

Войтеховский Ю. Л., Степеничиков Д. Г. Комбинаторная кристалломорфология. I. Реальные кристаллографические простые формы. Апатиты: Изд-во «К & М», 2004а. 275 с.

Войтеховский Ю. Л., Степеничиков Д. Г. Реальные кристаллографические простые формы // ЗВМО. 2004б. № 2. С. 118—126.

Кюри П. О симметрии в физических явлениях: симметрия электрического и магнитного полей / Избранные труды. М.; Л.: Наука, 1966. С. 95—113.

Суслова С. Н. Контактво-метасоматические изменения кристаллических сланцев под воздействием щелочных гранитов в районе Западных Кейв / Вопросы геологии и минералогии Кольского полуострова. Вып. 2. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 58—93.

Curie P. Sur la symetrie dans les phenomenes physiques, symetrie d'un champ electrique et d'un champ magnetique // J. de Phys. 1894. Vol. III. P. 393.

Goldschmidt V. Atlas der Krystallformen. Bd III. Danalith — Feldspat-Gruppe. Heidelberg: Carl Winter, 1916. 247 Taf.

Goldschmidt V. Atlas der Krystallformen. Bd IV. Fergusonit — Ixionolith. Heidelberg: Carl Winter, 1918. 133 Taf.

Kirchmayer M. Die Beschreibung tektonischer Stockwerke mit Hilfe des Symmetrie-Konzept // Geologiska Foerhandlingar i Stockholm Foerhandlingar. Stockholm, 1966. Bd 88. S. 75—89.

Kirchmayer M. Beispiele zum Curie'schen Symmetrie-Konzept, entnommen aus der Klufund Schlechten-tektonik des Ruhrgebietes und aus der Sedimentologie. Sonderdruck aus den Mitteilungen der Geologischen Gesellschaft Essen. Heft 6. Essen: Schrepper & Co, 1968. 15 s.

Voytekhoysky Y. L. On the real crystal octahedra // Acta Cryst. 2002. A 58. P. 622—623.

Поступила в редакцию  
21 апреля 2004 г.

УДК 549.732 : 536.42

ЗРМО, № 1, 2005 г.  
Zapiski RMO, N 1, 2005

© Ю. Е. АНДЕРСОН, \* Р. С. БУБНОВА, \*\* д. чл. С. К. ФИЛАТОВ, \*

И. Г. ПОЛЯКОВА, \*\* д. чл. М. Г. КРЖИЖАНОВСКАЯ\*

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛАРДЕРЕЛЛИТА, $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Yu. E. ANDERSON, R. S. BUBNOVA, S. K. FILATOV, I. G. POLYAKOVA,  
M. G. KRZHIZHANOVSKAYA. THERMAL BEHAVIOR OF LARDERELLITE,  $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

\* Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9; e-mail: filatov@crystal.pu.ru  
\*\* Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, Россия,  
199155, Санкт-Петербург, ул. Одоевского, 24, корп. 2

Thermal behavior of larderellite,  $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , was studied by high-temperature X-ray diffraction (HTXRD), DTA and TG methods. It has been revealed that resulting the dehydration of larderellite there appeared two unknown phases: I and II. Presumably, they correspond: phase-I to  $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]$ , and phase-II — to  $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8$ . According to HTXRD the sequence of phase transitions corresponds to the DTA and TG data: weight losses in three steps on the TG curve and three big endothermic effects on the DTA curve. Studied for the first time, thermal expansion of larderellite is the sharply anisotropic one,  $\alpha_{11} = 32$ ,  $\alpha_{22} = 53$ ,  $\alpha_{33} = -3$ ,  $\alpha_V = 82 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $(c \wedge \alpha_{33})$  angle =  $53^\circ$ . Maximum thermal expansion is along *b* axis, i. e. along zig-zag chains of the pentaborate groups, that may evidence their straightening under heating.

### Введение

Лардереллит, водный пентаборат аммония  $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , относится к цепочечным боратам (Merlino, Sartori, 1969; Hauthorne e. a., 1996). Впервые обнаружен в 1854 г. в Тоскане, Италия (Larderello, Pomarance, val di Cecina, Risa, Toscana, Italia) (Малинко и др., 1991). Выполнены рентгенографические исследования лардереллита [Clark, Christ, 1959 (ICDD № 12-063); Clark, 1960], расшифрована его кристаллическая структура

(Merlino, Sartori, 1969). Структура построена из пентаборатных групп, каждая из которых составлена из двух триборатных колец, состоящих из двух борокислородных треугольников и тетраэдра, соединенных через общий тетраэдр. Пентаборатные группы образуют цепи вокруг винтовых осей  $2_1$ , перпендикулярных плоскости моноклинности. Концевые атомы кислорода, не являющиеся мостиковыми в цепях, присоединяют к себе атомы водорода, т. е. представляют собой гидроксильные группы OH. Концевые атомы кислорода очень редко встречаются у боратов щелочных металлов, а в природных боратах, большинство из которых являются водными, не встречаются совсем.

В ряде работ (Waclawska, 1997, 1998) рассмотрено термическое поведение лардереллита в вакууме (TG-DTG-DTA-EGD-MS анализ) и на воздухе (Q-TG, Q-DTG, Q-DTA и рентгенография при нескольких температурах) и описаны этапы дегидратации; также упомянута неизвестная фаза, появляющаяся при нагревании на воздухе.

