из двух типов четырехчленных колец, каждое из которых образовано SiO_4 и AlO_4 тетраэдрами. Кольца первого типа состоят только из тетраэдров T(1), вершины которых смотрят в одну сторону вдоль оси c , а кольца второго типа состоят из тетраэдров T(2) и T(3). Кольца обоих типов соединены в каркас таким образом, что вдоль оси c элементарной ячейки образуются пятичленные кольца. В каналах располагаются катионы Na и Ca (позиция M).



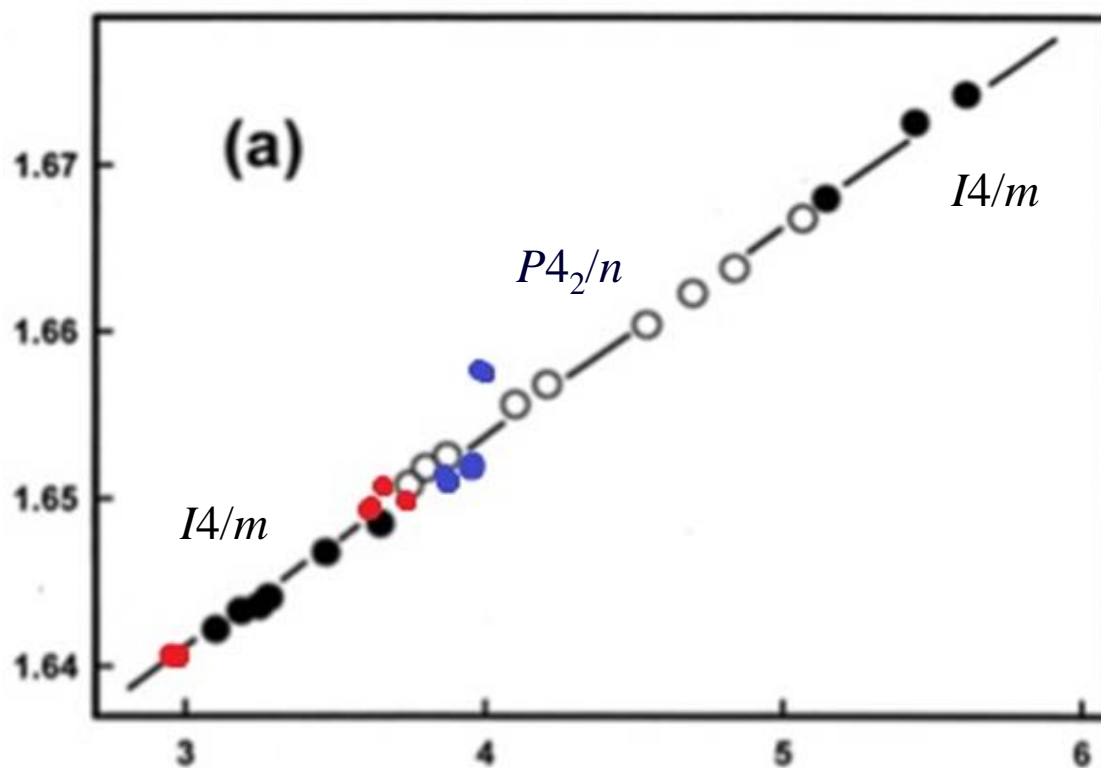
Структура скаполита

Принципиальное различие между $I4/m$ и $P4_2/n$ структурами заключается в упорядочении Al-Si тетраэдрических позиций. При разупорядоченности Si и Al по позициям структура переходит из I в P – ячейку, изменяя при этом набор элементов симметрии. В мариалите Т(1) полностью занята Si, Т(2) занята $(5 \text{ Si} + 3 \text{ Al}) / 8$ (Lin & Burley 1973a). С увеличением содержания Al, Al сначала входит в Т(2) позицию, а потом в Т(1) позицию. Со сменой симметрии с $I4/m$ на $P4_2/n$, Т(2) позиция разделяется на две позиции: Т(2) и Т(3) с Al, располагающимся в доминантном количестве в позиции Т(2).

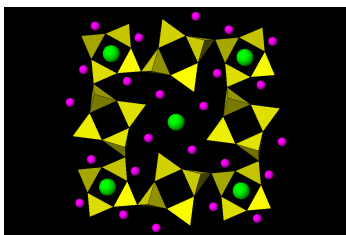




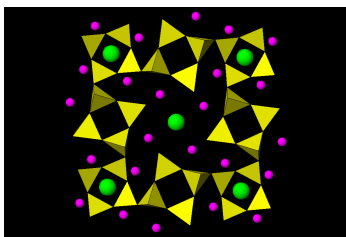
Зависимость длины связи Т-О количества Al



(Sokolova and Hawthorne, 2008)



Образец	I/P	Me (%)	Al	Месторождение
Sca-30	P	48,5	4,3	Бирма
Sca-6	I	11,6	3,3	Таджикистан
Sca-111	P	44	4,2	Бразилия
Sca-117	P	41,7	4,1	Танзания
Sca-114	I	26,45	3,745	Танзания
Sca-115	I	31,6	3,84	Танзания
Sca-116	I	30	3,8	Танзания



