

УДК 550.4.02+548.736

НОВОЕ СОЕДИНЕНИЕ ИЗ ЧАРОИТОВОГО СУБСТРАТА $(K, Na)_3Ca_8Si_6[Si_4O_{12}]_3$

А. А. Кашаев, Л. А. Иванова*, В. Я. Медведев, З. Ф. Ущাপовская

Представлено академиком РАН Ф.А. Летниковым 08.11.2016 г.

Поступило 29.09.2016 г.

В результате экспериментальных исследований взаимодействия чароитового субстрата с вмещающими лампрофирами микроклин-арфведсонитового состава получено новое соединение $(K, Na)_3Ca_8Si_6[Si_4O_{12}]_3$, в кристаллической структуре которого $a = 15,2613 (3) \text{ \AA}$, $I2_13$, $Z = 4$ установлен новый тип радикала $Si_2[Si_4O_{12}]$. Объединенные общими гранями Са-октаэдры в виде цепочек окружают радикал и замыкаются на К-восьмивершиннике. В отличие от чароита с ленточно-трубчатыми радикалами, установлен изометрично-островной кремниевый радикал.

Ключевые слова: эксперименты, флюидная составляющая, чароитовый субстрат, новое соединение с изометрично-островным кремниевым радикалом.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524844464-467>

Единственное в мире месторождение чароита — “Сиреневый камень”, приуроченное к Мурунскому щелочному массиву, открыто в 1960 г. Ю.А. Алексеевым, Ю.Г. Роговым, В.П. Роговой. Комплекс геологических [1–5] и экспериментальных [6] исследований, проведенных за последнее 50-летие, не даёт однозначного решения проблемы генезиса уникальных пород и минералов, слагающих этот массив.

Нами проведены экспериментальные работы [6, 7] по взаимодействию чароитового субстрата с вмещающими лампрофирами микроклин-арфведсонитового состава. Эксперименты проводили в платиновых ампулах (10 × 100 мм) с различной флюидной составляющей с растёртым чароитом (с примесью микроклина, кварца) и образцом калишпат-амфиболового лампрофира. Запаянную платиновую ампулу помещали в автоклав, давление в котором создавалось водой с соответствующим заполнением.

В эксперименте с 85%-ным раствором (NaOH + KOH) соотношение K/Na в системе составляло, как и во всех экспериментах, 1,375 и его рассчитывали исходя из среднего соотношения данных элементов в чароите с участка “Старый”. Количество чароитсодержащего субстрата, заполняющего платиновую ампулу, составляло 3 г. В субстрат был помещён образец калишпат-амфиболового

лампрофира массой 0,84 г с этого же участка. Длительность эксперимента 72 ч при $T = 500^\circ\text{C}$ (градиент 50°C) и $P = 1000$ атм. В результате проведённого эксперимента образовался плотный столбик размером 3,7 см, верхняя часть которого (1,2 см) представляла собой резиноподобную массу. После растворения в воде этой части образца были получены прозрачные и полупрозрачные белые кристаллы размером 0,1–0,2 мм преимущественно тетраэдрического облика (рис. 1).

По данным дифракционного исследования порошкового образца аналогов этому веществу не обнаружено. Интенсивные линии дифрактограммы $d_{\text{эксп}} \text{ \AA} (I) (hkl)$: 3,81 (50) (004); 3,25 (90)

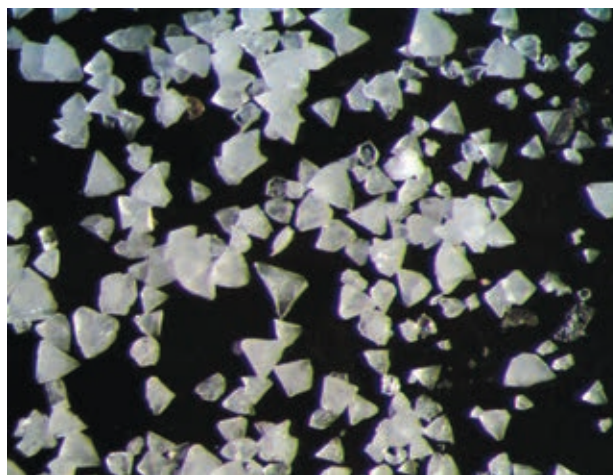


Рис. 1. Новообразованные кристаллы размером 0,1–0,2 мм.

