

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

СИНТЕЗ ЦИРКОНОСИЛИКАТОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОЙ ЩЕЛОЧНОСТИ

© 2023 г. д. чл. Т. Н. Ковальская^{1, *}, д. чл. В. Н. Ермолаева^{1, 2}, д. чл. Н. В. Чуканов³,
Г. А. Ковальский¹, д. чл. Д. А. Варламов^{1, 3}, К. Д. Чайчук¹

¹Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН
ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

²Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН,
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

³Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

*e-mail: tatiana76@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 23.05.2023 г.

После доработки 13.06.2023 г.

Принята к публикации 14.06.2023 г.

В условиях высокой щелочности при температуре 600 °С и давлении 2 кбар проведен синтез цирконосиликатов из стехиометрической смеси Na_2CO_3 , CaO , Fe_2O_3 , ZrOCl_2 и SiO_2 с соотношениями $\text{Na} : \text{Ca} : \text{Fe} : \text{Zr} : \text{Si}$, находящимися в пределах поля составов минералов группы эвдиалита (МГЭ) в высокощелочных условиях (в присутствии 1М водных растворов NaCl и 46% NaOH). Продолжительность эксперимента составила 10 сут. В некоторых экспериментах в качестве затравки использовался природный раслакит (кальций-дефицитный МГЭ) в количестве 1 мас. % от всей шихты. По данным электронно-зондового микроанализа, порошковой рентгенографии и ИК-спектроскопии, в продуктах синтеза с использованием шихты с относительно высокими отношениями $\text{Si} : \text{Zr}$, $\text{Fe} : \text{Zr}$ и $\text{Na} : \text{Zr}$ диагностированы аналоги высокощелочных МГЭ, цирсиналит, паракелдышит и эгирин. При пониженных значениях этих отношений аналоги МГЭ не образуются.

Ключевые слова: минералы группы эвдиалита, раслакит, минералы группы ловозерита, цирсиналит, паракелдышит, синтез минералов

DOI: 10.31857/S0869605523040068, EDN: VPSFPJ

ВВЕДЕНИЕ

Цирконосиликаты широко распространены в щелочных массивах. Циркониевые члены групп эвдиалита и ловозерита, эльпидит, паракелдышит и ряд других минералов этого класса являются типичными составляющими некоторых типов щелочных магматических пород и их пегматитов, где они играют роль главных концентраторов циркония.

Типичный пример – это минералы группы эвдиалита (МГЭ), которые являются типоморфными аксессуарными компонентами некоторых пород таких крупных щелочных массивов, как Ловозерский и Хибинский на Кольском полуострове и Илимаусак в Гренландии. В некоторых породах (эвдиалитовых луювритах, эвдиалититах и какортокитах) МГЭ относятся к главным породообразующим минералам. Минералы группы эвдиалита – концентраторы ряда редких элементов (Zr , Hf , Nb , *REE*) и по этой причине представляют интерес как их потенциальный источник. Идеализированная общая формула МГЭ ($Z = 3$, см.

Johnsen et al., 2003): $N_1N_2N_3N_4N_5M_1M_2M_3M_4Z_3(Si_{24}O_{72})O'_{4-6}X_1X_2$, где $N_1-5 = Na, K, H_3O^+, Ca, Mn^{2+}, Sr, Ba, REE$; $M_1 = Ca, Mn^{2+}, Fe^{2+}, REE, Na, Sr$; $M_2 = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Na, Zr, Ta, Ti, K, H_3O^+$; M_3 и $M_4 = Si, S, Nb, Ti, W, Na$; $Z = Zr, Ti, Nb$; $O' = O, OH, H_2O$; X_1 и $X_2 = F, Cl, H_2O, OH, CO_3, SO_4$. Тетраэдры SiO_4 образуют трех- и девятичленные кольца, а также могут входить в позиции M_3 и M_4 , расположенные вблизи центров колец Si_9O_{27} . Позиции N_1-5 и M_2-4 могут быть частично вакантными. Позиции M_1 и Z имеют октаэдрическую координацию, а координационное число позиции M_2 может изменяться от 4 до 7 (Rastsvetaeva et al., 2020a; Rastsvetaeva, Chukanov, 2020b).

Группа эвдиалита включает 30 минеральных видов (Rastsvetaeva et al., 2020a; Chukanov et al., 2023). Из них 18 минералов были открыты в щелочных породах трех крупных щелочных массивов Кольского полуострова – Хибинского, Ловозерского и Ковдорского, а большая часть известных минеральных видов этой группы представлена здесь в качестве аксессуарных минералов пегматитов. Ранее цирконосиликат со структурой эвдиалита был синтезирован как компонент многофазного агрегата, содержащего эгирин, власовит и другие цирконосиликаты (Christophe-Michel-Lévy, 1961), где он был идентифицирован по данным рентгенографии.

Как и члены группы эвдиалита, минералы группы ловозерита (МГЛ) представляют собой микропористые кольцевые силикаты гетерополиэдрического строения (Pekov et al., 2009). Их идеализированная формула $A_3B_3C_2MSi_6O_{12}O_{6-x}(OH)_x \cdot nH_2O$, где $A = Na, Ca$; $B = Na, \square$; $C = Ca, Mn^{2+}, Na, \square$; $M = Zr, Ti, Fe^{3+}, Ca$; $0 \leq x \leq 6$; $n = 0-1$, \square – вакансия. В структурном отношении к МГЛ близок петарасит $Na_5Zr_2[Si_6O_{18}]Cl \cdot 2H_2O$. В основе структуры МГЛ лежит каркас, образованный “креслообразными” шестичленными кольцами из кремнекислородных тетраэдров и связывающими их изолированными М-октаэдрами. Это разорванный каркас – из четырех анионных вершин каждого Si-тетраэдра только три участвуют в его образовании (две поделены между соседними тетраэдрами, третья образует мостик Si–O–M), а четвертая остается свободной. Именно в эти позиции в “висячих” вершинах тетраэдров в первую очередь входят OH-группы. Номенклатура группы, принятая Международной минералогической ассоциацией, разработана И.В. Пековым с соавторами (Pekov et al., 2009).