Структура скаполита

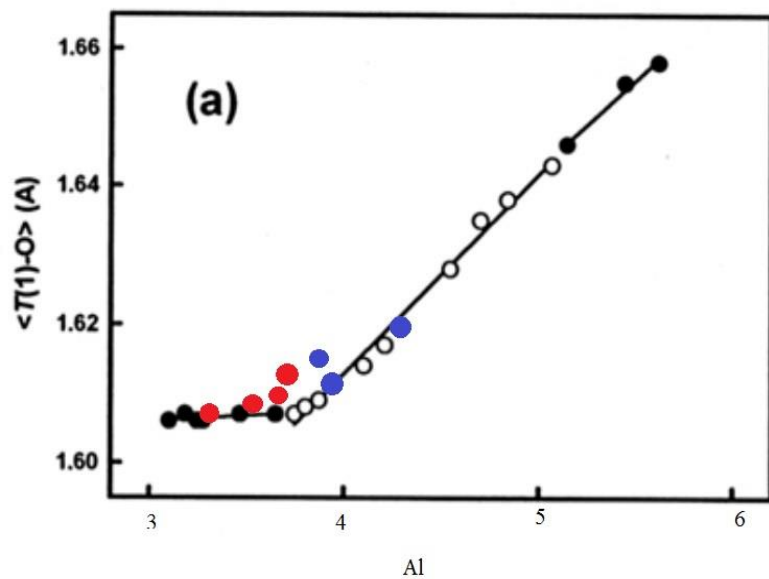


График зависимости $\langle T(1)-O \rangle$ от содержания Al

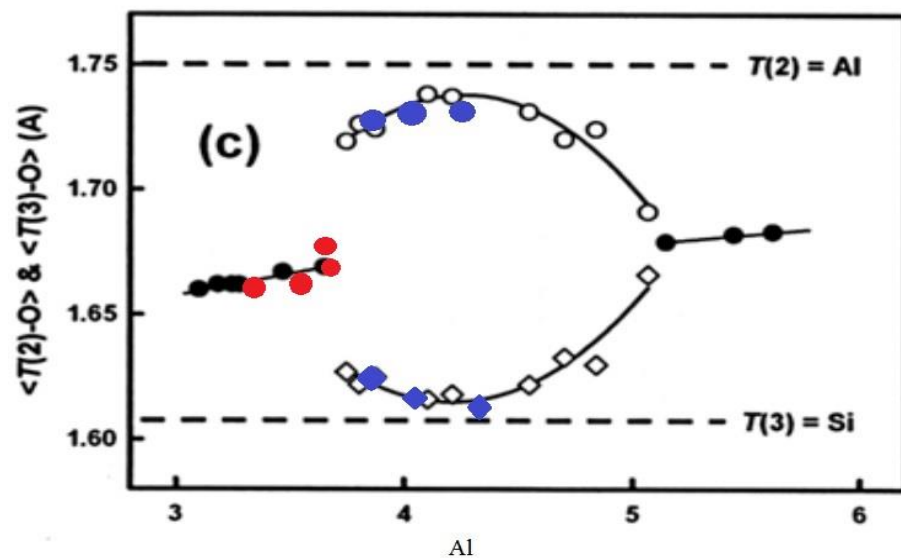
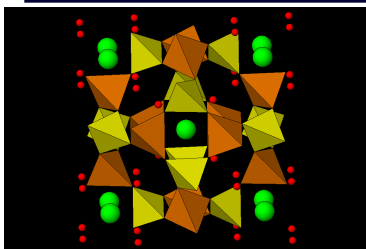


График зависимости $\langle T(2)-O \rangle$ и $\langle T(3)-O \rangle$ от содержания Al



Номенклатура группы содалита-даналита

Sodalite-Danalite group

Sodalite (содалит) $\text{Na}_8[(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2]$ Cubic, $P-43n$, $a = 8.88 \text{ \AA}$, $Z=1$

Hydrosodalite $\text{Na}_8[(\text{AlSiO}_4)_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ Cubic, $P-43n$, $a = 8.89 \text{ \AA}$, $Z=1$

Nosean (нозеан) $\text{Na}_8[(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4)_2]$ Cubic, $P-43n$, $a = 9.08 \text{ \AA}$, $Z=1$

Haуne (гаюин) $(\text{Na,Ca,K})_8[(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4)_2]$ Cubic, $P-43n$, $a = 9.12 \text{ \AA}$, $Z=1$

Lazurite-1C (лазурит) $(\text{Na,Ca})_8[(\text{AlSiO}_4)_6\text{S}_2]$ Cubic, $P-43n$, $a = 9.10 \text{ \AA}$, $Z=1$

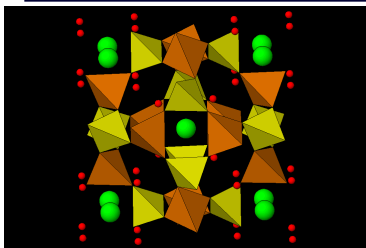
Lazurite-6O $(\text{Na,Ca})_8[(\text{AlSiO}_4)_6\text{S}_2]$ Orthorhombic, $Pnna$, $a = 9.07$, $b = 12.83$, $c = 38.49 \text{ \AA}$, $Z=6$

Lazurite-4A $(\text{Na,Ca})_8[(\text{AlSiO}_4)_6\text{S}_2]$ Triclinic, $P1$, $a = 9.07$, $b = 12.90$, $c = 25.71 \text{ \AA}$,
 $\alpha = 90.0$, $\beta = 90.1$, $\gamma = 90.2^\circ$ $Z=4$