Институт земной коры Сибирского отделения
Российской Академии наук, Иркутск

* E-mail: liva@crust.irk.ru

(233); 3,11 (70) (224); 2,99 (100) (015); 2,70 (65) (044); 2,62 (90) (035). Условия съёмки: аппарат ДРОН-3, CuK_α -излучение, Ni-фильтр, $V = 25$ кВ, $I = 20$ мА.

Элементный состав новообразований определён в ГЕОХИ СО РАН Л.А. Павловой на электронно-зондовом рентгеноспектральном микроанализаторе JXA8200 (JEOL Ltd, Япония). Основные компоненты — Si (в 10 точках из 13) и Ca, Na, K. В трёх точках Si не обнаружен, причём в одной из них установлено наличие С. В среднем по 10 точкам приблизительное соотношение катионов имеет значение $\text{Na}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Ca}_3\text{Si}_6$ — со средней ошибкой для Na 35%, для K, Ca, Si — 10% не учитывая незначительные содержания Ba, Mg.

Исследование монокристалла в форме параллелепипеда фотометодом показало наличие двух периодов идентичности 15,26 и $15,26 \cdot \sqrt{2}$, что свидетельствовало о sdвойникованности кристалла по оси 110 и подтвердилось индiciрованием порошковой дифрактограммы. Последующие исследования кристалла размером $0,30 \times 0,27 \times 0,20$ мм в автоматическом дифрактометре показало высокую степень кристалличности кристалла и определило кубическую симметрию с параметром 15,2613(3) Å. Значения интенсивности рефлексов были получены от кристалла на четырёхфокусном дифрактометре с молибденовой трубкой и графитовым монохроматором. Измерение интенсивностей проводили при 0 К в пределах 2θ от $5,34^\circ$ до $54,9^\circ$, h от -19 до 19 , для k от -19 до 19 и l от -18 до 19 . Всего измерено 11 847 рефлексов и отображено 1368 независимых ($R_{\text{инт}} = 0,0270$, $R_\Sigma = 0,150$), параметры ячейки $a = 15,2613(3)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $V = 3554,47(12)$ Å³. Структура решена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов по программе ShelXS (2008) в пространственной группе $I2/\bar{3}$.

Предварительно пространственная группа неоднозначно была определена дифрактометром как $I43d$, однако последующая попытка расшифровки атомной структуры с R -фактором $\sim 11\%$ и невнятностью расположения атомов вызвала

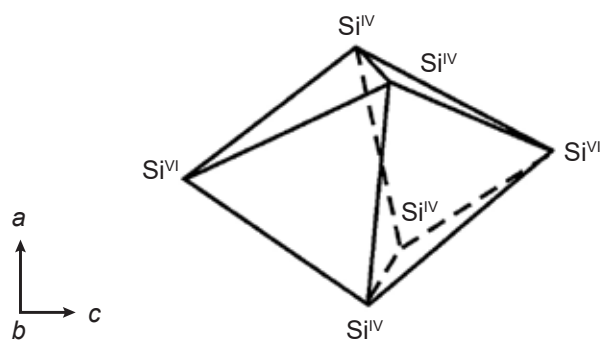


Рис. 2. Граф силикатной части структуры.

необходимость поиска другого варианта. Как показала проверка свыше десяти пространственных групп, наилучший фактор соответствия дифракционной картины с наличием структурных амплитуд имеет группа $I2/\bar{3}$, в рамках которой и представлены полученные ниже. В качестве исходной были использованы 72 формульных единицы меланофлогита, так как параметр ячейки $a = 26,8$ Å тетрагональной формы меланофлогита SiO_2 [8] и пространственной диагонали ячейки нашего вещества оказались близки, а содержание Si по микронзондовому анализу превалирует.

В результате прямой расшифровки дифрактометр выдал 6 типов координат 24-кратных кислородов и 8 типов координат различной кратности для катионов. Последующее уточнение структуры показало, что формула SiO_2 должна быть уточнена согласно микронзондовому анализу по сортам, длинам связей катион–анион и температурным факторам. В итоге было выяснено, что наилучший $R_1/R_{\text{all}} = 0,0307/0,0344$ фактор получается для формулы $(\text{K},\text{Na})_3\text{Ca}_8\text{Si}_6[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_3$, $Z = 4$, $P_{\text{выч}} = 2,84$, $P_{\text{экс}} = 2,55$, определённое микрометодом.

Кристаллическая структура изученного вещества имеет некоторые черты сходства с чароитом по способу соединения Ca-октаэдров, K-восьмигранников и их характеристик. Кроме того, в структуре имеются, как и в чароите, четверные тетраэдрические кольца, которые соединяют необычные изолированные Si^{VI} -полиэдры (рис. 2, 3).