Среди множества водных пентаборатов одновалентных металлов  $M^+B_5O_6(OH)_4 \cdot xH_2O$ , где  $M^+ = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, NH_4$ , для пентаборатов аммония известно максимальное количество соединений с различным содержанием воды. Так, кроме цепочечного лардереллита  $NH_4[B_5O_7(OH)_2] \cdot H_2O$  известны островные аммонийборит  $(NH_4)_3[B_{15}O_{20}(OH)_8] \cdot 4H_2O$  (Merlino, Sartori, 1971) и синтетические полиморфные модификации  $\alpha$ - (Becker e. a., 2000) и  $\beta$ - $NH_4B_5O_6(OH)_4 \cdot 2H_2O$  (Merlino, 1969) с максимальным содержанием воды. Обе модификации имеют сходное строение,  $\alpha$ -модификация изоструктурна сантиту  $KB_5O_6(OH)_4 \cdot 2H_2O$ . В работе Л. Ли и соавторов (Li e. a., 2003) расшифрована кристаллическая структура нового бората аммония  $(NH_4)_2[B_{10}O_{14}(OH)_4] \cdot H_2O$ , полученного путем нагревания в автоклаве. Это соединение триклинное, и в его структуре, как и в структуре лардереллита, пентаборатные группы образуют бесконечные цепочки, которые соединяются в слои водородными связями. Сходное с этим описание структуры и достаточно близкие значения параметров решетки приводятся в работе Е. Л. Белононовой и соавторов (2003) для расшифрованной этими авторами структурами  $RbB_5O_7(OH)_4 \cdot 0.5H_2O$ . Это соединение также было получено гидротермальным методом и содержит то же количество воды, что и новый пентаборат аммония.

В данной работе выполнено более детальное изучение лардереллита методом терморентгенографии — 26 температур вместо ранее тестированных 6 (Waclawska, 1997) — и методами ДТА и ТГ на воздухе (т. е. приближенно к природным процессам), а не в вакууме, как в указанной работе. Выявлена неизвестная фаза, по-видимому соответствующая упоминаемой ранее (Waclawska, 1997). Впервые обнаружена еще одна новая фаза, ранее нигде не исследованная, образующаяся в процессе дегидратации лардереллита и предшествующая образованию вышеупомянутой неизвестной фазы. Для обеих фаз предложены возможные химические формулы исходя из данных ДТА и ТГ и приведены рентгенограммы поликристаллов. Выявлены области гомогенности и области сосуществования лардереллита и новых фаз. Впервые исследовано термическое расширение лардереллита.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Изучался образец лардереллита (Госкана, Италия) из Минералогического музея СПбГУ.

Терморентгенографическое исследование осуществлялось по ранее описанной методике (Филатов, 1990) на воздухе от 20 до 600 °С на дифрактометре ДРОН-3, оснащенном модифицированной высокотемпературной приставкой КРВ-1100; шаг по температуре варьировали от 2 до 50 °С в зависимости от температуры. Средняя скорость нагревания составляла 0.3 град/мин в интервалах 20—100 и 115—250 °С, 0.15 град/мин в интервале 100—115 °С, 1.5 град/мин в интервале 250—400 °С и 10 град/мин в интервале 400—600 °С.

Параметры элементарной ячейки при разных температурах вычисляли методом наименьших квадратов по 12—14 однозначно индицируемым рефлексам. Главные ко-

эффиценты тензора термических деформаций и ориентация тензора относительно кристаллографических осей были определены с использованием линейных зависимостей параметров решетки от температуры (Филатов, 1990).

Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГ) анализы выполнялись на дериватографе МОМ (Венгрия), скорость нагревания 2.5 град/мин; использовались платиновые пластинки, вещество сравнения — прокаленный корунд. Первоначальный вес образца составлял 880 мг. За температуру термических эффектов принимали начало эффекта, которое определяли точками пересечения касательных к базовым линиям до эффекта и к их склонам.

С целью закалки продуктов частичной дегидратации лардереллита производили термообработку лардереллита в электрической шахтной печи при температурах 180 и 275 °С.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Термическое поведение лардереллита по данным терморентгенографии

**Дегидратация.** Дифракционные картины лардереллита при разных температурах показаны на рис. 1. До  $105 \pm 10$  °С лардереллит однофазный, в интервале 105—150 °С падает интенсивность пиков лардереллита, отмеченных *треугольниками* (рис. 1), и появляются пики другого соединения (фаза-I, *квадраты* на рис. 1). При  $150 \pm 10$  °С лардереллит исчезает, и в интервале 150—225 ± 15 °С существует только фаза-I. С 225 °С появляется вторая неизвестная фаза-II (*кружки* на рис. 1). В интервале 225—285 °С интенсивность пиков фазы-I уменьшается, а интенсивность пиков фазы-II соответственно возрастает. Выше  $285 \pm 15$  °С существует только фаза-II, которая сразу же начинает аморфизоваться, и при 345 °С она уже почти аморфная, можно различить только два ее дифракционных максимума. В интервале 370—600 °С в образце присутствует только рентгеноаморфная фаза.

Фаза-I обнаружена впервые в настоящей работе; дифракционная картина фазы-II при 300 °С (рис. 1, *кружки*) похожа на представленную ранее (Waclawska, 1997) для неизвестной фазы при 330 °С, хотя в этой работе значения межплоскостных расстояний для новой фазы не приводятся. Значения углов  $2\Theta$ , межплоскостные расстояния и относительные интенсивности пиков новых фаз (I и II) приведены в табл. 1 и 2 (интенсивности измерены на дифрактограммах однофазных образцов при 180 и 300 °С соответственно). Анализ значений  $d$  и  $I$  показал, что в базе порошковых данных (Powder Diffraction File, 1999) соединений с таким же  $d$  и  $I$ , которые бы состояли из химических элементов, входящих в состав лардереллита, не обнаружено.

