

УДК 548.736.6

МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЧАРОИТА – ПРЕДСТАВИТЕЛЯ ПОЛИСОМАТИЧЕСКОЙ СЕРИИ ЩЕЛОЧНЫХ КАЛЬЦИЕВЫХ СИЛИКАТОВ

© 2003 г. Л. В. Никишова, И. В. Рождественская, Г. С. Поликанина

Представлено академиком Д.В. Рундквистом 10.11.2002 г.

Поступило 11.11.2002 г.

Многочисленные исследования минерала чароита прекрасной редкой окраски: от бледно-сиреневого до темно-фиолетового цвета, из единственного в мире месторождения “Сиреневый камень” (Мурунский щелочной массив в западной части Алданского щита) [1–4] до сих пор не привели к однозначному определению параметров его элементарной ячейки и кристаллохимической формулы. В последние годы методами рентгеноструктурного анализа монокристаллов, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и микродифракции электронов нами изучены кристаллические структуры многих минералов из чароитов: токкоита, франкаменита, майзерита, тинаксита и агреллита [5–7, гл. 6]. Однако кристаллическая структура самого чароита до настоящего времени не определена.

Минерал имеет настолько тонкое двойникование, что невозможно отобрать монокристалл для структурного рентгеновского анализа. Кроме того, чароит представляет собой природные нитевидные кристаллы (whiskers). В ПЭМ-изображении видно, что волокна имеют ширину и толщину не более 10×20 нм, а длину от 0.1 до 10–20 мкм и более, т.е. отношение длины к ширине кристаллов порядка 10^2 – 10^6 . Изучение методами электронной микроскопии (ПЭМ, ВРЭМ) и дифракции электронов, а также рентгеновские порошковые дифракционные исследования чароитов различной окраски и различных морфоструктурных разновидностей показали наличие двойников и множество структурных дефектов микрокристаллов чароита [12].

С другой стороны, при петрографических исследованиях выяснилось, что чароит в породе замещает и франкаменит, и майзерит. На выветрелых поверхностях образцов чароитов часто наблюдаются псевдоморфозы апофиллита $\text{KCa}_4(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{F},\text{OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Чаще всего именно апофиллитизация имеет место при выветривании самого чароита [9]. Иногда в поверхностных условиях происходит образование чароит-асбеста [2].

Так как электронная микроскопия и рентгеновская дифракция порошков являются единственными источниками структурной информации для чароита, то становится важным построение модели структуры этого красивого минерала. Попытки создания такой модели предпринимались нами неоднократно, начиная с 1982 г. [10]. Однако они оставались до сих пор безуспешными. Теперь на основании расшифровки и уточнения структур перечисленных выше минералов чароитов мы с уверенностью можем предложить полисоматическую модель кристаллической структуры чароита, составленную из модулей (блоков) структур минералов франкаменита, майзерита и апофиллита с учетом реальных взаимоотношений между минералами в породе.

Основными модулями, составляющими кристаллические структуры франкаменита и майзерита, являются: 1) Ca,Na-полиэдры, которые образуют непрерывные стенки, и 2) располагающиеся между ними замкнутые трубкоподобные радикалы $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]^{12-}$, бесконечные вдоль оси z (период около 7.2 Å) (рис. 1). Майзерит имеет октаэдрические стенки удвоенной толщины, внутри которых располагаются изолированные диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$. Кристаллохимические формулы и параметры элементарных ячеек обсуждаемых минералов приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

Запишем уравнение в виде простой линейной комбинации кристаллохимических формул минералов подобно тому, как это сделано для серии биопириболов [11]: Франкаменит + Майзерит + Апофиллит = Чароит (табл. 1).

Научно-исследовательский институт
земной коры

Санкт-Петербургского
государственного университета

Всероссийский научно-исследовательский
институт синтеза минерального сырья,
Александров Владимирской обл.