Danalite (даналит) $\text{Fe}_4[(\text{BeSiO}_4)_3\text{S}]$ Cubic, $P-43n$, $a = 8.23 \text{ \AA}$, $Z=2$

Helvine (гельвин) $\text{Mn}_4[(\text{BeSiO}_4)_3\text{S}]$ Cubic, $P-43n$, $a = 8.29 \text{ \AA}$, $Z=2$

Genthelvite (гентгельвин) $\text{Zn}_4[(\text{BeSiO}_4)_3\text{S}]$ Cubic, $P-43n$, $a = 8.15 \text{ \AA}$, $Z=2$



Номенклатура группы содалита-даналита

Sodalite-Danellite group

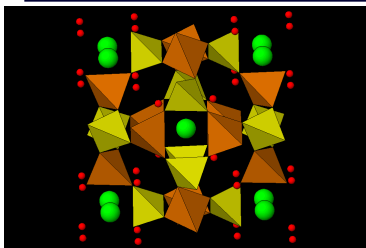
Related Mineral

Bicchulite (бичулит) $\text{Ca}_4[(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{12}(\text{OH})_4]$ Cubic, $I-43m$, $a = 8.83 \text{ \AA}$, $Z=2$

Kamaishilite (камаисилит) $\text{Ca}_4[(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{12}(\text{OH})_4]$ Tetragonal, $I-4$, $a = 8.85$, $c = 8.77 \text{ \AA}$, $Z=2$

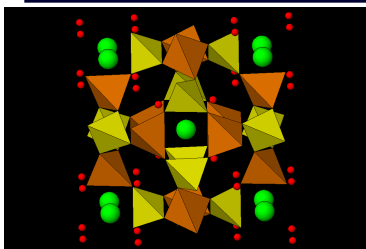
Tugtupite (тугтупит) $\text{Na}_4[(\text{BeAlSi}_4\text{O}_{12}\text{Cl}]$ Tetragonal, $I-4$, $a = 8.64$, $c = 8.87 \text{ \AA}$, $Z=2$

Tsaregorodtsevite (царегородцевит) $\text{N}[(\text{AlSi}_5\text{O}_{12}(\text{CH}_3)_4]$ Orthorhombic, $I222$,
 $a = 8.98$, $b = 8.94$, $c = 8.93 \text{ \AA}$, $Z=2$



Группы содалита





Структура содалита

Минералы группы содалита встречаются в щелочных магматических породах (нефелиновых сиенитах, фонолитах)

Содалит – название по составу

Нозеан – в честь минералога К.У. Ноза

Гаюин – в честь кристаллографа Р.Ж. Гаюи

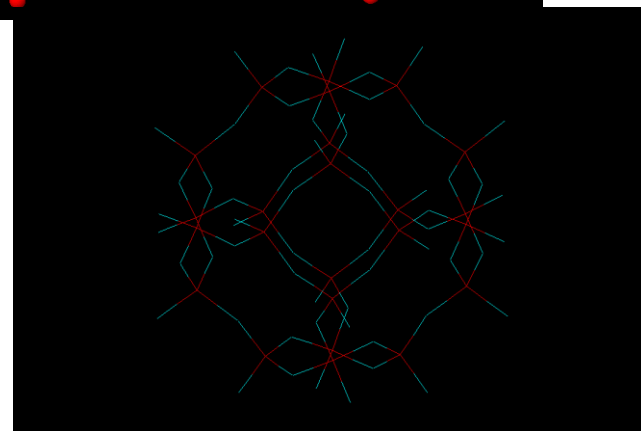
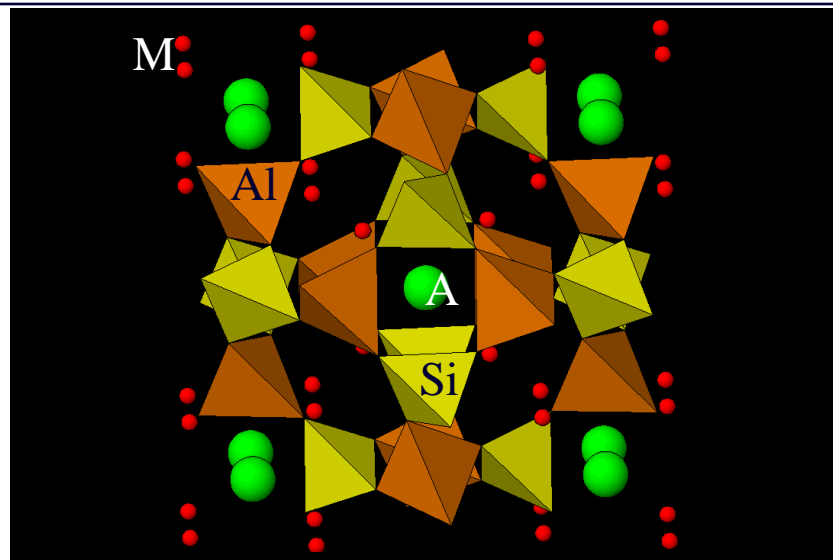
Структура: алюмосиликатный каркас, полости которого заняты катионами Na, Ca, K

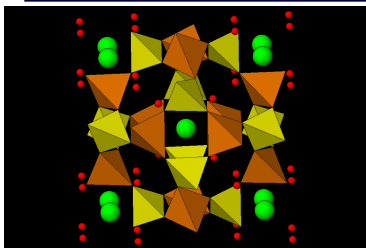
и анионами Cl, SO₄, S₂. Каркас состоит из

упорядоченных тетраэдров SiO₄ и AlO₄. Две системы 4-членных колец тетраэдров: 6 колец параллельны {100}, 8 колец параллельны {111} – формируется кубооктаэдрические ячейки.