МГЛ являются эндемиками агпаитовых пород и связанных с ними пегматитов. Из них лишь ловозерит $Na_{2-3}CaZr[Si_6O_{12}(OH)_6] \cdot nH_2O$ широко распространен и является породообразующим минералом ловозеритовых луювритов Ловозерского массива, где он и был открыт (Герасимовский, 1940; Пеков и др., 2023).

Ловозерит является трансформационным минералом, образовавшимся в результате гидролитического преобразования другого МГЛ – цирсиалита $Na_6CaZrSi_6O_{18}$. Предполагалось, что последний образуется в ультраагпаитовой обстановке при условиях, когда эвдиалит термодинамически нестабилен (Хомяков, 1990; Khomyakov, 1995).

Еще один редкий цирконосиликат, встречающийся в щелочных массивах – паракелдышит $Na_2ZrSi_2O_7$. Этот минерал, а также его водородсодержащий аналог келдышит $Na_{2-x}H_xZrSi_2O_7 \cdot nH_2O$ играют существенную роль в некоторых агпаитовых породах Хибин и Ловозера, где они ассоциируют с МГЭ (Khomyakov, 1995; Пеков, 2001). Паракелдышит нередко находится в тесной парагенетической ассоциации с эвдиалитом. Содержание этих минералов в содалит-полевошпатовых пегматитах может достигать целых процентов (Пеков, 2005; Пеков и др., 2007).

В гидротермальных условиях по некоторым первичным (безводным и низководным) цирконосиликатам легко образуются гомоосевые псевдоморфозы родственных им H-содержащих минералов. В частности, эвдиалит, первичные МГЛ и паракелдышит замещаются аквалитом, H-содержащими МГЛ и келдышитом соответственно (Хомяков, 1990; Khomyakov, 1995; Пеков, 2005).

Значительное число работ посвящено гидротермальному синтезу цирконосиликатов¹, в том числе МГЛ (Илюшин и др., 1983; Илюшин, Демьянец, 1986, 1988, 1997; Fedov et al., 2005; Nikolova et al., 2008; Kostov-Kytin et al., 2012; Elshehy, 2021; см. также обзоры Чуканов и др., 2004; Chukanov, Pekov, 2005). Кристаллы со структурой ловозерита, относящиеся к твердому раствору таунэндит–литвинскит с общей формулой $\text{Na}_{8-x}\text{H}_x\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, были получены гидротермальным способом, изучены их кристаллические структуры и ионопроводящие свойства (Илюшин, Демьянец, 1986). Ловозеритоподобный минерал петарасит $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{Cl},\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ тоже синтезирован в гидротермальных условиях (Lin et al., 1999). Показано, что в результате прокаливании синтетического петарасита при температурах 1000–1200 °С образуется паракелдышит (Ferreira et al., 2001). Были также проведены успешные опыты по синтезу паракелдышита в гидротермальной системе $\text{NaOH}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при температурах ≥ 450 °С (Сизова и др., 1976; Илюшин и др., 1983). При более низких температурах паракелдышит не образуется.

Авторами настоящей работы с целью воссоздания физико-химических условий образования МГЭ было проведено несколько экспериментов по их синтезу, и проведена их идентификация по данным электронно-зондового микроанализа, рентгенографии, КР- и ИК-спектроскопии (Ковальская и др., 2022; Kovalskaya et al., 2022, 2023). Дальнейшие эксперименты показали, что при увеличении щелочности растворов происходит образование других щелочных цирконосиликатов, также характерных для пегматитов высокощелочных комплексов. В настоящей работе с целью изучения влияния химизма растворов на образование различных цирконосиликатов были проведены эксперименты по их синтезу.

УСЛОВИЯ СИНТЕЗА

В качестве стартовой смеси использованы приготовленные по гелевой методике золь-гели упрощенного эвдиалитового состава (табл. 1). В ходе приготовления необходимые реактивы последовательно добавлялись в раствор азотной кислоты, затем полученный раствор упаривался, коагулировался аммиачной водой и изопропиловым спиртом, а затем прокаливался при температуре 500 °С и атмосферном давлении в муфельной печи. В качестве флюида использованы 1 М раствор NaCl и 46% раствор NaOH. На 100 мг исходной смеси брали 32 мкл 1 М NaCl и 68 мкл 46% NaOH. В двух опытах (55 и 58) в качестве затравки к исходной смеси добавлялся природный МГЭ – раслакит состава $(\text{Na}_{14,03}\text{K}_{0,24})_{14,27}\text{Ca}_{3,34}(\text{Fe}_{2,30}\text{Mn}_{0,60})_{2,90}(\text{Zr}_{3,23}\text{Ti}_{0,24})_{3,47}(\text{Si}_{0,81}\text{Nb}_{0,19})(\text{Si}_{25}\text{O}_{73})$ (Северный карьер рудника Умбозеро, Ловозерский массив) в количестве 1% от массы навески, а в двух других опытах (56 и 57) затравка не использовалась. Опыты проводились в платиновых ампулах на газовой установке высокого давления (конструкции ИЭМ РАН) при температуре 600 °С и давлении 2 кбар. Стартовая смесь, затравка (где это было необходимо) и флюид загружались в ампулы, которые затем заваривались и проверялись на герметичность. Длительность опытов составляла 10 сут.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА

Исследование химического состава твердых продуктов опытов проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 400 пА) и использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450. Диаметр электронного пучка составлял 157–180 нм (для анализа химического состава) и 60 нм (для получения изображений). В качестве

¹ Здесь и далее имеется в виду синтез аналогов природных минералов.

Таблица 1. Состав стартовых смесей
Table 1. The composition of the starting mixtures

| Компонент | Масса (г) (опыты 55 и 56) | Масса (г) (опыты 57 и 58) |
|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| SiO ₂ | 0.90 | 0.76 |
| ZrOCl ₂ | 0.32 | 0.49 |
| Nb ₂ O ₅ | 0 | 0.07 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.14 | 0.11 |
| CaO | 0.19 | 0.17 |
| Na ₂ CO ₃ | 0.45 | 0.40 |
| Сумма | 2.0 | 2.0 |

стандартов использовались: альбит на Na, SiO₂ на Si, NaCl на Cl, волластонит на Ca, чистые Fe, Zr и Nb на соответствующие элементы.