**Термическое расширение лардереллита.** Графики зависимости параметров моноклинной решетки от температуры представлены на рис. 2. Как видно на рисунке, до  $90 \pm 7$  °С значения параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и объема  $V$  моноклинной решетки увеличиваются,

Таблица 1  
Рентгенограмма поликристаллов фазы-I, предположительно  $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]$  при 180 °С  
X-ray powder diffraction pattern of the phase-I, presumably  $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]$ , at 180 °С

$2\Theta$ , град (CuK $\alpha$ )	$d$ , Å	$I/I_0$	$2\Theta$ , град (CuK $\alpha$ )	$d$ , Å	$I/I_0$
10.10	8.75	100	24.12	3.687	13
14.0	6.32	5	24.77	3.591	12
15.42	5.74	18	27.3	3.264	12
16.89	5.245	45	31.45	2.842	70
17.8	4.979	17	33.02	2.710	30
20.44	4.341	95	39.24	2.294	10
21.0	4.226	25	41.3	2.184	5
23.00	3.863	15	43.47	2.080	20
23.48	3.786	17	44.55	2.032	27

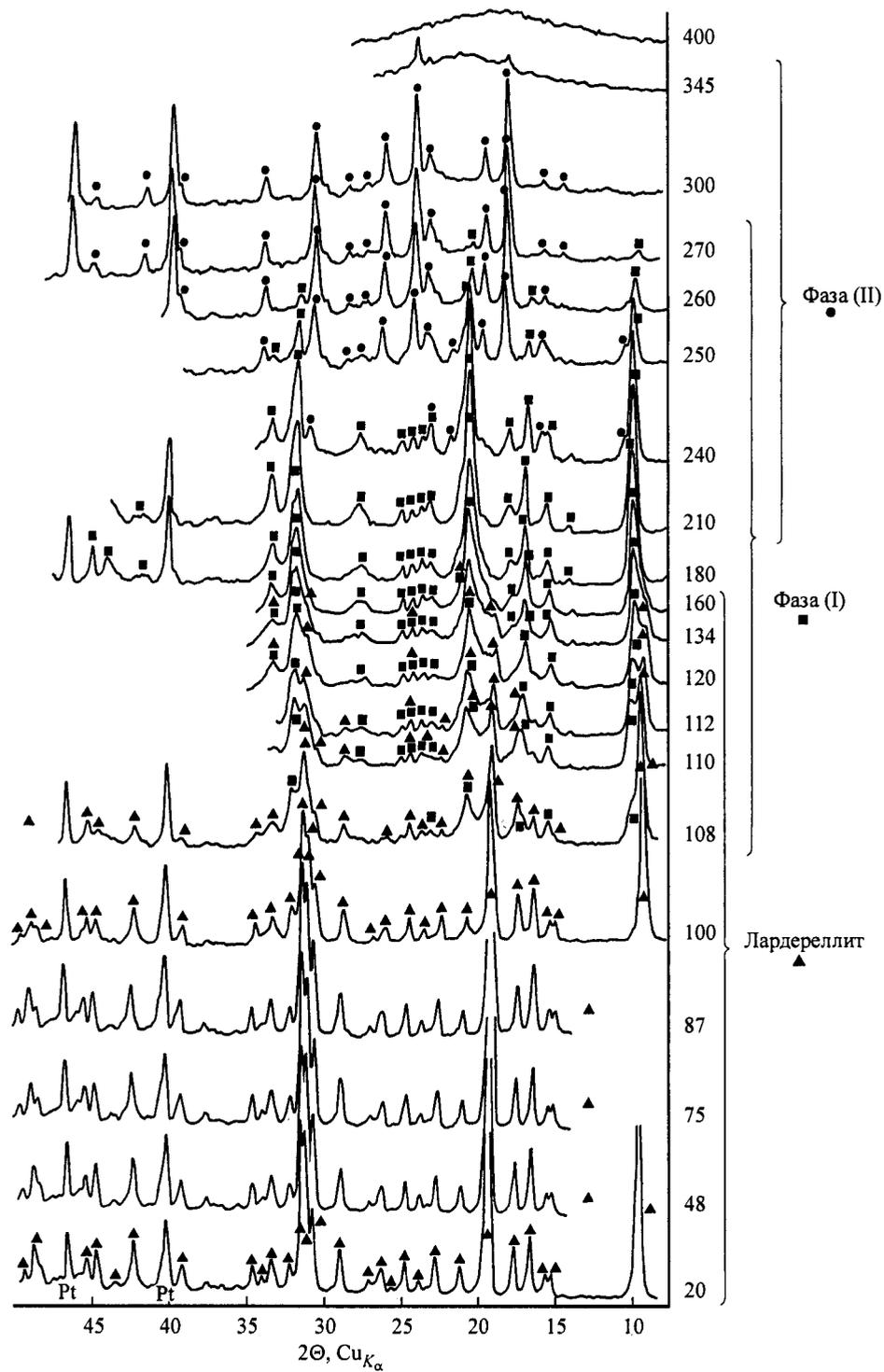


Рис. 1. Дифракционные картины лардереллита и продуктов его дегидратации при разных температурах. Треугольник — лардереллит,  $\text{NH}_4[\text{B}_2\text{O}_7(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , квадрат — фаза-I,  $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]$ , кружок — фаза-II,  $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8$ .  
 Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of larderellite and products of its dehydration at different temperatures: triangle — larderellite,  $\text{NH}_4[\text{B}_2\text{O}_7(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , square — phase-I,  $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]$ , circle — phase-II,  $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8$ .

