

The hydroxide minerals in mineralogical classifications

Хидроксидните минерали в минералогическите класификации

Tsveta Stanimirova, Stefka Dencheva, Georgi Kirov
Цветана Станимирова, Стефка Денчева, Георги Киров

СУ „Св. Климент Охридски“, ГГФ, бул. Цар Освободител 15, София 1504, България;
E-mail: stanimirova@gea.uni-sofia.bg

Ключови думи: хидроксиди, класификация, структурна единица, йонен обмен.

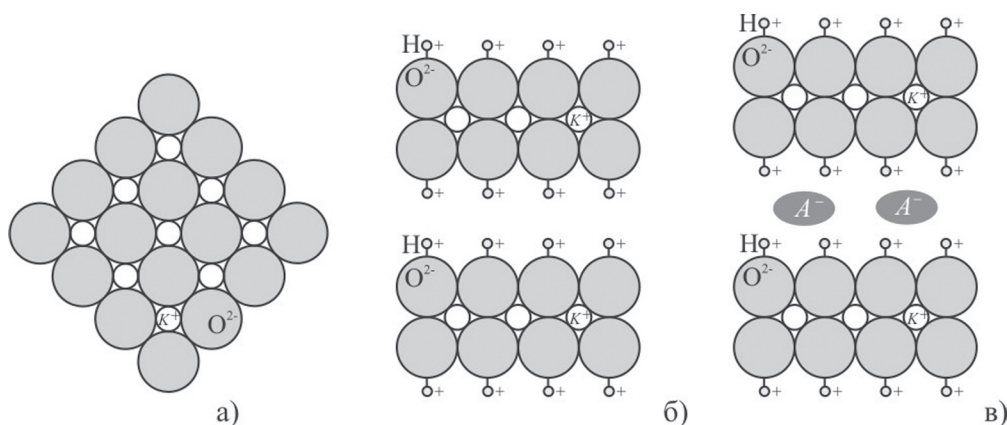
В минералогията минералните видове се отделят ако имат уникална комбинация от химичен състав и кристална структура. Поради това, разпространените съвременни минералогически класификации са на кристалохимичен принцип (Dana; Strunz–Nickel; Най, използвани в www.mindat.org; Костов, 1993), като минералите се разделят в класове според анионния компонент. Класифицирането по аниони обаче, е затруднено при класове с два или повече аниона като класификационен признак, както и при минерали с повече от един компонент с анионен характер в състава си.

В повечето случаи в един клас се комбинират аниони със сходни характеристики (фосфати и арсенати; сулфати, селенати и подобни; и т.н.). Един минерал се отнася в клас „оксиди и хидроксиди“ обаче, ако съдържа един от два аниона с различен заряд и принципно различно взаимодействие с катионите, което води до много съществени различия в строежа и свойствата на съответните минерали – оксиди и хидроксиди.

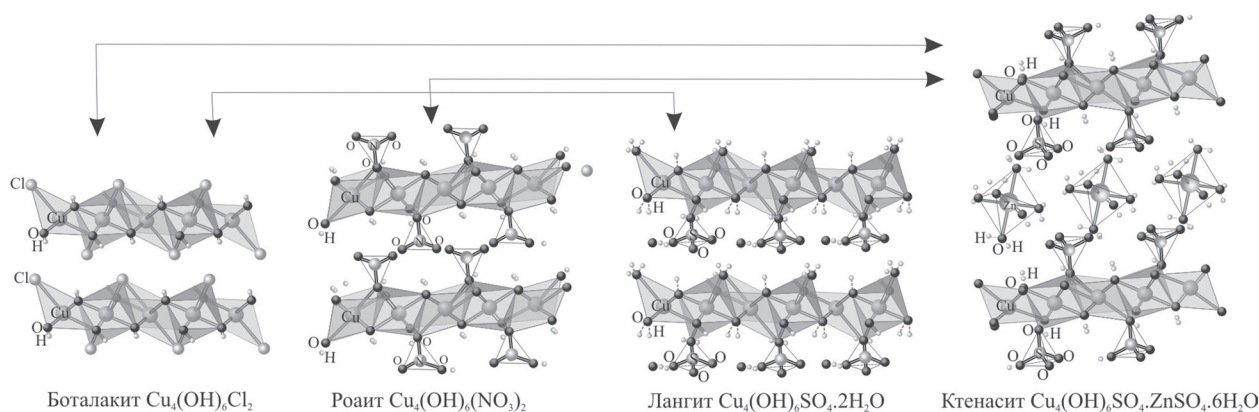
Различията в кристалохимичната роля на кислородния анион и хидроксилния анион са показани

схематично на фиг. 1. Взаимодействието на кислорода с катионите е сферично (кулоново) и позволява разрастване във всички посоки (фиг. 1а). Получава се изометричен кластер с отрицателен заряд на повърхността. В асиметричния $(\text{OH})^-$ анион кислородната страна действа като анион и се свързва здраво с катиона, докато водородната страна действа като катион и е насочена извън структурната единица (фиг. 1б, в), зарежда повърхността ѝ положително и пречатства присъединяването на катиони към нея. По такъв начин $(\text{OH})^-$ групата определя дву-размерния характер на структурната единица, като позволява полимеризацията в две кристалографски направления и я ограничава в третото направление.