Данные порошковой рентгенографии получены при температуре 25 °С на дифрактометре Bruker-D8 в сканирующем режиме с шагом 0.02°, в диапазоне Θ 7°–40° с использованием CoK α -излучения с длиной волны 1.78892 Å. В качестве внутреннего стандарта использовали кремний спектроскопической чистоты с $a = 5.4307$ Å. Расстояние от источника до образца составляло около 14 см.

ИК-спектры продуктов синтеза, запрессованных в таблетки с KBr, сняты на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360–3800 см⁻¹, при разрешающей способности 4 см⁻¹ и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка из чистого KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным электронно-зондового микроанализа (табл. 2) и порошковой рентгенографии (табл. 3), в продуктах трех опытов из четырех помимо новообразованных фаз со структурой эвдиалита, отличающихся по составу от исходных затравок, диагностированы минералы группы ловозерита (МГЛ), а также паракелдышит и эгирин. В порошковых рентгенограммах большая часть рефлексов МГЛ соответствует безводородным минералам ряда цирсианит–таунэндит, но также наблюдаются рефлексы, характерные для OH-содержащих МГЛ (литвинскита и золотаревита (Mikhailova et al., 2022)).

Морфология продуктов синтеза показана на рис. 1. Новообразованные эвдиалитоподобные фазы отличаются пониженным содержанием железа по сравнению с природным эвдиалитом. В опыте 57, проведенном без использования затравки, образовался раслакит – МГЭ с повышенным содержанием циркония и пониженным содержанием кальция по сравнению с эвдиалитом. Раслакит характеризуется упорядоченным чередованием Ca²⁺ и Fe²⁺ в 6-членном кольце октаэдров M1, а также доминированием натрия и присутствием циркония в позиции M2, которая в эвдиалите занята железом. Идеализированная формула раслакита – Na₁₅(Ca₃Fe₃)(Na,Zr)₃Zr₃(Si,Nb)(Si₂₅O₇₃)(OH,H₂O)₃Cl (Чуканов и др., 2003).

В опыте 58 образовался натрий-доминантный (в позиции M2) аналог эвдиалита с идеализированной формулой (Na,H₂O)₁₅Ca₆Zr₃[Na₂(Fe,Zr)][Si₂₆O₇₂](OH)₂Cl·nH₂O. МГЭ близкого состава известен в природе, и его кристаллическая структура изучена (Rastsvetaeva et al., 2020a). Оба МГЭ, аналоги которых получены в результате опытов 57 и 58, а также цирсианит рассматриваются как маркеры ультраапатитовых условий минералообразования (Khomyakov, 1995; Rastsvetaeva et al., 2020a, 2020b).

Таблица 2. Химический состав (мас. %) синтезированных цирконосиликатов
Table 2. Chemical composition (wt %) of the synthesized zirconosilicates

| Компонент | Опыт 55 | | Опыт 56 | | Опыт 57 | Опыт 58 | | |
|--------------------------------|------------|--------------|------------|--------------|----------------|------------|--------------|----------------|
| | цирсиналит | паракелдышит | цирсиналит | паракелдышит | МГЭ (раслакит) | цирсиналит | паракелдышит | МГЭ |
| Na ₂ O | 26.74 | 18.60 | 27.47 | 21.74 | 15.74 | 27.54 | 19.30 | 19.06 |
| CaO | 7.49 | 0.45 | 5.51 | 2.98 | 5.87 | 10.72 | 2.58 | 13.05 |
| FeO | н.п.о. | н.п.о. | н.п.о. | н.п.о. | 6.79 | н.п.о. | н.п.о. | 0.94 |
| ZrO ₂ | 14.40 | 41.40 | 15.17 | 34.06 | 17.71 | 9.30 | 39.38 | 10.59 |
| SiO ₂ | 51.66 | 38.46 | 50.40 | 40.53 | 52.75 | 49.55 | 34.49 | 54.11 |
| Nb ₂ O ₅ | н.п.о. | н.п.о. | н.п.о. | н.п.о. | 0.72 | 1.54 | 2.25 | 0.99 |
| Сумма | 100.28 | 98.91 | 98.56 | 99.30 | 99.57 | 98.64 | 98.00 | 98.74 |
| Формульные коэффициенты | | | | | | | | |
| Na | 6.02 | 1.88 | 6.34 | 2.08 | 14.95 | 6.47 | 2.17 | 17.60 |
| Ca | 0.93 | 0.03 | 0.70 | 0.16 | 3.08 | 1.39 | 0.16 | 6.67 |
| Fe | 0 | 0 | 0 | 0 | 2.78 | 0 | 0 | 0.37 |
| Zr | 0.82 | 1.05 | 0.88 | 0.82 | 4.23 | 0.55 | 1.11 | 2.46 |
| Si | 6.00 | 2.00 | 6.00 | 2.00 | 25.83 | 6.00 | 2.00 | 25.78 |
| Nb | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.17 | 0.09 | 0.06 | 0.22 |
| Базис расчета | Si = 6 | Si = 2 | Si = 6 | Si = 2 | (Si + Nb) = 26 | Si = 6 | Si = 2 | (Si + Nb) = 26 |

Наличие МГЭ, цирсиналита и паракелдышита в продуктах синтеза подтверждено также методом ИК-спектроскопии (ИКС). По данным ИКС, в продуктах синтеза также присутствуют неидентифицированные нитраты (оставшиеся, видимо, от стартовых смесей, в которых карбонат натрия был разложен добавлением азотной кислоты). При приготовлении аншлафа для электронно-зондовых анализов нитраты могли полностью или частично раствориться. Результаты ИКС-анализа приведены в табл. 4 и на рис. 2. Отнесение полос произведено на основании справочных данных (Chukanov, 2014) и данных по ИК-спектрам нескольких десятков МГЭ с известными кристаллическими структурами (Расцветаева и др., 2012).

В ИК-спектре продукта опыта 57 полоса примесного нитрата при 1448 см⁻¹ слабая, а остальные полосы не наблюдаются из-за перекрывания с полосами преобладающей фазы (МГЭ). ИК-спектры продуктов опытов 55 и 56 представляют собой суперпозиции спектров МГЛ (с преобладанием цирсиналита), паракелдышита, эгирина и неидентифицированного нитрата. Характерная для МГЭ полоса в диапазоне 739–748 см⁻¹ (т. н. “кольцевая полоса”) в этих спектрах отсутствует, что говорит о том, что в продуктах опытов 55 и 56 фаза МГЭ, идентифицированная электронно-зондовым методом, присутствует там в виде незначительной примеси. В ИК-спектре продукта опыта 58 наиболее сильные полосы относятся к МГЭ, паракелдышиту и нитрату.