Ячейки упакованы в восьмерной координации друг с другом, так что каждые две ячейки имеют общее шестичленное кольцо.

Если Si/Al неупорядочены возникает *I* ячейка





Гаюин из вулкана Олдоинье Ленгаи, Танзания

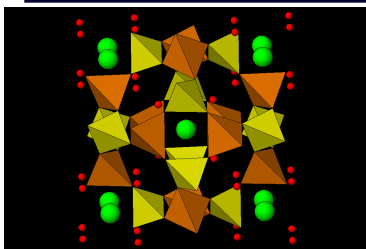
A large hâiïne crystal (up to 7 cm)



Oldoinyo Lengai volcano,
Northern Tanzania



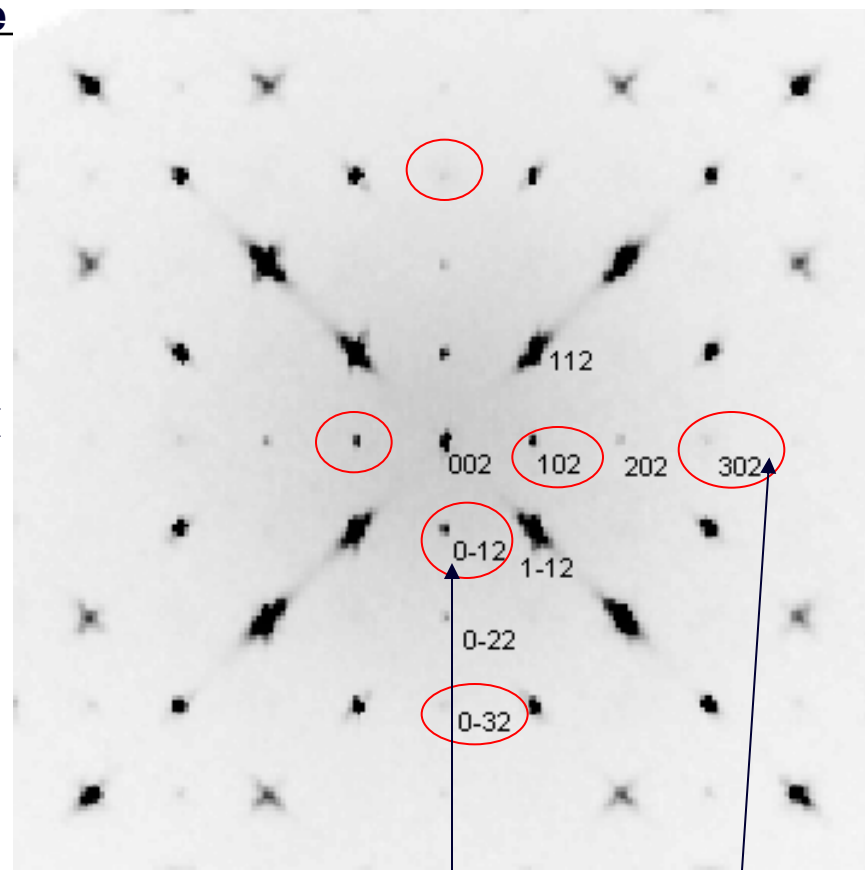
This silver ring is set with a 1.53 ct
round brilliant-cut hâiïne



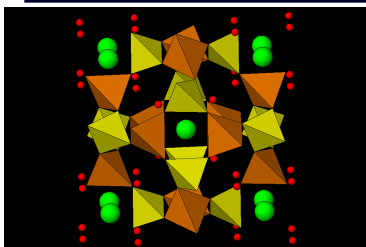
Гаюин из вулкана Олдоинье Ленгаи, Танзания

Data of single crystal experiment of the haüyne

a (Å)	9.0319(9)
V (Å³)	736.8(1)
Crystal system	cubic
Space group	P-43n
Z	2
Diffractometer	STOE IPDS II
Radiation	MoKα
2θ max.	59.08
Number of unique reflections with $F_o \geq 4\sigma_F$	332
R₁	0.0525
wR₂	0.2340
S	1.955



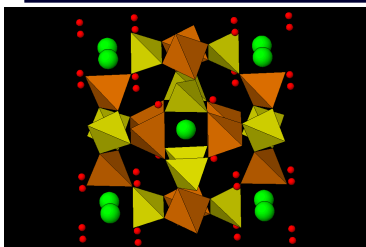
Рефлексы $h+k+l \neq 2n$



Гаюин из вулкана Олдоинье Ленгаи, Танзания

Atomic coordinates, occupancies, and isotropic displacement parameters of the haüyne