Таблица 2

Рентгенограмма поликристаллов фазы-II, предположительно  $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8$  при 300 °С  
X-ray powder diffraction pattern of the phase-II, presumably  $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8$ , at 300 °С

2 $\theta$ , град (CuK $\alpha$ )	d, Å	I/I <sub>0</sub>	2 $\theta$ , град (CuK $\alpha$ )	d, Å	I/I <sub>0</sub>
14.72	6.01	6	28.35	3.145	6
15.94	5.56	7	29.76	2.999	10
18.19	4.873	100	30.40	2.938	60
19.70	4.503	30	33.64	2.662	22
22.6	3.931	5	37.0	2.427	5
23.31	3.813	25	39.14	2.300	20
24.07	3.694	80	41.33	2.183	18
26.11	3.410	38	44.65	2.028	11
27.2	3.276	5			

угол  $\beta$  уменьшается в направлении 90 °С. Выше этой температуры значения параметров  $b$ ,  $c$  и  $V$  уменьшаются. По-видимому, уменьшение объема решетки при нагревании выше 90 °С вызвано начальной стадией дегидратации лардереллита. Очевидно, незначительное количество воды может выходить из структуры, не разрушая ее. Дальнейшая дегидратация вызывает разрушение структуры и образование новой фазы-I при 105 °С (рис. 1, *квадраты*); следует заметить, что значения параметров моноклинной решетки лардереллита при 108 °С вычислены для двухфазной области, чем и обусловлены возросшие среднеквадратичные ошибки определения параметров при этой температуре.

Коэффициенты термического расширения (КТР) вычисляли в интервале 20—90 °С, где дегидратация лардереллита отсутствует; изменение параметров с температурой линейно:  $a = 9.447(3) + 0.00006(4)t$ ,  $b = 7.609(2) + 0.00041(2)t$ ,  $c = 11.656(3) + 0.00023(5)t$ ,  $\beta = 96.96(3) - 0.0018(4)t$ ,  $V = 831.6(4) + 0.069(7)t$ . КТР вдоль главных осей тензора термических деформаций  $\alpha_{11} = 32$ ,  $\alpha_{22} = 53$ ,  $\alpha_{33} = -3$ ,  $\alpha_V = 82 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , угол между кристаллографической осью  $c$  и осью тензора  $\alpha_{33}$  равен 53°; КТР по кристаллографическим осям равны  $\alpha_a = 6$ ,  $\alpha_b = 53$ ,  $\alpha_c = 20 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Термическое расширение лардереллита резко анизотропно: максимально структура расширяется вдоль зигзагообразных цепей из пентаборатных групп (ось  $b$ ), что может свидетельствовать о частичном распрямлении цепей при нагревании (рис. 3) (Filatov, Vubnova, 2000) по механизму шарниров. Отрицательное тепловое расширение наблюдается в плоскости моноклинности.

**Термообработка лардереллита.** Образцы лардереллита исследовали также методом отжига и закалки с целью изучения новых фаз при комнатной температуре. В первом эксперименте образец нагревали до 180 °С со скоростью 2 град/мин, выдерживали 20 мин и закаляли на воздухе; после охлаждения в образце регистрировалась фаза-I со следами лардереллита. Второй образец нагревали с той же скоростью до 275 °С, выдерживали 1 ч и медленно охлаждали с печью; в этом образце присутствовала фаза-II со следами фазы-I. На основании этих предварительных экспериментов можно сделать вывод о возможности существования новых неизвестных фаз в комнатных условиях. Следует отметить, что нередко продукты дегидратации водных минералов, образовавшиеся при повышенной температуре, не могут существовать при комнатной температуре, они снова переходят в эти минералы, например кернит (Sennova e. a., 2004) или лесюкит (Филатов и др., 2004).

### Термическое поведение по данным ДТА и ТГ

Кривые нагревания ДТА и ТГ лардереллита представлены на рис. 4. Видно, что при нагревании выше 100 °С лардереллит в несколько этапов теряет воду и  $\text{NH}_3$ , как это отмечалось (Waclawska, 1997, 1998). По количеству сильных эндотермических эф-

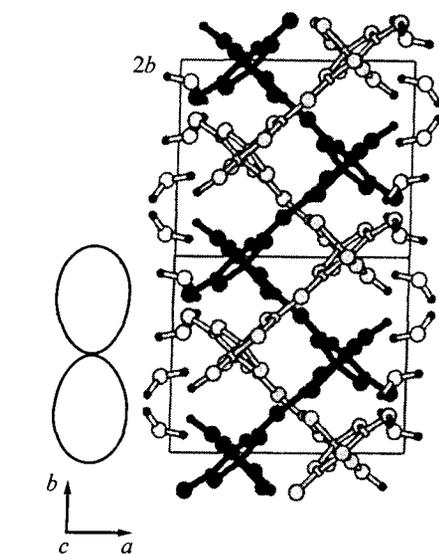
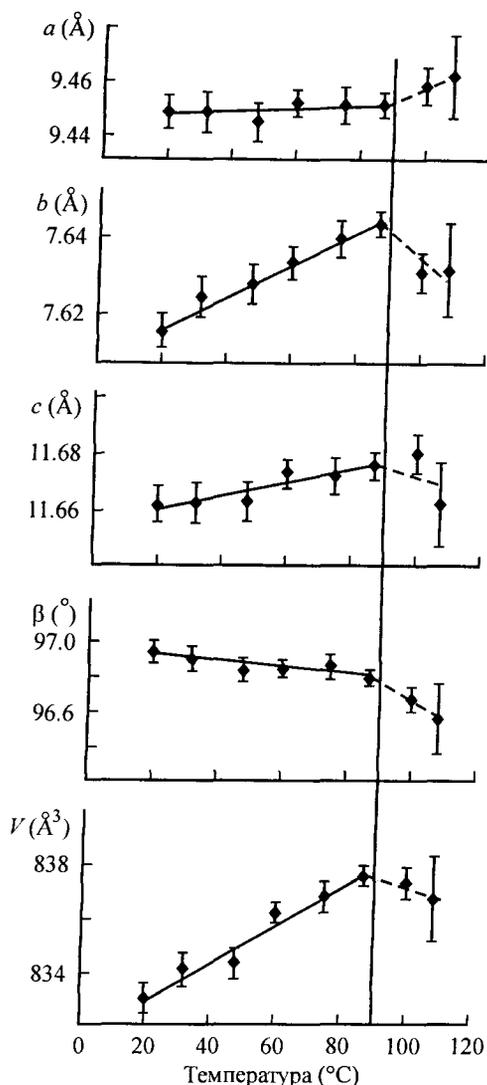


Рис. 3. Кристаллическая структура лардереллита [проекция построена по данным (Merlino, Sartori, 1969)] в сопоставлении с фигурой КТР.