В отличие от цирконосиликатов высокощелочных магматических пород, подавляющая масса относительно низкощелочных цирконосиликатов в поздних дифференциатах агпайтовых массивов образуется за счет разлагающегося эвдиалита, заимствуя из него цирконий — один из наиболее малоподвижных элементов в гидротермальных системах. Эти поздние цирконосиликаты формируются путем прямого замещения эвдиалита, в полостях растворения его кристаллов или в непосредственной близости от них (Пеков, 2005).

Таблица 3. Порошковые рентгенографические данные для продуктов синтеза (приведены наиболее сильные линии с $I \geq 10\%$)**Table 3.** Reflections in the powder X-diffraction data of the products of the synthesis products (the strongest lines with $I \geq 10\%$ are given)

| Опыт 55 | | Опыт 56 | | Опыт 57 | | Опыт 58 | | Фаза | <i>hkl</i> (для МГЭ) |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------------|----------------------|
| <i>I</i> , % | <i>d</i> , Å | | |
| 51 | 7.35 | 21 | 7.34 | 56 | 7.05 | 57 | 7.28, 7.05 | МГЛ | 110 |
| | | | | 19 | 6.41 | 12 | 6.38 | МГЭ | 104 |
| | | | | 15 | 5.98 | | | МГЭ + эгирин | 021 |
| | | | | 31 | 5.66 | 17 | 5.66 | МГЭ + паракелдышит | 202 |
| | | | | 11 | 5.41 | | | МГЭ | 015 |
| 100 | 5.29 | 57 | 5.29 | | | 100 | 5.255 | МГЛ | |
| | | | | | | 28, 21 | 4.55, 4.52 | МГЭ | -231 |
| 17 | 4.217 | | | 61 | 4.297 | 17 | 4.282 | МГЭ | 205 |
| | | | | | | | | МГЛ + эгирин + паракелдышит | |
| 13 | 3.960 | | | 26 | 4.090 | | | МГЭ + паракелдышит | 116, 300, 107 |
| | | | | | | 16 | 3.939 | 15 | 3.938 |
| 39 | 3.682 | 23 | 3.679 | 21 | 3.898 | 48 | 3.881 | МГЭ | -234 |
| | | | | 43 | 3.780 | 11 | 3.782 | Паракелдышит+власовит | |
| 86 | 3.339 | 51 | 3.339 | | | 47 | 3.659 | МГЭ + паракелдышит? | 033 |
| | | | | | | 39 | 3.531 | МГЭ + МГЛ ± власовит | 125, 018 |
| 46 | 3.259 | 24 | 3.261 | 32 | 3.374 | 12 | 3.378 | МГЭ | 220, 027 |
| 67 | 3.246 | 42 | 3.241 | 23 | 3.331 | 70 | 3.321 | МГЭ | 131 |
| 22 | 3.139 | | | 19 | 3.216 | 64 | 3.225 | МГЭ + МГЛ | -342 |
| 42 | 2.984 | 13 | 2.989 | 18 | 3.162 | | | Цирсиалит | |
| 14 | 2.965 | 12 | 2.962 | 14 | 3.034 | | | МГЭ (+ эльпидит?) | 208 |
| 21 | 2.903 | | | 73 | 2.962 | 46 | 2.963 | МГЭ (± эльпидит?) | 036, 217 |
| | | | | 18 | 2.896 | 13 | 2.893 | Эгирин | |
| 88 | 2.650 | 11 | 2.817 | 100 | 2.839 | 38, 24 | 2.865, 2.840 | МГЭ + эгирин + паракелдышит | 315 |
| | | | | 22 | 2.755 | 40 | 2.748 | МГЭ | 404 |
| 31 | 2.578 | 18 | 2.578 | 12 | 2.713 | | | МГЭ + паракелдышит? | -252 |
| | | | | 24 | 2.558 | 13 | 2.553 | Паракелдышит | 0.2.10 |
| 20 | 2.548 | 11 | 2.544 | 23 | 2.672 | | | МГЭ | 137 |
| 27 | 2.528 | 10 | 2.528 | 15 | 2.635 | | | МГЭ | 324 |
| | | | | 27 | 2.596 | 59 | 2.637 | МГЛ | |
| 11 | 2.097 | | | | | 13 | 2.586 | МГЭ | 309 |
| 12 | 2.078 | | | | | | | МГЛ (цирсиалит и его | |
| 21 | 1.847 | 13 | 1.847 | | | 18 | 2.548 | ОН-содержащие анало- | |
| | | | | 13 | 1.843 | | | ги) | |
| | | | | 16 | 2.524 | 27 | 2.511 | МГЭ | 0.0.12 |
| | | | | 13 | 2.310 | | | МГЭ | -261 |
| | | | | 13 | 2.161 | | | МГЭ | 4.0.10 |
| | | | | 23 | 2.154 | | | МГЭ | -3.4.11, 336, 057 |
| | | | | | | 11 | 2.060 | МГЭ | -459 |
| | | | | 14 | 1.976 | | | МГЭ | 3.2.10, 508 |
| | | | | | | 22 | 1.945 | МГЭ | -468 |
| | | | | | | | | МГЭ (+ эльпидит?) | 339 |
| | | | | | | 22 | 1.834 | МГЛ | |
| | | | | 11 | 1.779 | | | МГЭ | 1.5.12, 256 |
| | | | | 25 | 1.771 | | | МГЭ | 4.2.11 |
| | | | | 11 | 1.612 | | | МГЭ | 440, 0.4.14 |
| | | | | | | | | МГЭ | 4.0.16, -183 |