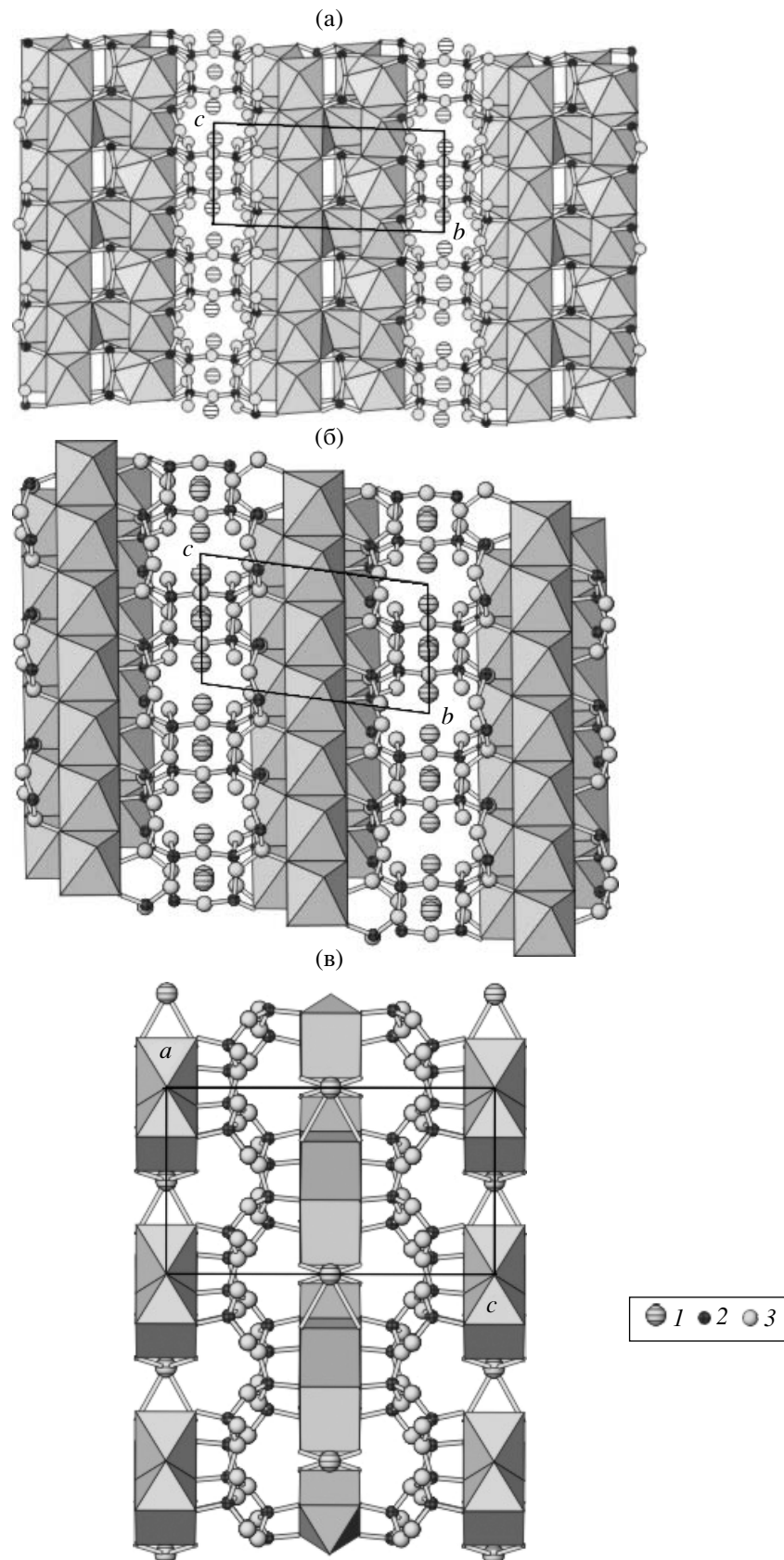


Рис. 1. Мотивы структур майзерита (а), франкаменита (б) и апофиллита (в). Хорошо виден слоистый характер структур: полиэдрические стенки чередуются с бесконечными вдоль оси z трубчатыми силикатными радикалами. Обозначения: 1 – К, 2 – Si, 3 – О.