Межатомные расстояния и углы связей полиэдров особых отличий от известных значений не имеют, кроме характеристик Si^{VI} -полиэдров. По сравнению с известными структурами [9–12] Si^{VI} -полиэдры в описываемой структуре не имеют традиционной октаэдрической формы и существенно отличаются по межатомным расстояниям $\text{Si}^{\text{VI}}-\text{O} = 2,455, 2,635, 2,652$ (3–4) Å от величины $\text{Si}-\text{O} = 1,78$ Å, характерной для октаэдров, но меньше суммы несвязывающих радиусов $\text{Si} = 1,55$ и $\text{O} = 1,13$ Å [13]. Полиэдры Si^{VI} обладают

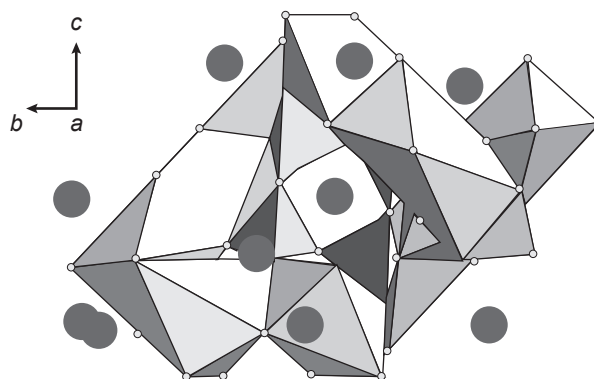


Рис. 3. Особенности связи Ca-октаэдров с четверными тетраэдрическими кольцами, шары — Si^{VI} .

симметрией оси второго порядка. Вершины этих полиэдров расположены попарно относительно оси. В каждом полиэдре углы $O-Si^{VI}-O$ изменяются в пределах $59-145 (0,1-0,2)^\circ$ (рис. 4).

В кристаллической структуре соединения наблюдается радикал $Si_2[Si_4O_{12}]$ (рис. 2, 3), окружённый цепочками $Ca_4-Ca_2-Ca_3-Ca_1$ октаэдров. Ca-октаэдры соединяются общими гранями и замыкаются на K-полиэдре. В таком случае структурная формула может быть записана следующим образом: $(K,Na)_3Ca_8Si_6[Si_4O_{12}]_3, Z = 4$.

Известные причины зависимости межатомных расстояний: координация, температура и пр. [13], не могут объяснить наблюдаемые в нашей структуре длины связи $Si^{VI}-O$ и температурные факторы у атомов Si^{VI} , увеличенные в ~ 3 раза по сравнению даже с атомами кислорода. Пока возможно только одно объяснение: увеличенный температурный фактор объясняется наличием не только динамических отклонений атомов от среднего положения, но и отклонений из-за существования разряженного пространства между положениями Si^{VI} и четверных колец (рис. 2, 3), сохраняющегося при перекристаллизации чароита за счёт имеющихся в его структуре каналов. В этих разряженных точках атомы Si могут находиться в устойчивом неупорядоченном состоянии и амплитуды их статического смещения суммируются с тепловыми колебаниями.

Сравнивая состав нашего соединения с составом чароита, можно сделать заключение, что при перекристаллизации чароита оказались удалены все летучие компоненты H_2O, OH, F , что сопровождается уменьшением объёма ячейки на $\sim 1000 \text{ \AA}$ и изменением числа анионов от 184 до 144. При этом существенно меняется структура вещества. В нашем соединении Si-радикал — изолированно-островной, тогда как в чароите радикал бесконечный ленточно-трубчатый [5]. Из этого радикала в

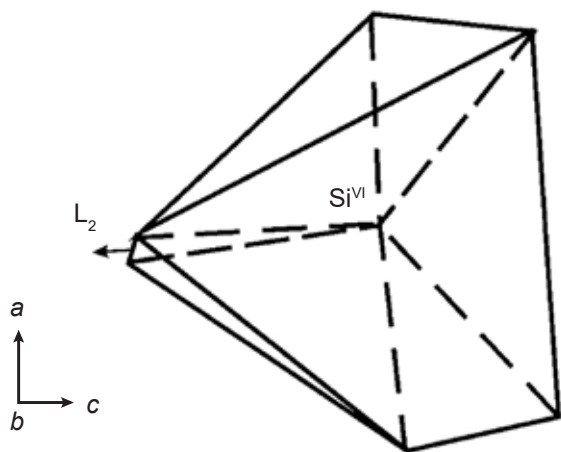


Рис. 4. Полиэдр Si^{VI} . Сплошные линии — границы полиэдра, штриховые линии — связи $Si-O$.