Site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Occupancy	$U_{eq}, \text{\AA}^2 \cdot 100$
Al1	0.25	0	0.25	Al	2.4(1)
Si1	0.25	0.5	0	Si	2.2(1)
O1	0.1544(5)	0.4566(6)	0.1418(5)	O	3.3(2)
Na1	0.185(1)	0.185(1)	0.185(1)	Na	4.8(3)
Ca1	0.264(3)	0.264(3)	0.264(3)	Ca _{0.11} Na _{0.09} K _{0.05}	7(1)
S1	0	0	0	S _{0.41}	6(3)
N1	0.03(1)	0.03(1)	0.03(1)	N _{0.05} Cl _{0.03} C _{0.01}	2(3)
O2	-0.094(7)	0.094(7)	0.094(7)	O _{0.28}	9(3)
O3	0	1.67(1)	0	O _{0.11}	8(6)
O4	0.06(1)	0.13(1)	0.04(1)	O _{0.05} Ow _{0.02}	5

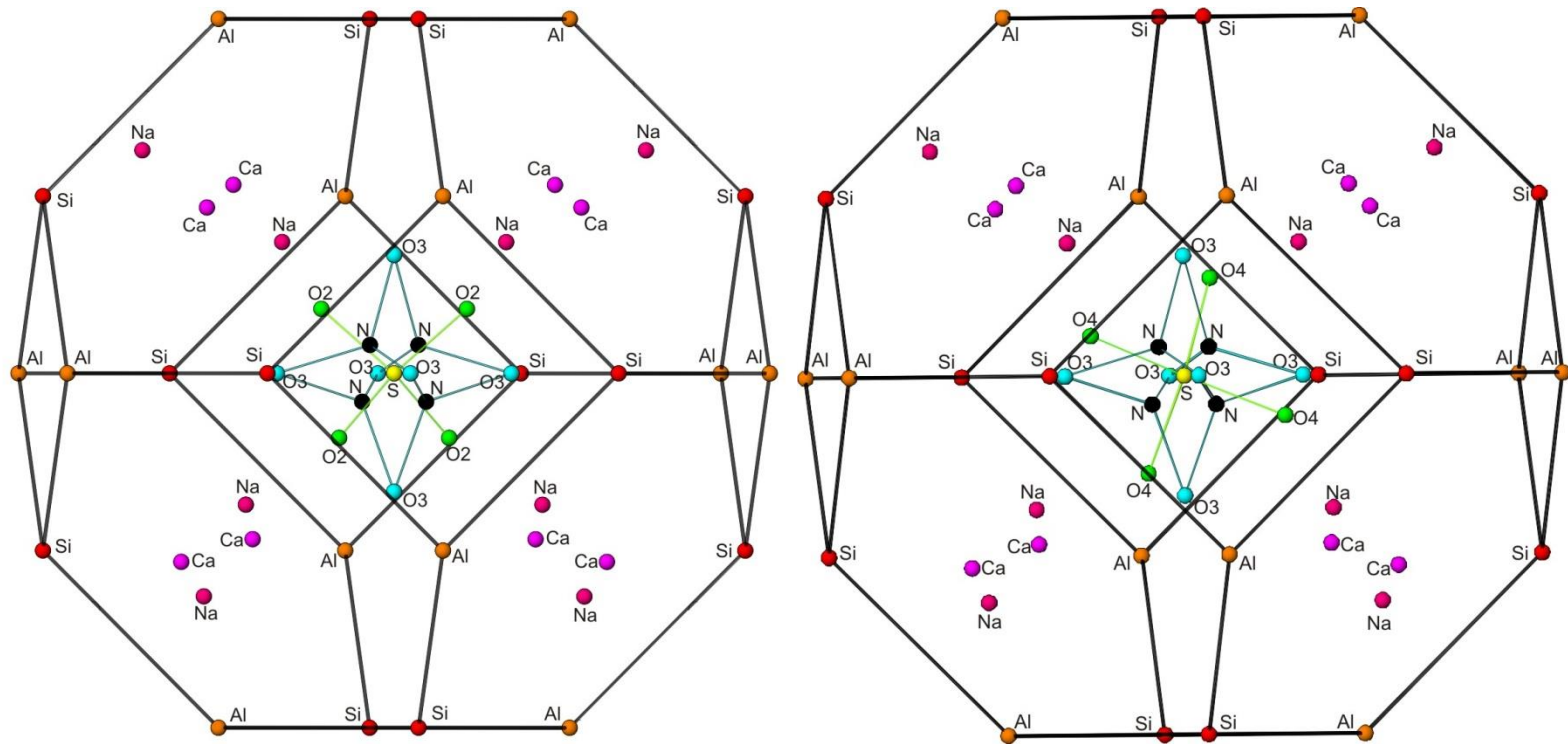


Гаюин из вулкана Олдоинье Ленгаи, Танзания

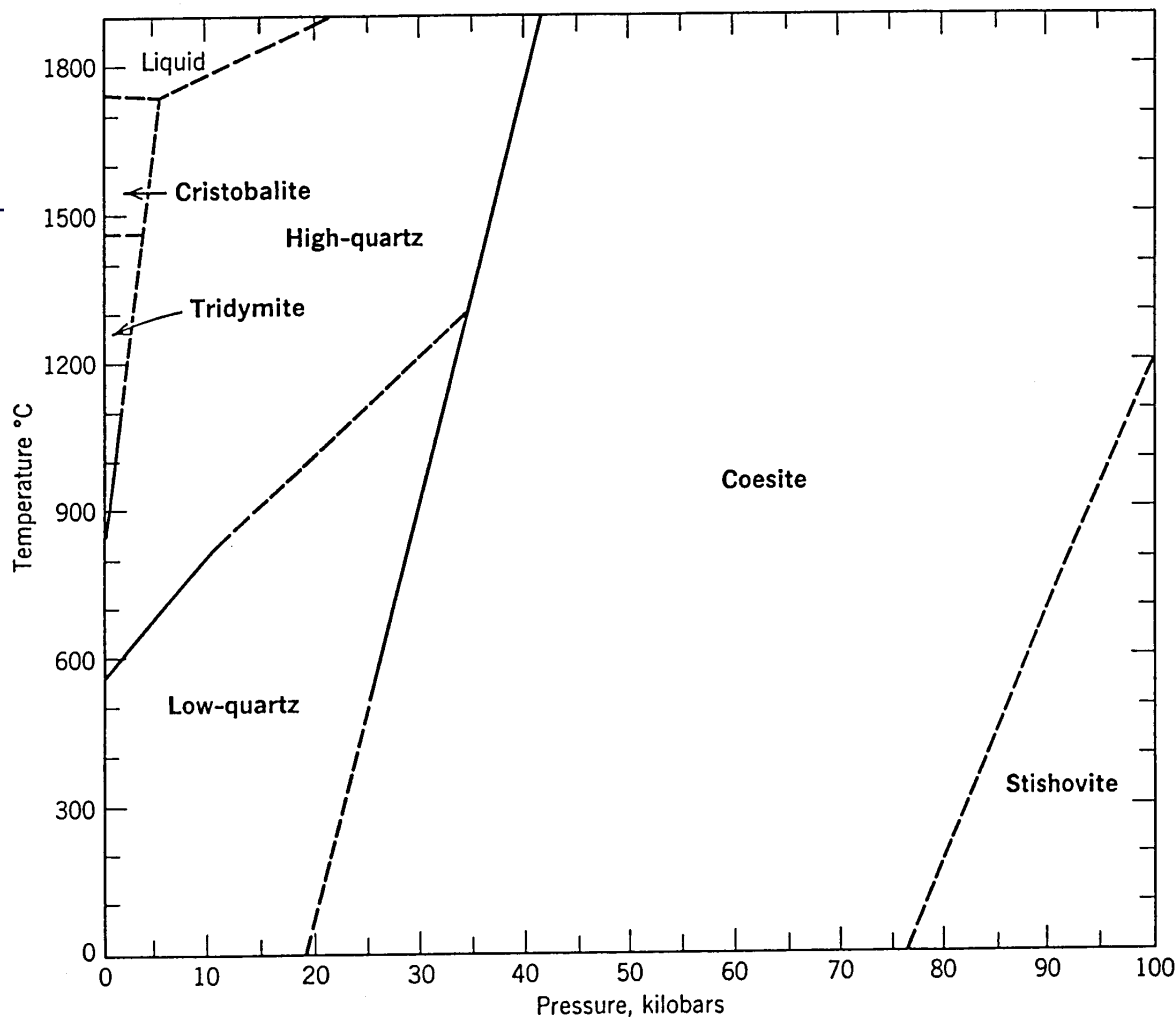
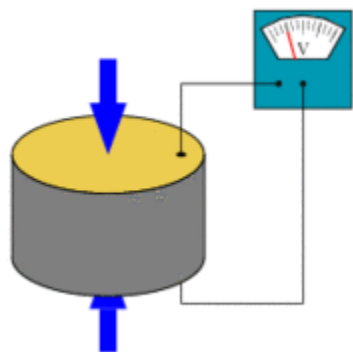
Framework			
Si1-O1 x4	1.597(3)	Al1-O1 x4	1.745(3)
<Si1-O>	1.597	<Al1-O1>	1.745
Extraframework cations			
Na1-O1 x3	2.505(8)	Ca1-O1 x3	2.287(7)
Na1-O1 x3	2.971(7)	Ca1-O1 x3	3.00(1)
<Na1-O1>	2.738	<Ca1-O1>	2.643
Anionic group			
S site			
2/3 probability		1/3 probability	
S1-O2 x4	1.5(1)	S1-O4 x4	1.4(1)
<S1-O2>	1.5	<S1-O4>	1.4
N site			
N1-O3 x3	1.2(1)		
<N1-O3>	1.2		

Гаюин из вулкана Олдоинье Ленгаи, Танзания

The Al-Si ordered tetrahedral framework is typical for sodalite-group minerals. The content of haüyne cages is highly disordered. Anionic groups are represented by N-site (N, Cl, C content) and S-site (S-content). SO₄ group present in two statistically disordered orientations rotated about -4



Минералы кремнезема



Кварц – существенная составная часть многих магматических, осадочных и метаморфических пород, а также встречается как акцессорный и вторичный минерал в жилах и метасоматических образованиях.

