

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-Kyutin 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 перекрытия 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 агпаитовых 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	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<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
				61	4.297	17	4.282	МГЭ	205
17	4.217							МГЛ + эгирин + паракелдышит	
				26	4.090			МГЭ + паракелдышит	116, 300, 107
13	3.960							Паракелдышит	
				16	3.939	15	3.938	МГЭ	–234
				21	3.898	48	3.881	Паракелдышит+власовит	
				43	3.780	11	3.782	МГЭ + паракелдышит?	033
39	3.682	23	3.679			47	3.659	МГЭ + МГЛ ± власовит	125, 018
				39	3.531			МГЭ	220, 027
				32	3.374	12	3.378	МГЭ	131
86	3.339	51	3.339	23	3.331	70	3.321	МГЭ + МГЛ	–342
46	3.259	24	3.261					Цирсиалит	
67	3.246	42	3.241	19	3.216	64	3.225	МГЭ (+ эльпидит?)	208
22	3.139			18	3.162			МГЭ (± эльпидит?)	036, 217
42	2.984	13	2.989	14	3.034			Эгирин	
14	2.965	12	2.962	73	2.962	46	2.963	МГЭ	315
21	2.903			18	2.896	13	2.893	МГЭ + эгирин + паракелдышит	–246
		11	2.817	100	2.839	38, 24	2.865, 2.840	МГЭ	404
				22	2.755	40	2.748	МГЭ + паракелдышит?	–252
				12	2.713			Паракелдышит	0.2.10
				23	2.672			МГЭ	137
88	2.650			15	2.635			МГЭ	324
		100	2.650			59	2.637	МГЛ	
				27	2.596			МГЭ	309
31	2.578	18	2.578			13	2.586	МГЛ (цирсиалит и его	
24	2.558	13	2.553					ОН-содержащие анало-	
20	2.548	11	2.544			18	2.548	ги)	
27	2.528	10	2.528	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	2.097							МГЭ	–459
12	2.078			11	2.060			МГЭ	3.2.10, 508
				14	1.976			МГЭ	–468
						22	1.945	МГЭ (+ эльпидит?)	339
21	1.847	13	1.847					МГЛ	
		13	1.843			22	1.834	МГЭ	1.5.12, 256
				11	1.779			МГЭ	4.2.11
				25	1.771			МГЭ	440, 0.4.14
				11	1.612			МГЭ	4.0.16, –183