Fig. 3. Crystal structure of larderellite (projection plotted after data of Merlino, Sartori, 1969) as related to the pole figure for the coefficients of thermal expansion.



Рис. 2. Зависимость параметров моноклинной ячейки лардереллита от температуры.

Fig. 2. Dependence of the larderellite monoclinic cell parameters on temperature.

фактов на кривой ДТА и по количеству соответствующих им «ступенек» на термогравиметрической кривой можно выделить три основных этапа потери массы. Как видно на рис. 4, каждому из этих этапов потери массы соответствует круто наклоненный отрезок кривой ТГ, который отражает интенсивную потерю массы. Видно, что эти «ступеньки» размыты, и незначительные потери массы происходят также на пологих участках вследствие особенностей кинетики процессов дегидратации лардереллита и его разложения. Если рассматривать процесс более детально, то внутри каждого этапа можно выделить еще несколько стадий.

**Первый этап** (70—220 °С) выглядит несколько затянутым по сравнению со следующими. Его начало (70 °С) соответствует началу незначительного эндотермического эффекта на кривой ДТА и началу незначительных потерь массы на кривой ТГ. На первом этапе происходит потеря 7.04 % массы, при этом в интервале 70—120 °С теряется около 0.34 % массы, в интервале 120—180 °С, где процесс достигает максимальной скорости, теряется около 5.8 % массы, и при 180—220 °С теряется около 0.9 % массы.

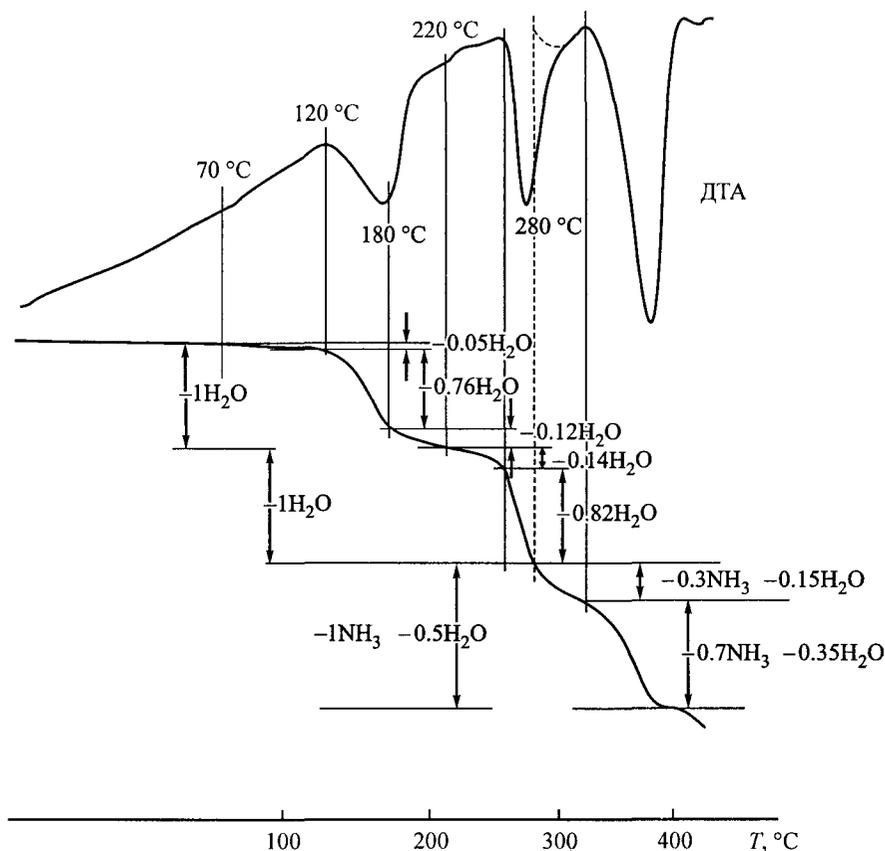


Рис. 4. Кривые ДТА и потери массы (показаны стрелками) лардереллита.

Fig. 4. DTA and TG curves of larderellite, weight losses are shown by arrows.

Начало **второго** (220—280 °С) этапа определено приблизительно по середине пологого участка между двумя участками интенсивной потери массы на кривой ТГ. Сразу за рассматриваемым процессом следует новый процесс, по-видимому соответствующий началу разложения фазы, существовавшей на втором этапе. На этом этапе теряется около 7.35 % массы, из них 1.1 % — в интервале 220—255 °С и 6.25 % — в интервале 255—280 °С.

О начале нового процесса свидетельствует излом на кривой ДТА, возможно являющийся небольшим эндотермическим максимумом, наложенным на интенсивный эндозффект, соответствующий второму этапу. Штриховой линией на кривой ДТА (рис. 4) выделен эффект с началом при 280 °С. После этой потери массы начинается последняя интенсивная потеря массы. **Третий**, последний, этап (280—400 °С) характеризуется потерей около 10.8 % массы образца, при этом в интервале 280—325 °С теряется около 3.4 % массы, а в интервале 325—400 °С — около 7.4 %.

Теоретически потеря одной молекулы воды лардереллитом составляет 7.6 %, а одной молекулы  $\text{NH}_3$  — 7.2 %. Т. е. на первом и втором этапах может выходить по одной молекуле воды (по экспериментальным данным, на первом — около 0.93  $\text{H}_2\text{O}$ , на втором — около 0.97  $\text{H}_2\text{O}$ ), а на третьем — оставшаяся вода (около 0.5  $\text{H}_2\text{O}$ ) и  $\text{NH}_3$ . Поэтапную потерю массы лардереллитом можно представить следующим образом.