Таблица 1. Кристаллохимические формулы минералов из Мурунского массива, Якутия

Минерал	Кристаллохимическая формула	Источник
Майзерит	$K_2Ca_{10}(Ca, M^{3+})_2[Si_{12}O_{30}][Si_2O_7]_2F_3(OH) \cdot 0.2H_2O$, где $M^{3+} - Y, REE, Fe$	[6, 7]
Франкаменит	$K_3Na_3Ca_5[Si_{12}O_{30}]F_3(OH) \cdot 0.78H_2O$	[5]
Апофиллит	$K_2Ca_8(Si_8O_{20})_2F_2 \cdot 16H_2O$	[12, 9]
Чароит	$4 \cdot \{(K, Na)_5(Ca, Ba, Sr)_8(Si_{12}O_{30})(Si_6O_{16})(F, OH) \cdot nH_2O\} =$ $= (K, Na)_{20}(Ca, Ba, Sr)_{32}(Si_{72}O_{184})(F, OH)_4 \cdot nH_2O$	[3]
2M + 2Ф + А	$2 \cdot \{K_7Na_3Ca_{19}(Ca, M^{3+})_2[Si_{12}O_{30}]_2[Si_2O_7]_2[Si_8O_{20}]F_7(OH)_2 \cdot 9H_2O\}$ или $K_{14}Na_6Ca_{38}(Ca, M^{3+})_4(Si_{72}O_{188})F_{14}(OH)_4 \cdot 18H_2O$	
Разность [(2M + 2Ф + А) – Ч]	$Ca_6(Ca, M^{3+})_4O_4(F, OH)_{10}(18 - n)H_2O = x(Ca, M^{3+}F_2) + y(Ca(OH)_2) + z(CaCO_3)$	

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек и пространственные группы щелочных кальциевых силикатов

Параметр	Майзерит	Франкаменит	Апофиллит	Чароит
<i>a</i> , Å	10.124(2)	10.094(3)	8.985	19.6(2)
<i>b</i> , Å	16.068(2)	12.692(3)	8.985	32.08(4)
<i>c</i> , Å	7.380(2)	7.240(1)	15.768	7.22(2)
α , град	96.62(2)	90.00(2)	90.0	90.0
β , град	111.14(2)	111.02(2)	90.0	93.71(2)
γ , град	76.36(2)	110.20(2)	90.0	90.0
<i>V</i> , Å ³	1087(1)	804.5(7)	1272.9	4530
<i>Z</i>	1	1	1	4
Пр. гр.	$P\bar{1}$	<i>P1</i>	<i>P4/mnc</i>	<i>P2/m</i>

В моноклинной элементарной ячейке чароита содержится 4 формульные единицы (табл. 2), так что $2\Phi + 2M + A = \text{Ч}$. Разница в этих формулах легко объяснима (табл. 1). Ее можно представить как флюорит CaF_2 , в структуру которого легко входят редкоземельные элементы, портландит $Ca(OH)_2$ и/или кальцит $CaCO_3$. Количество этих

минералов колеблется в зависимости от содержания анионов F^- и $(OH)^-$ в структурах исходных минералов. Соотношение объемов рассматриваемых минералов (табл. 2) также подтверждает нашу гипотезу.

В работе [3] нами предложен еще один вариант выбора элементарной ячейки чароита, не противоречащий данным ни рентгеновской дифрактометрии, ни микродифракции электронов: $a = 10.7 \text{ \AA}$, $b = 32.1 \text{ \AA}$, $c = 7.25 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 113^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. Этот вариант очень близок к параметрам элементарной ячейки майзерита. Кроме того, электронно-микроскопические исследования апофиллита, развивающегося непосредственно по чароиту, показали, что наиболее развитой гранью гипергенного апофиллита является грань (110). Последняя совпадает с гранью (120) чароита [12].

ВРЭМ-исследования подтверждают нашу модель структуры чароита. На электронно-микроскопических снимках высокого разрешения хорошо видны чередующиеся трубчатые радикалы $[Si_{12}O_{30}]^{12-}$, фрагменты силикатных слоев апофиллита и слои кальций-натриевых полиэдров (рис. 2).