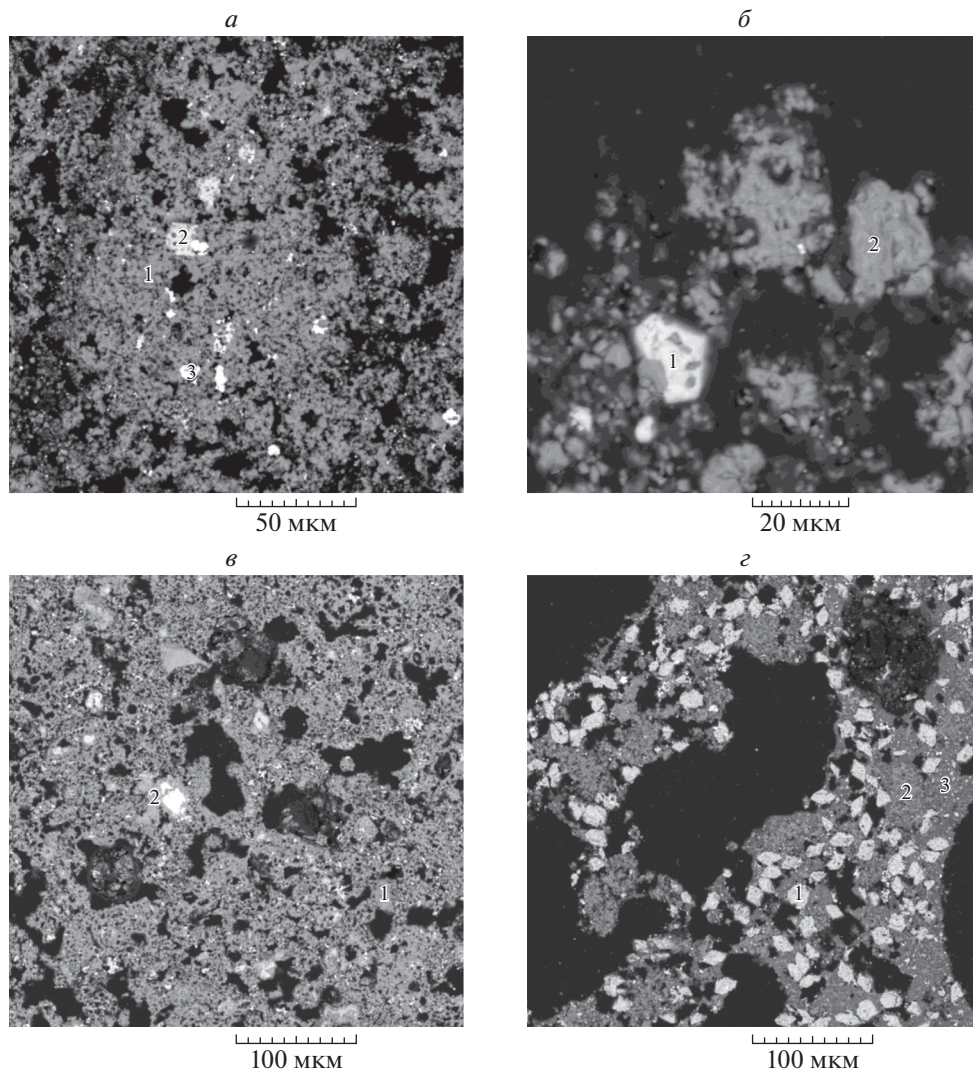


Рис. 1. Продукты синтеза: цирсиналит (1) и паракелдышит (2), опыт 55 (а); паракелдышит (1) и цирсиналит (2), опыт 56 (б); МГЭ (1) и эгирин (2), опыт 57 (в); паракелдышит (1), цирсиналит (2) и МГЭ (3), опыт 58 (г). Изображения под сканирующим электронным микроскопом в режиме отраженных электронов.

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 цирсиналите (валентная мода)
		1130пл, 1082пл, 1035с, 980с	1075пл, 934	Si–O-валентные колебания МГЭ
1088с, 910пл	1087с, 925			Si–O-валентные колебания паракелдышита и/или цирсиналита
		953		Si–O-валентные колебания эгирина
880, 702сл	880, 702сл		881, 857, 701сл	Деформационные колебания NO ₃ ⁻
870пл	867			Апикальная связь Si–O в цирсиналите
		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 цирсиналите
		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 цирсиналитом и таунэндитом (Хомяков, 1990; Пеков и др., 2023). Результаты выполненных в настоящей работе исследований напрямую подтверждают, что возможна совместная кристаллизация цирсиналита и высокощелочных МГЭ, хотя, скорее всего, это может происходить лишь в узком диапазоне условий синтеза. Образующиеся совместно с цирсиналитом МГЭ относятся к наиболее высоконатриевым представителям этой группы минералов.

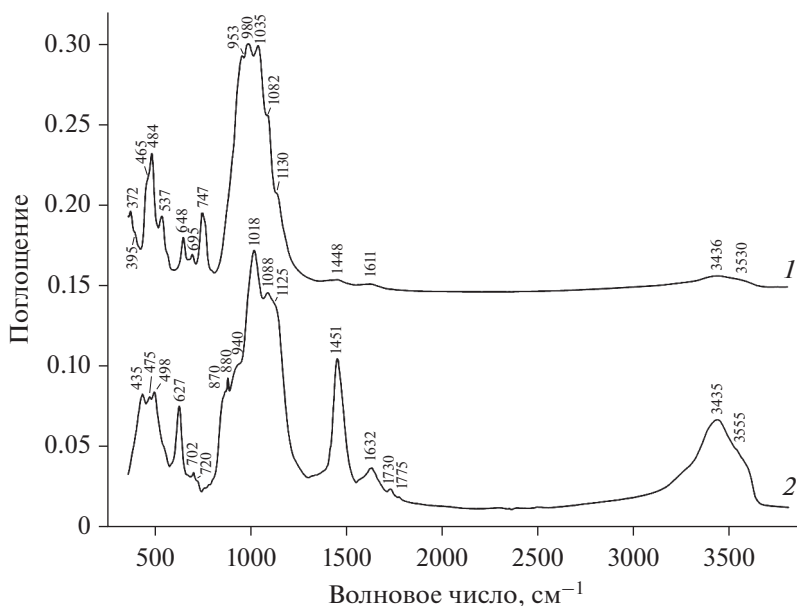


Рис. 2. ИК-спектры продуктов синтеза: опыт 57 (1) и опыт 55 (2).

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 (Khomyakov, 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 постагматических 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 apgpaicity 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 hyperalpaic 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).