Тридимит и Кристобаллит – встречаются в пустотах богатых Si эффузивных пород

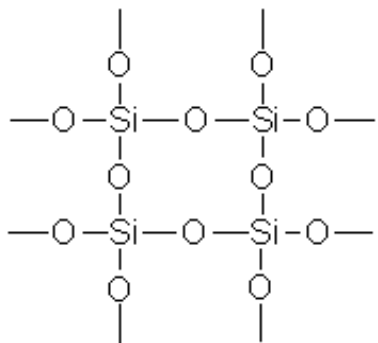


Минералы кремнезема

Название минерала	Система	Давление, <i>ам</i>	Темпера- тура, °С	Плотность, <i>кг/м»</i>	
β-кристобалит	кубическая	1	1728—1470	2190	
β-тридимит	гексагональная	1	1470-870	2220	
α-кварц	гексагональная	1	870—573	2530	
β-кварц	тригональная	1	ниже 573	2650	
β ₁ -тридимит	гексагональная	1	163-117	ок. 2260	
α-тридимит	(метастабильный) ромбическая	1	ниже 117	ок. 2260	
α-кристобалит	тетрагональная	1	ниже 200	2320	
коэсит	Метастабильные	моноклинная	35 тыс.	1700—500	2930
стишовит	при низких темпе- ратурах и давлениях	тетрагональная	100—180 тыс	1400—600	4350
китит		тетрагональная	350—1260	585-380	2500



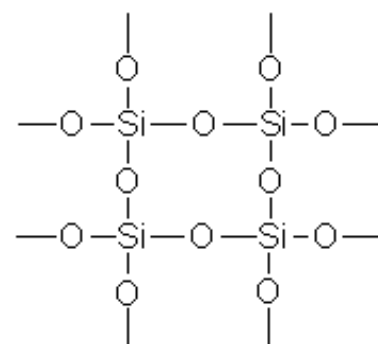
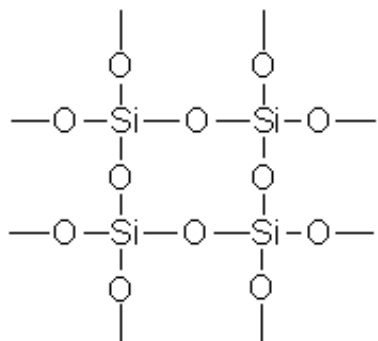
Минералы кремнезема



Основные формы SiO_2 (кварц, тридимит, кристобалит) имеют различные кристаллические структуры

Высокотемпературные формы (кристобалит и тридимит) могут существовать при низких температурах метастабильно

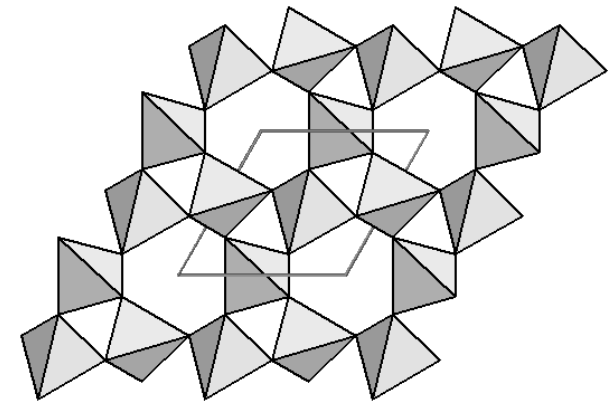
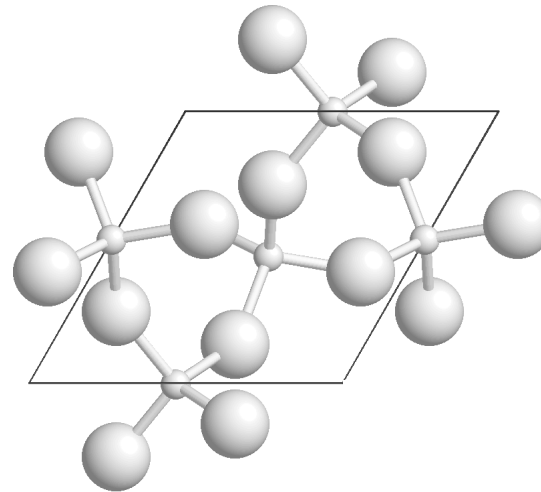
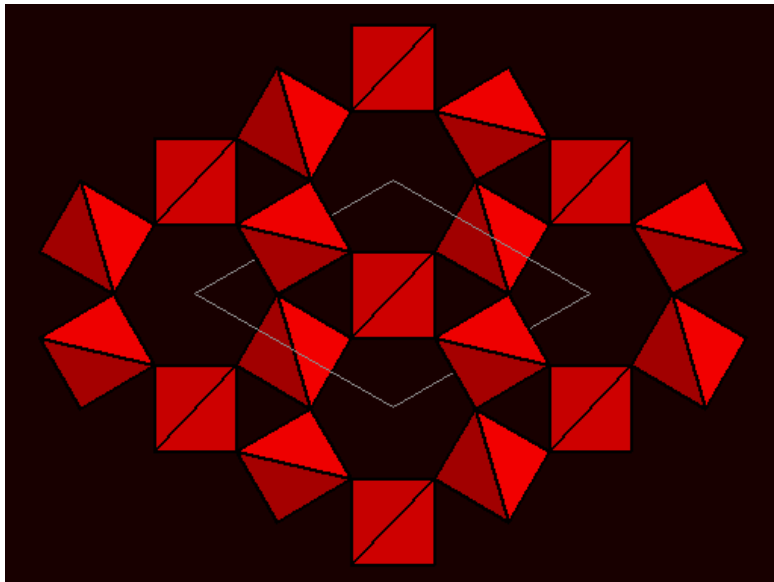
В каждом случае структура состоит из SiO_4 тетраэдров, каждый тетраэдр имеет общие вершины с соседними тетраэдрами