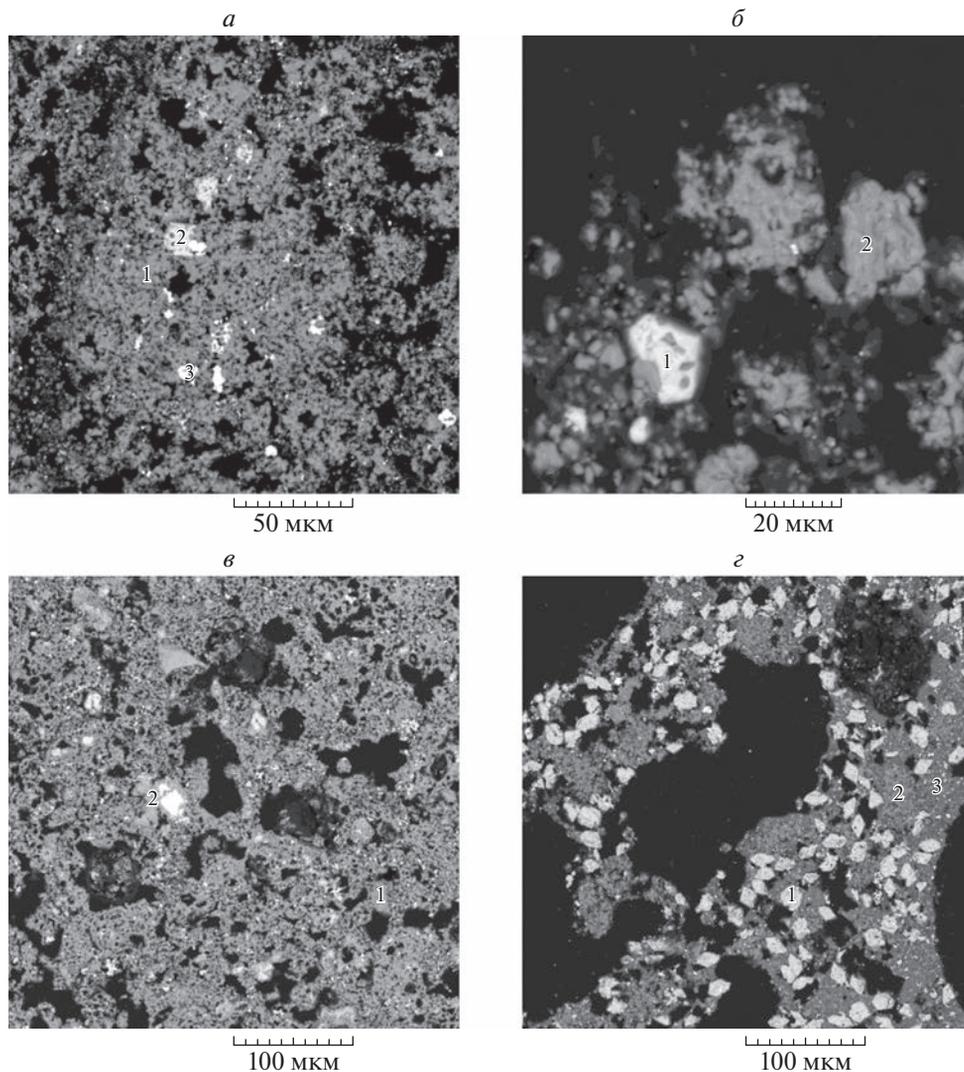


Рис. 1. Продукты синтеза: цирсиналит (1) и паракелдышит (2), опыт 55 (а); паракелдышит (1) и цирсиналит (2), опыт 56 (б); МГЭ (1) и эгирин (2), опыт 57 (в); паракелдышит (1), цирсиналит (2) и МГЭ (3), опыт 58 (г). Изображения под сканирующим электронным микроскопом в режиме отраженных электронов.

Fig. 1. Products of the syntheses: (а) zirsinallite (1) and parakeldyshit (2), experiment 55; (б) parakeldyshit (1) and zirsinallite (2), experiment 56; (в) EGM (1) and aegirine (2), experiment 57; (г) parakeldyshit (1), zirsinallite (2) and EGM (3), experiment 58. SEM (BSE) images.

Цирсиналит в природных агапитовых комплексах нередко также не является первичным минералом, а представляет собой продукт изменения МГЭ на ультраагапитовой стадии. Частичные или полные псевдоморфозы цирсиналита (а также продукта его гидротермального изменения – ловозерита) по МГЭ рассматривались как маркеры экстремально высокощелочной стадии развития агапитовых комплексов, на которой МГЭ нестабильны (Хомяков, 1990; Khomyakov, 1995).

Таблица 4. Волновые числа полос в ИК-спектрах продуктов синтеза и их отнесение
Table 4. Wavenumbers of the bands in the IR spectra of the synthesis products and their assignment

| Опыт 55 | Опыт 56 | Опыт 57 | Опыт 58 | Отнесение |
|------------------------------------|---------------|-----------------------------|------------------|---|
| Волновые числа (см ⁻¹) | | | | |
| 3555пл, 3435 | 3585, 3427 | 3530пл, 3436 | 3585, 3476, 3353 | О–Н-валентные колебания |
| 1775сл | 1775сл | | | Комбинационная мода NO ₃ ⁻ |
| 1730сл | 1730сл | | 1732 | Деформационные колебания H ₃ O ⁺ |
| 1632 | 1630сл | 1611сл | 1673сл | Деформационные колебания H ₂ O |
| 1451с | 1451с | 1448сл | 1454, 1374 | Асимметричные валентные колебания NO ₃ ⁻ |
| 1125пл, 1018с | 1125пл, 1020с | | 1135, 1022с | Si–O–Si в цирсиалите (валентная мода) |
| | | 1130пл, 1082пл, 1035с, 980с | 1075пл, 934 | Si–O-валентные колебания МГЭ |
| 1088с, 910пл | 1087с, 925 | | | Si–O-валентные колебания паракелдышита и/или цирсиалита |
| | | 953 | | Si–O-валентные колебания эгирина |
| 880, 702сл | 880, 702сл | | 881, 857, 701сл | Деформационные колебания NO ₃ ⁻ |
| 870пл | 867 | | | Апикальная связь Si–O в цирсиалите |
| | | 747 | 745 | Смешанные колебания МГЭ (“кольцевая мода”) |
| 720пл | | | | Паракелдышит (деформационные колебания O–Si–O) |
| | | 695 | | МГЭ (деформационные колебания O–Si–O) |
| | | 648 | | Эгирин (деформационные колебания O–Si–O) |
| 627 | 625 | | 628 | Zr–O связь в цирсиалите |
| | | 537 | | ¹⁴ Zr–O-валентные колебания в МГЭ |
| | | 484с | 487, 455сл | Si–O–Si в МГЭ (деформационная мода) |
| 498, 475 | 494 | | | Деформационные моды группы Si ₂ O ₇ ⁶⁻ в паракелдышите |
| 435 | 435 | | 422 | Si–O–Si в МГЛ (деформационная мода) |
| | | 395пл, 372 | 375 | Решеточные моды МГЭ |

Примечание: с – сильная полоса, сл – слабая полоса, пл – плечо.