**Первый этап** (70—220 °С):  $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2] + \text{H}_2\text{O} \uparrow$ .

**Второй этап** (220—280 °С):  $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2] = \text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$ .

**Третий этап** (280—400 °С):  $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 = 2.5\text{B}_2\text{O}_3 + \text{NH}_3 + 0.5\text{H}_2\text{O} \uparrow$ .

**Сопоставление данных о термическом поведении,  
полученных разными методами**

Сопоставляя данные ДТА и ТГ с данными терморентгенографии (рис. 1 и 4, табл. 3), можно предложить структурно-фазовый механизм многоступенчатого разложения лардереллита. Поскольку скорость нагревания в терморентгенографии в несколько раз меньше, чем в термическом анализе (в терморентгенографии использована средняя скорость нагревания около 0.7 град/мин, в ДТА — 2.5 град/мин), процессы дегидратации и разложения протекают при более низкой температуре в терморентгенографии.

1. Лардереллит  $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  с неизменным количеством воды существует приблизительно до 80—90 °С, выше начинается дегидратация, причем первые порции воды (0.05 молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ) выходят из структуры без ее разрушения в интервале 90—100 °С при скорости нагревания 0.15—0.3 град/мин. Количество молекул воды

Таблица 3

**Термические преобразования лардереллита,  $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , при нагревании  
Thermal transformations of larderellite,  $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , under heating**

T, °C		Фазы и происходящие с ними процессы	Этапы дегидратации
терморентгенография	ДТА и ТГ		
20—90 °С — линейное изменение параметров решетки лардереллита, объем увеличивается	20—70 °С — практически нет потерь массы	Область существования лардереллита, его тепловое расширение	
90—105 °С — объем ячейки лардереллита уменьшается	70—120 °С — незначительный эндозффект на кривой ДТА (начало при 70 °С) и незначительная потеря массы (0.34 %)	Начало первого этапа дегидратации, выход воды из гомогенной фазы (лардереллита)	I потеря массы (около 7.04 %) примерно соответствует выходу из структуры I молекулы $\text{H}_2\text{O}$
105—150 °С — появление пиков фазы-I, двухфазная область и постепенное исчезновение пиков лардереллита	120—180 °С — максимальная скорость потери массы (5.8 %), первый эндозффект на кривой ДТА	Существование лардереллита и фазы-I, дегидратация лардереллита и его постепенный переход в фазу-I с меньшим содержанием воды	
150—225 °С — фаза-I	180—220 °С — потеря 0.9 % массы	Область гомогенности фазы-I, окончание первого этапа дегидратации	
225—285 °С — появление фазы-II, двухфазная область и исчезновение фазы-I	220—255 °С — потеря около 1.1 % массы  255—280 °С — интенсивная потеря массы (6.25 %), второй эндозффект на кривой ДТА	Начало второго этапа дегидратации, сосуществование фаз-I и II  Интенсивная дегидратация фазы-I, переход фазы-I в безводную фазу-II	II потеря массы (около 7.35 %) примерно соответствует выходу из структуры I молекулы $\text{H}_2\text{O}$
285—330 °С — фаза-II	280—400 °С — незначительный наложенный эндозффект и третий интенсивный эндозффект, потери около 10.8 % массы	Область гомогенности фазы-II и начало ее распада  Распад фазы-II и выход $\text{NH}_3$	III потеря массы соответствует выходу оставшейся воды и I $\text{NH}_3$
330—400 °С — аморфизация фазы-II			

оценено по термогравиметрическим данным (рис. 4, табл. 3), сохранение фазового состава в процессе начальных потерь  $\text{H}_2\text{O}$  подтверждено данными терморентгенографии и уменьшением параметров решетки лардереллита (рис. 1 и 2 соответственно).

2. Выше  $105^\circ\text{C}$  лардереллит переходит в новую фазу-I (рис. 1), по данным терморентгенографии, переход происходит через двухфазную область в широком температурном ( $105\text{—}150^\circ\text{C}$ ) и временном интервалах (при скорости нагревания  $0.3$  град/мин). Фаза-I существует при температурах, соответствующих первому и второму этапам потери воды, причем на первом этапе она сначала существует вместе с лардереллитом, а со  $150^\circ\text{C}$  образцы гомогенны. По данным термогравиметрии, переход происходит сначала очень интенсивно в интервале  $120\text{—}180^\circ\text{C}$  и сопровождается потерей  $0.76$  молекулы воды. По-видимому, основная масса лардереллита, т. е. около  $80\%$ , превращается в фазу-I, образец становится двухфазным, сохраняется незначительное количество лардереллита, которое переходит в фазу-I в интервале  $180\text{—}220^\circ\text{C}$ ; при этом потери массы незначительны — около  $0.12 \text{H}_2\text{O}$ . Завышенные температуры начала и завершения перехода, по данным ДТА и ТГ, по сравнению с терморентгенографией отражают кинетику процесса дегидратации. Учитывая суммарные потери воды, формула новой фазы-I оценена как  $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]$ . Предположительно этот переход  $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]$ , происходит без резких структурных изменений, и новая фаза сохраняет цепочечное строение. Следует заметить, что дифракционная картина известной ранее фазы  $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (Li e. a., 2003) отличается от дифракционной картины новой фазы  $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]$ , полученной в настоящей работе. И лардереллит  $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , и структурно сходный с ним пентаборат рубидия  $\text{RbB}_5\text{O}_7(\text{OH})_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  являются цепочечными, но их симметрия по сравнению с лардереллитом понижена (триклинные). Интересно, что оба соединения были получены гидротермальным методом, возможно, они не образуются путем дегидратации лардереллита при нагревании на воздухе. По предыдущим данным (Waclawska, 1997), до  $300^\circ\text{C}$  фиксируются потери воды в несколько этапов, хотя структура лардереллита не изменяется до  $260^\circ\text{C}$ . Можно предположить, что автором не был замечен этот переход, поскольку температурные точки были очень редки ( $0$ ,  $240$  и  $330^\circ\text{C}$ ), в то время как дифракционные картины лардереллита  $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  и продукта его дегидратации  $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]$  похожи (рис. 1, *треугольники и квадраты*) и переход может быть обнаружен только при детальном исследовании.