нашем соединении остаются лишь четверные кольца [14], дополнительно подтверждающие их исключительное значение в кристаллохимии силикатов. Ниже приведены значения валентных усилий атомов, вычисленные по экспоненциальной формуле [15]: Si_1 0,466; Si_2 0,464; Si_3 4,027; Si_4 4,028; Ca_1 1,884; Ca_2 1,881; Ca_3 2,106; Ca_4 2,112; K 0,862; O_1 1,894; O_2 2,086; O_3 1,893; O_4 1,988; O_5 1,918; O_6 1,922.

Благодарности. Авторы выражают благодарность А.В. Ващенко и А.Н. Сапожникову за помощь при работе на дифрактометре и интерпретации рисунков, Л.З. Резницкому — за содействие при определении удельного веса нового соединения, М.В. Марчук — за помощь при проведении экспериментов.

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 10-05-00344, 16-05-00392 и гранта РФФИ—Байкал № 14-45-04108 и Правительства Иркутской области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булах А.Г. // Зап. ВМО. 1984. Т. 113. № 2. С. 226–228.
2. Конев А.А., Воробьев Е.И., Лазебник К.А. Минералогия Мурунского щелочного массива. Новосибирск: Изд-во СО РАН / НИЦ ОИГГМ, 1996. 221 с.
3. Mitchell R.H. Mineral. Mag. 1996. V. 60. P. 907–925.
4. Vladykin N.V. // Geochem. Intern. 2000. V. 38. № 1. P. S73–S83.
5. Рогова В.П., Костюков С.П., Воробьев Е.И. и др. Чароит. Сиреневое чудо Сибири. Иркутск: Петрографика, 2013. 192 с.
6. Marchuk M.V., Medvedev V.Ya., Ivanova L.A., Sokolova T.S., Danilov B.S., Gladkochub D.P. // Geodyn. & Tectonophys. 2016. V. 7. № 1. P. 105–118. DOI:10.5800/GT-2016-7-1-0199.
7. Иванова Л.А., Медведев В.Я., Марчук М.В., Соколова Т.С., Гладкоhub Д.П. Актуальные проблемы науки Прибайкалья. Иркутск, 2015. В. 1. С. 130–134.
8. Lubar Z. // Amer. Mineral. 1972. V. 57. № 5/6. P. 779–797.
9. Bissert V.G., Liebau F. // Acta Crystallogr. 1970. V. B 26. Pt 3. P. 181–202.
10. Edge R.A., Taylor H.F. // Acta Crystallogr. 1971. V. 27. Pt 3. P. 594–661.
11. Durif P.A., Averbuch-Pouchot M.T., Guitel J.C. // Acta Crystallogr. 1976. V. 32. Pt. 11. P. 2957–2960.
12. Swanson D.K., Prewitt C.T. // Amer. Mineral. 1983. V. 68. P. 581.
13. Либай Ф. Структурная химия силикатов. М.: Мир, 1988. 410 с.
14. Кашаев А.А. // ДАН. 1987. Т. 293. № 6. С. 1468–1470.
15. Урусов В.С., Орлов И.П. // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 4. С. 736–760.

**A NEW COMPOUND OF THE $(\text{K,Na})_3\text{Ca}_8\text{Si}_6[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_3$
CHAROITE SUBSTRATE****A. A. Kashaev, L. A. Ivanova, V. Ja. Medvedev, Z. F. Uschapovskaya**

Presented by Academician of the RAS F.A. Letnikov November 8, 2016

Received September 29, 2016

As a result of experimental studies on the interaction between a charoite substrate and host lamprophyres of microcline-arfvedsonitic composition, a new $(\text{K,Na})_3\text{Ca}_8\text{Si}_6[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_3$ compound has been obtained with a new type of radical $\text{Si}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ found in its crystalline structure $a = 15.2613(3) \text{ \AA}$, $I2_13$, $Z = 4$. The chain-shaped Ca-octahedra connected through common faces encircle a radical and close in a K-octagon. In contrast to charoite with banded-tube radicals, an isometrically-island silicon radical is identified.

Keywords: experiments, fluid component, charoite substrate, a new compound with an isometrically-island silicon radical.