Процессы, подобные наблюдаемым в ходе проведенных экспериментов, описаны на основе природного материала; показано, что высоконатриевые МГЭ могут кристаллизоваться совместно с высоконатриевыми МГЛ, в частности, с цирсиалитом и таунэндитом (Хомяков, 1990; Пеков и др., 2023). Результаты выполненных в настоящей работе исследований напрямую подтверждают, что возможна совместная кристаллизация цирсиалита и высокощелочных МГЭ, хотя, скорее всего, это может происходить лишь в узком диапазоне условий синтеза. Образующиеся совместно с цирсиалитом МГЭ относятся к наиболее высоконатриевым представителям этой группы минералов.

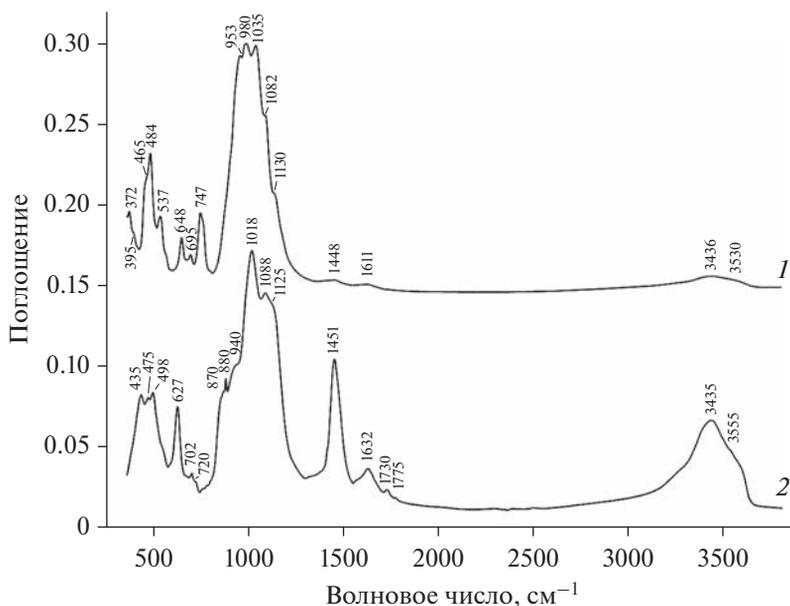


Рис. 2. ИК-спектры продуктов синтеза: опыт 57 (1) и опыт 55 (2).

Fig. 2. IR spectra of the synthesis products: experiments 57 (1) and 55 (2).

Исходя из данных по синтезу и парагенезисам паракелдышита и его К-аналога хибинскита $K_2ZrSi_2O_7$, был сделан вывод, что эти микропористые цирконосиликаты с диортосиликатными группами устойчивы лишь при высоких температурах, относительно низких давлениях, очень больших концентрациях щелочей и дефиците кремнезема, в отличие от низкоплотных щелочных цирконосиликатов с более конденсированными Si₂O-комплексами (МГЭ, катаплеит, эльпидит и др.) и, наоборот, диортосиликатов с Zr, обладающих плотными структурами, таких как гиттинсит $CaZrSi_2O_7$ и представители групп ловенита и сейдозерита (Пеков и др., 2007).

ВЫВОДЫ

Оба синтезированных МГЭ (раслакит и Na-аналог эвдиалита) уже сами по себе являются маркерами ультраагпаитовой обстановки. Предполагалось, что при дальнейшем возрастании щелочности, которая при эволюции агпаитовых комплексов проходит через максимум, МГЭ в целом становятся нестабильными и замещаются цирсиналитом и другими безводородными МГЛ, хотя известны и парагенезисы некоторых МГЭ с безводородными МГЛ (Khomaykov, 1995; Пеков и др., 2023). Результаты опыта 58 показывают, что наиболее высокощелочные МГЭ могут сохранять стабильность в условиях, при которых кристаллизуется цирсиналит. Присутствие в порошковых рентгенограммах продуктов опытов 55 и 56 линий, характерных как для безводородных, так и для водородсодержащих МГЛ показывает, что процессы гидратации МГЛ могли происходить и в условиях синтеза при охлаждении.

По-видимому, МГЭ, полученные в опытах 57 и 58, образовались в условиях, близких к границе области их термодинамической стабильности: при незначительном увеличении содержания Si и Na (в опытах 55 и 56) МГЭ уже не образуются.

ИК-спектроскопическое исследование выполнено в соответствии с темой Государственного задания, номер государственного учета АААА-А19-119092390076-7, остальная работа выполнена в рамках темы Государственного задания FMUF-2022-0002. Авторы благодарны И.В. Пекову за полезную консультацию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Герасимовский В.И. Новый минерал из Ловозерских тундр — ловозерит // Тр. Ин-та геол. наук. **1940**. Т. 31. С. 9–15.

Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н., Илюхин В.В., Белов Н.В. Структурообразование аналогов природных минералов и синтетических фаз в гидротермальной системе $\text{NaOH-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ // ДАН СССР. **1983**. Т. 271. С. 1133–1136.

Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н. Ионные проводники в классе Na, Zr -силикатов. Новое семейство трехмерных проводников — кристаллы типа ловозерита $\text{Na}_{8-x}\text{H}_x\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$ // Кристаллография. **1986**. Т. 31. С. 76–81.

Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н. Кристаллоструктурные особенности ионного транспорта в новых ОД-структурах: катаплеите $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и илерите $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Кристаллография. **1988**. Т. 33. С. 650–657.

Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н. Гидротермальная система $\text{KOH-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$: синтез цирконосиликатов калия и кристаллохимические корреляции // Кристаллография. **1997**. Т. 42. С. 1124–1129.

