

Л.В. Никишова, К.А. Лазебник,
Ю.Д. Лазебник

О КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЙ ФОРМУЛЕ ЧАРОИТА

В статьях, посвященных недавно открытому минералу - чароиту, приводятся различные формулы этого минерала (табл. 1). Использование предложенных формул, учитывая, что объем элементарной ячейки чароита очень велик ($V = 19.6 \times 32.05 \times 7.25 \times \sin 94^\circ 15' = 4537.7 \text{ \AA}^3$), дает „странные“ для моноклинной сингонии значения числа формульных единиц: 18, 7, 6.

Из рентгеновской кристаллографии известно, что если число формульных единиц в моноклинной ячейке равно 3, 5, 6, 7..., то, вероятно, установка координатной системы не соответствует третьему условию Браве (Бокий, Порай-Кошиц, 1964; Мильбурн, 1975). Тщательная проверка данных рентгеновской и электронной дифракции как для чароита, так и для чароит-асбеста показала, что установка, предложенная для чароита первооткрывателями (Рогова и др., 1978), не позволяет интерпретировать большой набор микродифракционных картин, полученных нами в электронном микроскопе. Дело в том, что если направление удлинения кристаллов с периодом $\approx 7 \text{ \AA}$ принять за уникальное и обозначить b_0 , то экспериментально получить косоугольные электронограммы можно только в том случае, если кристалл лежит на подложке гранью, перпендикулярной удлинению. Однако картины микродифракции монокристаллов (свыше 40 для чароита и более 50 для чароит-асбеста) оказались в большинстве косоугольными. Только в электронограммах с периодами вдоль рядов отражений $\approx 7 \text{ \AA}$ и $\approx 32 \text{ \AA}$ угол между этими направлениями был равен 90° , как и в вышеупомянутой работе (Рогова и др., 1978).

Поэтому для сохранения второй стандартной кристаллографической установки с учетом морфологии кристаллов мы вынуждены были принять период $\approx 7 \text{ \AA}$ вдоль удлинения за ось C кристаллической решетки чароита, тогда период $\approx 32 \text{ \AA}$ автоматически принимается за ось b . При этом симметричное расположение рефлексов равной интенсивности на электронограммах не противоречит предположению, что эта ось является уникальным направлением.

Подробное описание определения параметров элементарной ячейки по сериям электронограмм с общим узловым рядом дано нами ранее (Никишова, Лазебник, 1982). Однако даже предлагаемая нами новая установка не позволяет существенно уменьшить объем элементарной ячейки чароита, так как произвольный выбор можно допустить только в отношении угла моноклинности и периода a_0 , как, например, показано на рисунке.

Следовательно, „странные“ значения числа формульных единиц в ячейке чароита зависят только от написания его формулы и соответственно все ранее предложенные варианты вызывают сомнение. Решая вопрос о формуле чароита, первооткрыватели (Рогова и др., 1978) основывались на близости химических составов чароита и канасита, считая эти минералы очень близкими не только по составу, но и по структуре. Предложенный позднее вариант написания формулы чароита (Борнеман-Старынкевич, 1982) только уточняет коэффициенты при катионах и соотношение кремния и алюминия.

Т а б л и ц а 1 -

Кристаллохимические формулы чароита

Формула	Число формульных единиц в элементарной ячейке	Литература
$(Ca_{4.57}Na_{0.51}K_{0.93}Ba_{0.07})_{3.11}Si_4O_{10} \times (OH_{0.58}F_{0.20})_{0.78} \cdot 0.72H_2O$	18	Рогова и др., 1978
$(Ca_{1.6}Na_{0.4})_2(K_{0.8}Sr, Ba_{0.2})_{1.0}(Si_{3.9}Al_{0.1}) \times (O_{9.7}OH_{0.3})_{10} \cdot n H_2O$	18	Борнеман-Старинкевич, 1982
$(K, Na)_3(Ca, Ba, Mn)_4Si_{10}O_{25}(OH, F) \cdot n H_2O$	7	Лазебник и др., 1977
$(K, Na)_{3-4}(Ca, Ba, Sr)_5Si_{12}O_{30}(OH, F)_{2-1} \cdot n H_2O$	6	Минералы, 1981
$(K, Na)_5(Ca, Ba, Sr)_8(Si_6O_{15})_2(Si_2O_7)(Si_4O_9)(OH, F) \times n H_2O$ или $R_5^{+1} R_8^{+2}(Si_{12}O_{30})(Si_6O_{16})(OH, F) \cdot n H_2O$	4	Данные авторов

С нашей точки зрения, более близок чароиту по текстурно-структурным особенностям и положению, занимаемому в породе, не канасит, а мизерит (майзерит), хотя, являясь чисто калиевым минералом, по химизму он больше отличается от чароита, чем канасит. Для мизерита, как и для чароита, характерно тонковолокнистое строение, наличие радиально-лучистых и войлокоподобных сростков, никогда не наблюдаемых у канасита; близость оптической ориентировки, дебаеграмм (Лазебник и др., 1981; Лазебник, Лазебник, 1981) и другие минералогические признаки.