3. Выше  $210^\circ\text{C}$ , приблизительно с  $225^\circ\text{C}$ , фаза-I ( $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]$ ) переходит в фазу-II через область существования обеих фаз; выше  $285^\circ\text{C}$  в узком температурном интервале существует только фаза-II, которая вскоре аморфизуется. Т. е. начало второго этапа потери массы ( $220^\circ\text{C}$ ) соответствует началу распада фазы-I и появлению фазы-II, и к концу этапа ( $285^\circ\text{C}$ ) должна остаться только фаза-II — безводный пентаборат аммония  $(\text{NH}_4)\text{B}_5\text{O}_8$ .

4. Как следует из данных терморентгенографии,  $(\text{NH}_4)\text{B}_5\text{O}_8$  практически сразу начинает аморфизоваться. При дальнейшем нагревании аморфная фаза распадается в интервале  $330\text{—}400^\circ\text{C}$ , по-видимому с участием газовой фазы, и фиксируется потеря  $1 \text{NH}_3$  и оставшейся воды (около  $0.5 \text{H}_2\text{O}$ ). Таким образом, третий этап потери массы ( $280\text{—}400^\circ\text{C}$ ) соответствует распаду фазы-II.

Ранее (Waclawska, 1997) при  $330^\circ\text{C}$  (съемка на воздухе) наблюдались дифракционные максимумы лардереллита и неизвестной фазы. В интервале температур  $330\text{—}450^\circ\text{C}$  полностью выходят  $\text{NH}_3$  и оставшаяся вода, что приводит к разрушению борокислородных цепочек и образованию рентгеноаморфного вещества, внутри которого постепенно начинает кристаллизоваться  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Т. е. в указанной работе рассмотрен процесс дегидратации, хотя и не выявлены все происходящие при этом структурные изменения.

Поиск показал, что фазы  $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]$  (остаток после первого этапа — потери  $1 \text{H}_2\text{O}$ ) и  $(\text{NH}_4)\text{B}_5\text{O}_8$  (остаток после второго этапа — потери еще  $1 \text{H}_2\text{O}$ ) в порошковом (Powder Diffraction File, 1999) и структурном (ICSD, 2003) банках данных отсутствуют.

По нашим данным можно выделить 7 областей существования фаз: 1) область гомогенности лардереллита, 2) лардереллит + фаза-I, 3) фаза-I гомогенна, 4) фазы-I и II, 5) фаза-II, 6) фазы-II + аморфная, 7) аморфная фаза. При отсутствии кинетики процесса эти двухфазные области сводились бы к минимуму и стадий дегидратации было бы только три. Следовательно, можно считать, что дегидратация лардереллита происходит в три этапа и сопровождается образованием двух новых фаз, первая из которых предположительно сохраняет цепочечное строение. По-видимому, неизвестная фаза (Waclawska, 1997) соответствует фазе-II нашего эксперимента, так как их дифракционные картины похожи. Также следует отметить, что в нашем эксперименте не образовалось соединения  $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , что подтверждено сопоставлением дифрактограмм полученных нами неизвестных фаз с вычисленными по литературным данным (Белоконева и др., 2003; Li e. a., 2003). Отсутствие этого соединения в нашем эксперименте подтверждается и данными ТГ: на кривых ДТА и ТГ не выделяются участки, которые соответствовали бы потере 0.5 молекулы воды лардереллитом.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования термического поведения лардереллита методами терморентгенографии, ДТА и ТГ выявлены две новые фазы, возникающие при дегидратации лардереллита, предположительно  $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]$  и  $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8$ . Последовательность возникновения фаз, регистрируемая методом терморентгенографии, согласуется с тремя основными этапами дегидратации (эндоэффекты на кривой ДТА) и соответствующими этапами потерь массы. Выявлены однофазные области и области сосуществования фаз.

Термическое расширение лардереллита резко анизотропно  $\alpha_{11} = 32$ ,  $\alpha_{22} = 53$ ,  $\alpha_{33} = -3$ ,  $\alpha_V = 82 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , угол  $(c \wedge \alpha_{33}) = 53^\circ$ . Максимальное расширение структура испытывает вдоль зигзагообразных цепей из пентаборатных групп (ось *b*), что может свидетельствовать об их частичном распрямлении при нагревании.

Авторы благодарны Г. Ф. Анастасенко и О. А. Голынской, предоставившим образцы для исследования.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (02-03-32842) и ФЦП Интеграция (Б0028).