Ковальская Т.Н., Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Варламов Д.А., Ковальский Г.А., Калинин Г.М., Чайчук К.Д. Синтетические фазы эвдиалитового состава. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2022). М.: ГЕОХИ РАН, **2022**. С. 210–215.

Пеков И.В. Ловозерский массив: история исследования, пегматиты, минералы. М.: Экост, **2001**. 432 с.

Пеков И.В. Генетическая минералогия и кристаллохимия редких элементов в высокощелочных постмагматических системах. Дис. докт. геол.-минер. наук, М.: МГУ, **2005**. 652 с. Автореферат: 48 с.

Пеков И.В., Зубкова Н.В., Пушаровский Д.Ю., Колич У., Тиллманн Е. Уточненная кристаллическая структура паракельдышита и генетическая кристаллохимия циркониевых минералов с диортогруппами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ // Кристаллография. **2007**. Т. 52. № 6. С. 1100–1105.

Пеков И.В., Золотарев А.А., Чуканов Н.В., Япаскерт В.О., Турчкова А.Г. Таунэндит $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$ — индикатор сверхвысокой агаитности и важный концентратор циркония в ультращелочных породах Ловозерского массива (Кольский полуостров) // ЗРМО. **2023**. Ч. 152. № 2. С. 1–21.

Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М. Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород: Издательство Нижегородского университета, **2012**. 230 с.

Сизова Р.Г., Воронков А.А., Хомяков А.П. Уточнение кристаллической структуры триклинной модификации $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ // Структура и свойства кристаллов. Владимир, **1974**. Т. 2. С. 30–42.

Хомяков А.П. Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. М.: Наука, **1990**. 196 с.

Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаева Р.К. Кристаллохимия, свойства и синтез микропористых силикатов, содержащих переходные элементы // Успехи химии. **2004**. Т. 73. № 3. С. 227–246.

Synthesis of Zirconosilicates under High-Alkaline Conditions

T. N. Kovalskaya^{a, *}, V. N. Ermolaeva^{a, b}, N. V. Chukanov^c, G. A. Kovalskiy^a,
D. A. Varlamov^{a, c}, and K. D. Chaychuk^a

^aInstitute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Russia

^bVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia

^cFederal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Moscow, Russia

*e-mail: tatiana76@iem.ac.ru

Synthesis of zirconosilicates from a stoichiometric mixture of Na_2CO_3 , CaO , Fe_2O_3 , ZrOCl_2 , and SiO_2 with the $\text{Na} : \text{Ca} : \text{Fe} : \text{Zr} : \text{Si}$ ratio belonging to the compositional area of eudialyte-group minerals (EGM), was carried out under high-alkaline conditions (in the presence of 1 M aqueous solutions of NaCl and 46% NaOH) at a temperature of 600 °C and a pressure of 2 kbar, for 10 days. In some experiments, natural raslakite (a Ca-deficient EGM)

was used as a seed added in amount of 2 wt % of the whole charge. According to electron microprobe analyses, powder X-ray diffraction data and IR spectroscopy, high-alkaline EGM, zirsinalite, parakeldyshite, and aegirine were identified in the products of the syntheses carried out using a charge with relatively high Si : Zr, Fe : Zr and Na : Zr ratios. At relatively low values of these ratios, no EGM formed.

Keywords: eudialyte group minerals, raslakite, lovozerite group minerals, zirsinalite, parakeldyshite, synthesis of minerals

REFERENCES

- Christophe-Michel-Lévy M.* Reproduction artificielle de quelques minéraux riches en zirconium (zircon, eudialyte, catapléite, elpidite); comparaison avec leurs conditions naturelles de formation. *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*. **1961**. Vol. 84. N 3. P. 265–269. <https://doi.org/10.3406/bulmi.1961.5487>
- Chukanov N.V.* Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library. Springer, Dordrecht, **2014**. 1716 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7128-4>
- Chukanov N.V., Aksenov S.M., Kazheva O.N., Pekov I.V., Varlamov D.A., Viggasina M.F., Belakovskiy D.I., Vozchikova S.A., Britvin S.N.* Selsurtite, $(\text{H}_3\text{O})_{12}\text{Na}_3(\text{Ca}_3\text{Mn}_3)(\text{Na}_2\text{Fe})\text{Zr}_3\text{Si}_4\text{Si}_{24}\text{O}_{69}(\text{OH})_3(\text{OH})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, a new eudialyte-group mineral from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula. *Miner. Mag.* **2023**. Vol. 87. N 2. P. 241–251. <https://doi.org/10.1180/mgm.2022.136>
- Chukanov N.V., Pekov I.V.* Heterosilicates with tetrahedral-octahedral frameworks: Mineralogical and crystal-chemical aspects. *Revs. Mineral. Geochem.* **2005**. Vol. 57: Micro- and mesoporous mineral phases. Eds. G. Ferraris and S. Merlino. P. 105–143. <https://doi.org/10.1515/9781501509513-004>
- Chukanov N.V., Pekov I.V., Rastsvetaeva R.K.* Crystal chemistry, properties and synthesis of microporous silicates containing transition elements. *Russ. Chem. Revs.* **2004**. Vol. 73. N 1. P. 227–246 (in Russian). <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n03ABEH000825>
- Elshehy E.* Synthesis and adsorption behavior of microporous iron-doped sodium zirconosilicate with the structure of elpidite. *Surfaces*. **2021**. Vol. 4. P. 41–53. <https://doi.org/10.3390/surfaces4010007>
- Ferdov S., Kolitsch U., Petrov O., Kostov-Kytin V., Lengauer C., Tillmanns E.* Synthesis and crystal structure of a new microporous zirconosilicate, MCV-2. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**. Vol. 81. P. 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.12.025>
- Ferreira P., Ferreira A., Rocha J., Soares M.R.* Synthesis and structural characterization of zirconium silicates. *Chem. Mater.* **2001**. Vol. 13. P. 355–363. <https://doi.org/10.1002/chin.200124023>
- Gerasimovskiy V.I.* A new mineral from Lovozero tundra – lovozerite. *Proc. Institute Geol. Sci.* **1940**. Vol. 31. P. 9–15 (in Russian).
- Ilyushin G.D., Demyanets L.N., Ilyukhin V.V., Belov N.V.* Structure formation of analogues of natural minerals and synthetic phases in the hydrothermal system $\text{NaOH}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *Doklady Acad. Sci. USSR*. **1983**. Vol. 271. P. 1133–1136 (in Russian).
- Ilyushin G.D., Demyanets L.N.* Ion conductors in the class of Na_xZr -silicates. A new family of 3D conductors, lovozerite-type crystals $\text{Na}_{8-x}\text{H}_x\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$. *Crystallography*. **1986**. Vol. 31. P. 76–81 (in Russian).
- Ilyushin G.D., Demyanets L.N.* Crystallostructural features of ion transport in new OD structures: catapléite $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and hilairite $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Crystallography*. **1988**. Vol. 33. P. 650–657 (in Russian).
- Ilyushin G.D., Demyanets L.N.* Hydrothermal system $\text{KOH}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$: synthesis of potassium zirconosilicates and crystal-chemical correlation. *Crystallography*. **1997**. Vol. 42. P. 1124–1129 (in Russian).
- Johnsen O., Ferraris G., Gault R.A., Grice J.D., Kampf A.R., Pekov I.V.* Nomenclature of eudialyte-group minerals. *Canad. Miner.* **2003**. Vol. 41. P. 785–794. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.41.3.785>
- Khomyakov A.P.* Mineralogy of Hyperagpaitic Alkaline Rocks. Oxford: Clarendon Press, **1995**. 223 p.
- Kostov-Kytin V.V., Nikolova R.P., Nihtianova D.D.* Synthesis and structural transformations of the “glaserite” type zirconosilicate $\text{Na}_{3-x}\text{H}_x\text{ZrSi}_2\text{O}_8\text{H}_2\text{O}$. *Materials Res. Bull.* **2012**. Vol. 47. N 9. P. 2324–2331. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.05.038>
- Kovalskaya T.N., Ermolaeva V.N., Chukanov N.V., Varlamov D.A., Kovalskiy G.A., Kalinin G.M., Chaychuk K.D.* Synthetic phases of eudialyte composition. *Experiment in geosciences*. **2022**. Vol. 28. N 1. P. 81–84.
- Kovalskaya T.N., Ermolaeva V.N., Chukanov N.V., Varlamov D.A., Kovalskiy G.A., Kalinin G.M., Chaychuk K.D.* Synthetic phases of eudialyte composition. In: *Proceedings of the All-Russian annual seminar on experimental mineralogy, petrology and geochemistry*. Moscow: GEOKHI RAS, 2022. P. 210–215 (in Russian).