От друга страна като хидроксиди са определени само минерали с $(\text{OH})^-$ аниони, докато десетки хидроксил-съдържащи минерали са разпръснати в почти всички класове дори и тогава, когато допълнителният анион е в малко количество спрямо хидроксилния и те имат типичните особености на хидроксидите. В предишна работа ние показвахме множество характерни примери от групата на анионните глинени (Денчева и др., 2007).



Фиг. 1. Схеми на взаимодействие на OH^- и O^{2-} аниони с катиони (K^+ – катион; A^- – интерстициален анион)



Фиг. 2. Структури на минерали от боталакитовата група, проектирани върху [010]. Със стрелки са показани са взимните аниообменни трансформации.

В тази работа ние обсъждаме класификационното положение на хидроксил-съдържащите минерали на примера на анионните глинни, като използваме бинарното представяне на кристалните структури за демонстриране на специфичната роля на хидроксилния йон в тях.

Бинарното представяне на кристалните структури предложено от Hawthorne (1992) е много полезно за изясняване на кристалохимичната роля на различните компоненти в структурите. Според тези представи в кристалната структура се дефинира една силно свързана част – *структурна единица*. Структурните единици се свързват помежду си от *интерстициален комплекс*, който е много по-слабо свързан. В повечето случаи структурната единица е с отрицателен заряд, а интерстициалният комплекс е положително зареден и е от алкални или алкалоземни катиони с или без водни молекули.

При хидроксидните минерали се наблюдава обратното: положително заредена структурна единица и отрицателно зареден интерстициален комплекс. Специфичният полярен характер на (ОН)-групата предизвиква определена структурна насоченост (фиг. 1б). Във възникващите слоеве или лентовидни структурни фрагменти компонентите са вътрешно здраво свързани и могат да се определят като структурни единици. Взаимодействието между структурните единици се осъществява чрез водородни връзки или чрез интерстициален комплекс, съдържащ прости (Cl^- , $(\text{OH})^-$ и др.) или сложни (CO_3^{2-} , NO_3^- , BO_3^{3-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и др.) аниони. В интерстициалните комплекси на редица хидроксидни минерали освен $(\text{SO}_4)^{2-}$ аниони участват и

едно- или двувалентни катиони и водни молекули, които играят ролята на бонд-валентни абсорбери, намаляващи високия заряд на интерстициалния комплекс (Schindler, Hawthorne, 2001). Както се вижда хидроксидният йон е структуроопределящ при минералите хидрокси-соли, а допълнителните аниони са част от интерстициалния им комплекс и те не бива да се използват като класификационен признак за съответните минерали. Принадлежността на анионите към интерстициалния комплекс се подкрепя от йонообменните изследвания при стайни условия. Например, за хидроксидните минерали с хидроталкитова, халкоалумитова и боталакитова структура, резултатите показват запазване на хидроксидните слоеве и протичане само на анионен обмен (фиг. 2).

В заключение може да се обобщи, че особеностите на хидроксилния йон предопределят формирането на кристални структури със свои характерни особености и кристали със своеобразни свойства. Кристалните структури се отличават с инверсия на зарядите на структурната единица и интерстициалния комплекс и на йоните бонд-валентни абсорбери. Така от структурно-кристалохимична гледна точка разглежданите минерали хидрокси-соли представляват една съвкупност, която е целесъобразно да се обособи като самостоятелен клас „хидрокси“. Използването на такъв подход и към други подобни минерални групи ще способства за създаване на добра основа за изследване на хидроксил-съдържащите минерали, както и за „очистването“ на останалите класове от прилепените към тях минерали-хидрокси.

Литература

Костов, И. 1993. *Минералогия*. София, Техника, 734 с.
 Денчева, С., Ц. Станимирова, Г. Киров. 2007. Анионните глинни в минералогията: кристалохимична класификация и номенклатура. – *Год. СУ „Св. Кл. Охридски“*, *ГГФ*, 100, 1, 177–193.
 Hawthorne, F. C. 1992. The role of OH and H_2O in oxide and

oxysalts crystals. – *Z. Kristallogr.*, 201, 183–206.
 Schindler, M., F. C. Hawthorne. 2001. A bond-valence approach to the structure, chemistry and paragenesis of hydroxy-hydrated oxysalt minerals: Theory. – *Canadian Mineral.*, 39, 1225–1242.
 www.mindat.org