### Список литературы

- Белоконева Е. Л., Борисова Т. А., Димитрова О. В. Новый пентаборат  $\text{RbB}_5\text{O}_7(\text{OH})_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  с анионным блоком  $5[4\Delta + 1\Gamma]$  и его связь с лардереллитом на основе OD-теории // Кристаллография. **2003**. Т. 48. № 4. С. 634—641.
- Малинко С. В., Халтурина И. И., Озол А. А., Бочаров В. М. Минералы бора. М.: Недра, **1991**. 232 с.
- Филатов С. К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, **1990**. 288 с.
- Филатов С. К., Вергасова Л. П., Степанова Е. Л., Кутузова Р. С., Полякова И. Г. Микробиологические преобразования базальтов Толбачинского извержения 1975—1976 гг. (Камчатка) в лесюкит  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и другие фазы бокситов // ЗВМО. **2004**. № 3. С. 1—11.
- Becker P., Held P., Bohaty L. Crystal growth and optical properties of the polar hydrated pentaborates  $\text{RbB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and structure redetermination of the ammonium compound // Cryst. Res. Technol. **2000**. Vol. 35 (11—12). P. 1251—1262.
- Clark J. R., Christ C. L. Studies of borate minerals (VII): X-ray studies of ammonioborite, larderellite, and the potassium and ammonium pentaborate tetrahydrates // Amer. Miner. **1959**. Vol. 44. P. 1150—1158.
- Clark J. R. X-ray crystallography of larderellite,  $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4$  // Amer. Miner. **1960**. Vol. 45. P. 1087—1093.
- Hawthorne F. C., Burns P. C., Grice J. D. The Crystal Chemistry of Boron / In book «Reviews in Mineralogy Volume 33. Boron. Mineralogy, Petrology and Geochemistry». Eds. E. S. Grew and L. M. Anovitz. **1996**. 862 p.
- ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). FIZ, Karlsruhe, Germany. **2003**.
- Li L. Y., Li G. B., Xiong M., Wang Y. X., Lin J. H. A new hydrated ammonium hydroxyborate,  $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  // Acta Cryst. **2003**. C59. P. i115—i116.

- Merlino S.* The crystal structure of the beta phase of ammonium pentaborate tetrahydrate,  $\beta\text{-NH}_4\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  // *Atti Accad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* **1969**. Vol. 47. P. 85—99.
- Merlino S., Sartori F.* The crystal structure of larderellite,  $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  // *Acta Cryst.* **1969**. B25. P. 2264—2270.
- Merlino S., Sartori F.* Ammonioibotite: New borate polyion and its structure // *Science.* **1971**. Vol. 171. P. 377—379.
- Powder Diffraction File 2.* International Center for Diffraction Data. USA, **1999**.
- Sennova N. A., Bubnova R. S., Filatov S. K., Paufler P., Meyer D. C., Levin A. A., Polyakova I. G.* Room, low and high temperature dehydration and phase transitions of kernite in vacuum and in air // *Cryst. Res. Technol.* **2004** (In press).
- Waclawska I.* Structural mechanism of thermal reactions of larderellite // *J. Alloys and Comp.* **1997**. Vol. 257. P. 191—195.
- Waclawska I.* Controlled rate thermal analysis of hydrated borates // *J. Thermal Anal.* **1998**. Vol. 53. P. 519—532.

Поступила в редакцию  
30 июля 2004 г.

УДК 548. + 549.02

ЗРМО, № 1, 2005 г.  
Zapiski RMO, N 1, 2005

© Д. чл. С. В. КРИВОВИЧЕВ, \* В. Н. ЯКОВЕНЧУК\*\*

## О КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ДИВЕРСИЛИТА-(СЕ)

S. V. KRIVOVICHEV, V. N. YAKOVENCHUK. ON THE CRYSTAL STRUCTURE OF DIVERSILITE-(CE)

\* Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034, С.-Петербург, Университетская наб., 7/9

\*\* Геологический институт КНЦ РАН, 184200, Апатиты, ул. Ферсмана, 14

The main features of the crystal structure of diversilite-(Ce) are discussed on the basis of comparison of structure models obtained by R. K. Rastsvetaeva e. a. (*Doklady Chemistry*. **2003**. Vol. 388. P. 9—13) and S. V. Krivovichev e. a. (*Z. Kristallogr.* **2003**. Vol. 218. P. 392—396). It is suggested that the latter model is more correct from the viewpoint of experimental data.

Диверсилит-(Се) — новый минерал из Хибинского щелочного массива, недавно описанный А. П. Хомяковым и соавторами (2003). Название минерала имеет своим источником особенности его кристаллической структуры, расшифрованной Р. К. Расцветаевой и соавторами (2003). Согласно данным этих авторов, структура диверсилита содержит два типа силикатных анионов: изолированные тетраэдры  $\text{SiO}_3\text{OH}$  и тройные кольца  $\text{Si}_3\text{O}_9$ . Именно присутствие двух типов силикатных анионов дало название минералу — от лат. *diversus* — разнородный и *silicate* — силикат. Параллельно и совершенно независимо от Р. К. Расцветаевой и соавторов (2003) исследование структуры диверсилита-(Се) было проведено нами (Krivovichev e. a., 2003) на образце этого минерала, кратко описанного В. Н. Яковенчуком и соавторами (1999) как титановый аналог илимаусита. Полученная нами структурная модель диверсилита-(Се) существенно отличается от той, которая предложена Р. К. Расцветаевой и соавторами (2003). Цель этой заметки — провести сравнение двух моделей кристаллической структуры диверсилита-(Се) и обсудить ее основные особенности.

Эмпирическая формула диверсилита-(Се), полученная А. П. Хомяковым и соавторами (2003), имеет вид  $\text{Na}_{1.98}\text{Ba}_{3.60}\text{K}_{2.74}\text{REE}_{1.85}\text{Sr}_{0.09}\text{Ca}_{0.04}\text{Fe}^{2+}_{0.96}\text{Ti}_{2.55}\text{Nb}_{0.27}\text{Mn}_{0.34}\text{Si}_{12}\text{O}_{36}(\text{OH})_{7.88}(\text{H}_2\text{O})_{3.74}$  (рассчитано по  $\text{Si} = 12$ ). Структура диверсилита была решена Р. К. Расцветаевой и соавторами (2003) в тригональной сингонии, пространственная группа  $R\bar{3}$ ,  $a = 10.713$  (1),  $c = 60.67$  (1) Å. Структура была уточнена до  $R = 0.087$  на ос-