Kovalskaya T.N., Ermolaeva V.N., Chukanov N.V., Varlamov D.A., Kovalskiy G.A., Zakharchenko E.S., Kalinin G.M., Chaichuk K.D. Synthesis of Fe-deficient eudialyte analogues: Relationships between the composition of the reaction system and crystal-chemical features of the products. *Miner. Mag.* **2023**. <https://doi.org/10.1180/mgm.2023.1>

Lin Z., Rocha J., Ferreira P., Thursfield A., Agger J.R., Anderson M.W. Synthesis and structural characterization of microporous framework zirconium silicates. *J. Phys. Chem. B* **1999**. Vol. 103. P. 957–963. <https://doi.org/10.1021/jp983708x>

Mikhailova J., Selivanova E., Krivovichev S., Pakhomovsky Y., Chukanov N., Yakovenchuk V. The new mineral zolotarevite, $\text{Na}_5\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3] \cdot 2-3\text{H}_2\text{O}$, the first highly hydrated lovozerite-group member from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula, Russia. *Miner. Mag.* **2022**. 86(2). P. 263–271.

Nikolova R.P., Fujiwara K., Nakayama N., Kostov-Kytin V. Structural studies of layered zirconosilicate $\text{Na}_2\text{Zr}_7\text{Si}_{25}\text{O}_{20} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and its ion exchanged forms. *Trans. Mater. Res. Soc. Japan.* **2008**. Vol. 33. N 4. P. 903–906. <https://doi.org/10.14723/tmrjs.33.903>

Pekov I.V. Lovozero Massif: History, Pegmatites, Minerals. Moscow, OP, **2000**. 480 p.

Pekov I.V. Genetic Mineralogy and Crystal Chemistry of Rare Elements in High-Alkaline Postmagmatic Systems. Dr. Sci. thesis. Moscow State University, **2005**. 652 p. (in Russian).

Pekov I.V., Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu., Kolitsch U., Tillmanns E. Refined crystal structure of parakeldyshite and the genetic crystal chemistry of zirconium minerals with $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ diorthogroups. *Crystallography Reports.* **2007**. Vol. 52. P. 1066–1071. <https://doi.org/10.1134/s1063774507060223>

Pekov I.V., Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Yakovenchuk V.N., Armbruster T., Pakhomovsky Y.A. Crystal chemistry and nomenclature of the lovozerite group. *Eur. J. Mineral.* **2009**. Vol. 21. P. 1061–1071. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2009/0021-1957>

Pekov I.V., Zolotarev A.A., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O., Turchkova A.G. Townendite, $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, an indicator of extremely high aegpaicity and important zirconium concentrator in peralkaline rocks of the Lovozero pluton, Kola peninsula. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2023**. Vol. 152. N 2. P. 1–21 (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S0869605523020053>

Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Aksenov S.M. Eudialyte-Group Minerals. Nizhny Novgorod: Nizhny Novgorod State University, **2012**. 230 p. (in Russian).

Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Pekov I.V., Schäfer Ch., Van K.V. New data on the isomorphism in eudialyte-group minerals. 1. Crystal chemistry of eudialyte-group members with Na incorporated into the framework as a marker of hyperaegpaitic conditions. *Minerals.* **2020a**. Vol. 10. Paper 587. <https://doi.org/10.3390/min10070587>

Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V. New data on the isomorphism in eudialyte-group minerals. 2. Crystal-chemical mechanisms of blocky isomorphism at the key sites (a review). *Minerals.* **2020b**. Vol. 10. Paper 720. <https://doi.org/10.3390/min10080720>

Sizova R.G., Voronkov A.A., Khomyakov A.P. Crystal structure refinement of the triclinic modification of $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$. *Structure and Properties of Crystals*. Vladimir, **1974**. Vol. 2. P. 30–42 (in Russian).