Структура мизерита известна (Scott, 1976). При сравнении кристаллографических характеристик оказывается, что параметры c_0 мизерита и чароита почти равны, а параметры a_0 и b_0 мизерита вдвое меньше таковых для чароита в предложенной нами установке (табл. 2). Кроме того, один из возможных вариантов уменьшения объема элементарной ячейки чароита за счет изменения угла моноклинности и параметра a_0 приводит к значениям $\beta' \approx 113^\circ$ и $a_0' \approx 10.7 \text{ \AA}$. При условиях сохранения двух оставшихся параметров без изменения на рисунке заштрихована новая ячейка, полученная исходя из $Z = 6$ и $2a_0' = a_0 - c_0$. В табл. 2 значения a_0' и β' даны в скобках как возможный вариант для чароита. При этом сходство с мизеритом становится особенно наглядным. Интересной особенностью структуры мизерита является наличие в ячейке трех независимых вакантных позиций, которые могут быть заполнены крупными катионами, например редкоземельными элементами или водой. Соответственно формула мизерита имеет вид: $KCa_6(Si_2O_7)(Si_6O_{15})(OH, F)$.

Исходя из близости чароита и мизерита, нами при поисках варианта кристаллохимической формулы чароита были использованы те же радикалы, какие характерны для мизерита. Кроме того, принималось обязательное условие, чтобы число формульных единиц в ячейке чароита было бы „нормальным“ для моноклинной сингонии, т.е. 2 или 4. Учитывая непостоянное содержание в минерале воды, расчет формулы выполнялся катионным методом. Наилучшим образом химический анализ чароита пересчитывается при числе катионов, равном 31 (30 ± 1) (табл. 3). Используя полученные при этом расчете коэффициенты и кремнекислородные радикалы, аналогичные мизеритовым, мы получаем следующую формулу чароита:

Т а б л и ц а 2 Кристаллографические характеристики мизерита и чаройта (параметры в Å)

Минерал	$a_0 (a'_0)$	b_0	c_0	α	$\beta (\beta')$	γ	Федоровская группа	Литература
Мизерит	10.1	16.0	7.31	96°20'	111°10'	76°30'	$P\bar{1}$	Scott, 1976; Минералы, 1981
Чаройт	19.6 9.8·2	32.02 16.0·2	7.25	90°	94°20'	90°	$P2_1, Pm$ $P2_1/m$	Никишова, Лазебник, 1982
	(10.7)	32	7.25	90°	(113°)	90°		Наст. статья, рисунок

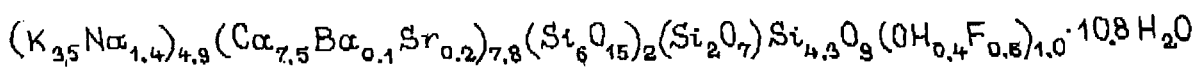
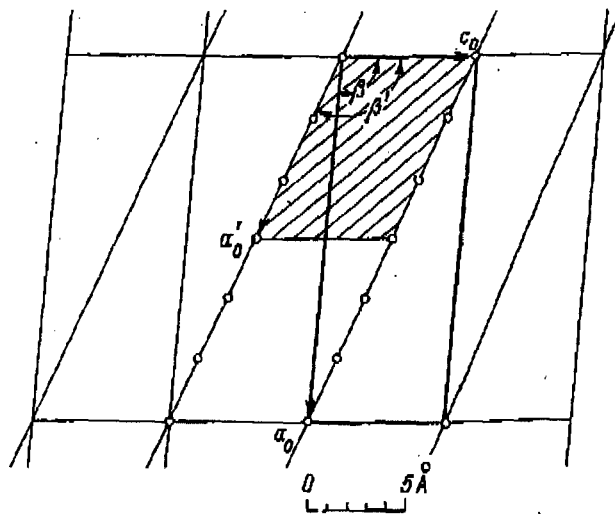
Т а б л и ц а 3 Расчет и проверка кристаллохимической формулы чаройта (на 31 катион)

Окислы	Химический состав		Атомные количества		Количество катионов		Заряды	
	1	2	1	2	1	2	1	2
SiO ₂	57.49	57.72	9567	9605	18.3	18.2	73.2	72.8
CaO	22.00	21.30	3923	3798	7.5	7.2	15.0	14.4
BaO	0.95	2.47	62	161	0.1	0.3	0.2	0.6
SrO	1.04	0.56	100	54	0.2	0.1	0.4	0.2
Na ₂ O	2.28	2.68	736	865	1.4	1.6	1.4	1.6
K ₂ O	8.65	9.03	1836	1917	3.5	3.6	3.5	3.6
Сумма			16224	16400	31.0	31.0	+93.7	+93.2
Общий делитель			523.35	529.03				
H ₂ O ⁺	5.12	4.83	5682	5361	10.86	10.10		
F	0.42	0.54	221	284	0.4	0.5	0.4	0.5
OH					0.6	0.5	0.6	0.5
O					46.0	46.0	92.0	92.0
H ₂ O					9.1	4.8		
Баланс							+(0.7)	+(0.2)

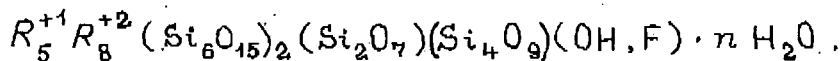
П р и м е ч а н и е. Анализ 1 – соответствует образцу чаройта, для которого были определены параметры элементарной ячейки (Никишова, Лазебник, 1982); анализ 2 – среднестатистический анализ чаройта, полученный как среднее по 7 анализам (Лазебник и др., 1981).