Кварц

Тригональная симметрия (энантиоморфный класс симметрии 32):
левый $P3_121$ и правый $P3_221$

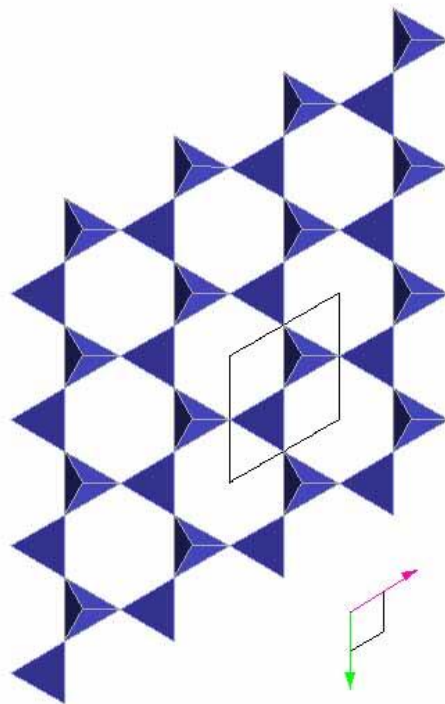
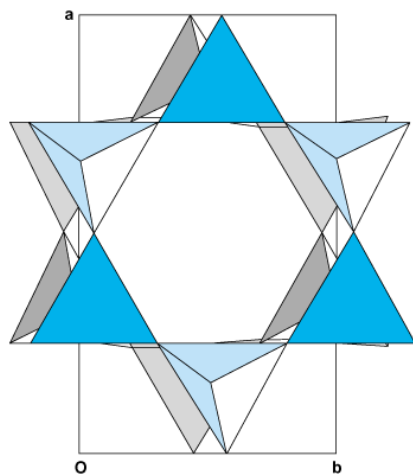


Изменение структуры SiO_2 : начало 600°C - α - β переход кварца – комнатная температура – давление 25 ГПа

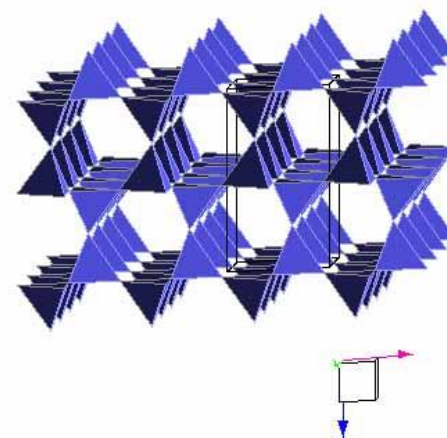
Тридимит

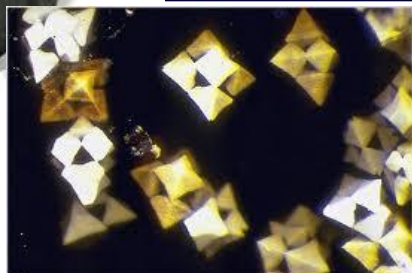


Гексагональная симметрия $P6_3/mmc$
Слои вдоль оси z состоящие из 6-х колец
Вершины тетраэдров попеременно
обращены в разные стороны



Tridymite



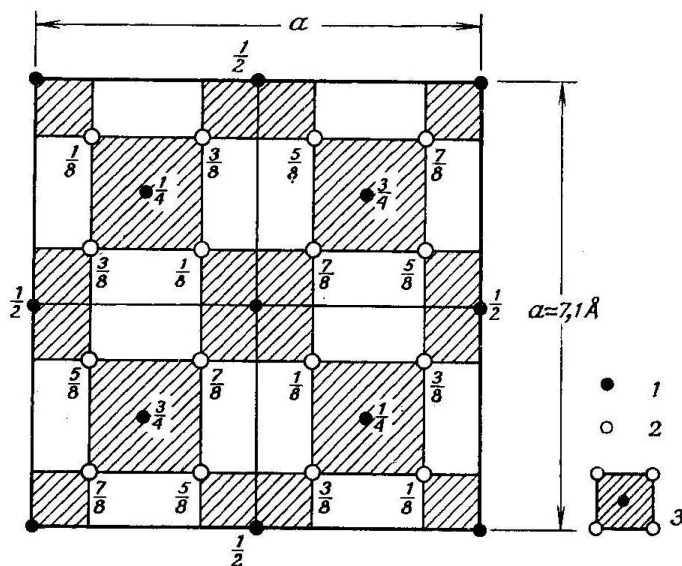


Кристаллит

Кубическая сингония $Fd-3m$

Слои из 6-х колец SiO_4 тетраэдров, но в отличие от тридимита атомы кислорода, располагающиеся в основании тетраэдра, уже непосредственно не налагаются друг на друга, а основания верхнего и нижнего тетраэдров повернуты на 60° относительно друг друга.

Структура может быть представлена как структура алмаза, где в положения С находятся Si, а атомы О расположены посередине каждого звена Si-Si.



Ф и г. 69. Идеализированная структура β -кристаллита проекции на (001).

1 — кремний; 2 — кислород; 3 — тетраэдр SiO_4 .