Наличие трубчатых каналов в структурах этих минералов весьма облегчает прохождение химических реакций в твердом теле (метасоматоз), позволяя даже при незначительном изменении

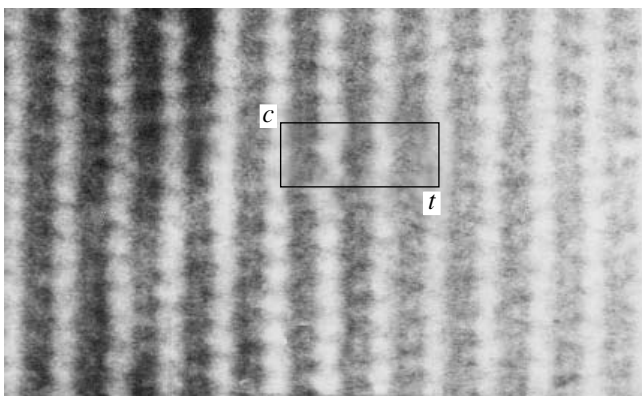


Рис. 2. ВРЭМ-изображение структуры чароита. Выделена элементарная ячейка с параметрами $c = 7.2$ и $t = 19.6 \text{ \AA}$.

физико-химических условий быстро диффундировать щелочным катионам и воде. При этом в образовавшихся новых фазах сохраняются основные фрагменты кристаллических структур прежних минералов: непрерывные стенки Са, Na-полиэдров и изогнутые или замкнутые трубчатые силикатные радикалы, бесконечные вдоль оси удлинения этих волокнистых кристаллов из чароитовых пород. Предложенная нами модель кристаллической структуры чароита позволяет предположить существование целой полисоматической серии щелочных силикатов: несколько разновидностей чароита и денисовит.

Работа поддержана РФФИ (грант 01-05-64952).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рогова В.П., Рогов Ю.Г., Дриц В.А., Кузнецова Н.Н.* // Зап. ВМО. 1978. В. 1. С. 94–100.
2. *Лазебник К.А., Лазебник Ю.Д., Кулагина Д.А.* Якутск. бюл. НТИ. Геохимия, минералогия, петрография. Якутск, 1981. С. 23–27.
3. *Никишова Л.В., Лазебник К.А., Лазебник Ю.Д.* Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов. Л.: Наука, 1985. С. 100–104.
4. *Бухтиярова Е.В., Хаджи И.П.* // Тр. ВНИИСИМС. 1997. Т. 14. С. 296–297.
5. *Rozhdestvenskaya I.V., Nikishova L.V., Lazebnik K.A.* // Miner. Mag. 1996. V. 60. P. 897–905.
6. *Рождественская И.В., Краснова Н.И., Баннова И.И. и др.* Тез. докл. IV Международн. симп. “Минералогические музеи”. СПб., 2002. С. 261–262.
7. *Франк-Каменецкая О.В., Рождественская И.В.* Атомарные дефекты и кристаллическая структура минералов. М.: Космоинформ; ВИНТИ, 2001. Т. 33. 240 с.
8. *Лазебник К.А., Лазебник Ю.Д., Новоселов Ю.М.* В сб.: Физико-химические методы анализа минералов и автоматизация аналит. работ. Якутск: ЯФ СО АН СССР, 1988. С. 69–83.
9. *Лазебник К.А., Лазебник Ю.Д., Заякина Н.В.* // ДАН. 1977. Т. 237. № 4. С. 934–936.
10. *Никишова Л.В., Лазебник Ю.Д., Лазебник К.А.* // Минерал. журн. 1987. Т. 9. № 1. С. 39–45.
11. *Thompson J.B.* // Amer. Miner. 1978. V. 63. № 3/4. P. 239–250.
12. *Никишова Л.В., Лазебник Ю.Д., Лазебник К.А.* Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по кристаллохимии неорганических и координационных соединений. Новосибирск, 1983. С. 61–63.