Схематическое изображение одного из возможных вариантов расположения узлов в решетке чароита при $Z = 6$.

Выделена ячейка $a_0 = 19.6 \text{ \AA}$, $c_0 = 7.25 \text{ \AA}$, $\beta = 94^\circ 20'$. Заштрихована новая ячейка $a'_0 = 10.7 \text{ \AA}$, $\beta' = 113^\circ$.



или в общем виде



Проверка данной формулы на электронейтральность показывает незначительный избыток положительных зарядов, вероятно, за счет переопределения кремния. Содержание фтора в отдельных анализах чароита настолько велико, что группа (OH, F) почти полностью оказывается представленной фтором, в связи с чем вся H_2O^+ , входящая в анализ, рассматривается как цеолитная, причем количество ее в отдельных анализах может достигать достаточно больших значений до $n > 10$. Рассчитанная плотность чароита по предлагаемой формуле при $Z = 4$ равна 2.58 г/см^3 против $\rho_{\text{изм}}$, колеблющегося в интервале $2.54 - 2.59 \text{ г/см}^3$.

Предложенную нами формулу чароита можно записать и немного иначе: $R_5^{+1}R_8^{+2}(Si_{12}O_{30})(Si_6O_{16})(OH, F) \cdot n H_2O$. При этом теряется явная связь с мизеритом, но интересен радикал $[Si_6O_{16}]$ как представитель возможных многорядных кремнекислородных лент в силикатах с крупными анионами (Белов, 1976). Однозначный ответ на вопрос о кристаллохимической формуле чароита будет получен только после расшифровки кристаллической структуры этого минерала. Отправной точкой для такой расшифровки может явиться отмеченное сходство чароита и мизерита.

Л и т е р а т у р а

- Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М., 1976. 344 с.
 Бокый Г.В., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ. Т. 1. М., МГУ, 1964. 490 с.
 Борнеман-Старынкевич И.Д. К уточнению формулы чароита. - ЗВМО, 1982, вып. 3, с. 344-345.
 Лазебник К.А., Заякина Н.В., Лазебник Ю.Д., Сукнев В.С. Новые данные о чароите из метасоматических пород района Мурунского массива. - В кн.: Минералогия эндогенных образований Якутии. Якутск, 1977, с. 123-135.
 Лазебник К.А., Лазебник Ю.Д. Редкие силикаты - мизерит, канасит и федорит в чароитовых породах. - В кн.: Минералогия и геохимия ультраосновных и базитовых пород Якутии. Якутск, 1981, с. 32-50.

- Л а з е б н и к К.А., Л а з е б н и к Ю.Д., К у л а г и н а Д.А. Ч а р о и т - а с б е с т - н о в а я м о р ф о л о г и ч е с к а я р а з н о в и д н о с т ь ч а р о и т а . - Б ю л . Н Т И . Г е о х и м . , м и н е р . , п е т р о г р . , Я к у т с к , и ю л ь , 1 9 8 1 , с . 2 3 - 2 7 .
- М и л ь б у р н Г . Р е н т г е н о в с к а я к р и с т а л л о г р а ф и я . М . , 1 9 7 5 . 2 5 6 с .
- М и н е р а л ы : С п р а в о ч н и к . М . , т . 3 , в ы п . 3 , 1 9 8 1 . 6 1 5 с .
- Н и к и ш о в а Л . В . , Л а з е б н и к Ю . Д . О к р и с т а л л о г р а ф и ч е с к о й х а р а к т е р и с т и к е ч а р о и т а . - Б ю л . Н Т И . Г е о л . и п о л е з н . и с к о п . Я к у т и и . Я к у т с к , и ю н ь , 1 9 8 2 , с . 2 6 - 2 9 .
- Р о г о в а В . П . , Р о г о в Ю . Г . , Д р и ц В . А . , К у з н е ц о в а Н . И . Ч а р о и т - н о в ы й м и н е р а л и н о в ы й ю в е л и р н о - п о д е л о ч н ы й к а м е н ь . - З В М О , 1 9 7 8 , в ы п . 1 , с . 9 4 - 1 0 0 .
- S c o t t J . D . C r y s t a l s t r u c t u r e o f m i s e r i t e , a Z o l t a i t y p e 5 s t r u c t u r e . - C a n . M i n e r . , 1 9 7 6 , v o l . 1 4 , p t 4 , p . 5 1 5 - 5 2 8 .