

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

УДК 548.736

© А. А. ЗОЛОТАРЕВ мл., д. чл. С. В. КРИВОВИЧЕВ

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ ЛЕММЛЕЙНИТА-Ba

A. A. ZOLOTAREV, jr., S. V. KRIVOVICHEV.

HIGH-TEMPERATURE CRYSTAL CHEMISTRY OF LEMMLEINITE-Ba

Санкт-Петербургский государственный университет, геологический факультет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

Thermal expansion of lemmleinite-Ba had been studied by high-temperature X-ray powder diffraction method. Parameters at room temperature arc: $a = 14.183(9)$, $b = 13.744(3)$, $c = 7.754(5)$ Å, $\beta = 116.66(5)^\circ$, $V = 1351(2)$ Å³. Unit-cell parameters change linearly with the increase of temperature and may be described by the following polynomials: $a = 14.184 + 0.1661 \cdot 10^{-3} \cdot t$; $b = 13.758 + 0.06508 \cdot 10^{-3} \cdot t$; $c = 7.747 + 0.1379 \cdot 10^{-3} \cdot t$ [Å]; $\beta = 116.64 + 0.9522 \cdot 10^{-3} \cdot t$ [°]; $V = 1349.872 + 42 \cdot 10^{-3} \cdot t$ [Å³]. Temperature of the beginning of dehydration can be estimated as $275^\circ \pm 25^\circ$ (with heating rate of 50°C/h). Thermal expansion coefficients within range of temperature $25\text{--}275^\circ\text{C}$ arc: $\alpha_a = 12$, $\alpha_b = 5$, $\alpha_c = 18$, $\alpha_{11} = 20$, $\alpha_{22} = 5$, $\alpha_{33} = 1$ ($\cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), $\mu = 69^\circ$. Peculiarities of thermal expansion can be explained as a result of hinge deformations which is especially clear from the viewpoint of pseudo-orthorhombic F supercell.

В последние годы в мире, и в России в особенности, возрос интерес к минералам группы лабунцовита, что связано с большим количеством новых находок этих минералов (более чем в 10 массивах) и чрезвычайно широким разнообразием их химического состава и физических свойств (Чуканов и др., 2003). Кроме того, титаносиликаты вообще и минералы группы лабунцовита в частности вызывают повышенный интерес как материалы, применяемые в катализе, сепарации газов, адсорбции примесей, ионном обмене и т. п. С известной долей приближения можно говорить о структурах этих минералов как о молекулярных ситах. Это обусловлено тем, что тетраэдро-октаэдрические структуры титаносиликатов характеризуются наличием пор (каналов), в которых располагаются крупные катионы Na, K, Ba и молекулы воды. В ряде недавних исследований на примере титаносиликата ETS-4 (синтетический аналог зорита) было показано, что термическая обработка приводит к изменению размера пор титаносиликатных каркасов [этот эффект был назван эффектом молекулярной пропускаемости (molecular gate effect) (Kuznicki e. a., 2001)]. Таким образом, варьируя температуру, можно осуществлять «подгонку» свойств соединения, связанных с его пористостью. Температура представляет собой также один из основных параметров существования минералов в природных условиях. Широкий спектр химических составов природных минералов группы лабунцовита может быть объяснен также ионно-обменными реакциями, происходящими в лабунцовитовом каркасе в процессе смены физико-химических параметров среды минералообразования.

Исходя из вышеуказанных обстоятельств, целью настоящей работы мы поставили изучение одного из представителей группы лабунцовита — леммлейнита-Ba методом высокотемпературной рентгенографии. Задачами работы были изучение температуры дегидратации или деструкции минерала, изучение анизотропии его термического расширения и устойчивости геометрии каркаса после термической обработки.

Леммлейнит-Ва был впервые описан Н. В. Чукановым с соавторами (2001). Кристаллическая структура была изучена Р. К. Расцветаевой и соавторами (1997). Образец леммлейнита-Ва, использованный в настоящей работе, взят из коллекции В. Н. Яковенчука и происходит из Хибинского массива, Кольский п-ов (Яковенчук и др., 1999). Монокристалльное исследование этого образца было проведено Т. Армбрустером и соавторами (Armbruster *et al.*, 2004) с целью изучения диффузного характера рассеяния рентгеновских лучей минералами группы лабунцовита, связанного с эффектом разупорядочения катионных позиций. Химический состав образца соответствует эмпирической формуле



Рентгенографическое исследование при комнатной температуре проводили на дифрактометре ДРОН-2 при следующем режиме: $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучение, β -фильтр, напряжение и сила тока на трубке 35 кВ и 20 мА соответственно, скорость движения счетчика 2 град/мин. Съемка проводилась в интервале углов 2θ 10—70 °С с кварцем как внешним эталоном. Параметры при комнатной температуре составляли: $a = 14.184(9)$, $b = 13.744(3)$, $c = 7.754(5)$ Å, $\beta = 116.66(5)^\circ$, $V = 1351(2)$ Å³.

Высокотемпературные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3 с высокотемпературной приставкой КРВ-1100 по методике, описанной С. К. Филатовым (1990), при температурах от комнатной до 375 °С с шагом 25 °С. Средняя скорость нагрева составляла 50 град/ч. Съемка осуществлялась сразу после достижения заданной температуры.

На основе полученных нами экспериментальных данных были рассчитаны зависимости параметров от температуры (рис. 1). Параметры a и c постепенно увеличивались примерно до температуры 275 °С, а при дальнейшем нагреве уменьшались. Параметр b практически не изменялся до 275 °С, а при дальнейшем нагреве незначительно увеличивался на всем интервале температур. Угол β возрастал при повышении температуры. Объем элементарной ячейки увеличивался до температуры 275 °С и уменьшался при дальнейшем нагреве. Наиболее достоверны данные изменения параметров элементарной ячейки при нагревании соответствуют температурам до 275 °С, так как выше этой температуры дифракционная картина ухудшается: пики становятся шире, некоторые совсем исчезают. Таким образом, температура начала дегидратации леммлейнита-Ва может быть оценена как 275 ± 25 °С. Уравнения зависимости параметров элементарной ячейки от температуры выглядят следующим образом:

$$a = 14.184 + 0.1661 \cdot 10^{-3} \cdot t \text{ [Å]},$$

$$b = 13.758 + 0.06508 \cdot 10^{-3} \cdot t \text{ [Å]},$$

$$c = 7.747 + 0.1379 \cdot 10^{-3} \cdot t \text{ [Å]},$$

$$\beta = 116.64 + 0.9522 \cdot 10^{-3} \cdot t \text{ [}^\circ\text{]},$$

$$V = 1349.872 + 42 \cdot 10^{-3} \cdot t \text{ [Å}^3\text{]}.$$

Коэффициенты теплового расширения структуры леммлейнита-Ва в интервале температур 25—275 °С составляют: $\alpha_a = 12$, $\alpha_b = 5$, $\alpha_c = 18$, $\alpha_{11} = 20$, $\alpha_{22} = 5$, $\alpha_{33} = 1$ ($\cdot 10^{-6}$ °С⁻¹), $\mu = 69^\circ$.

Съемка после охлаждения показала, что обратное гидратирование структуры минералов затруднено. Рентгенограмма образца после охлаждения схожа с последней рентгенограммой нагрева, а изменения параметров соответствуют существующим уравнениям регрессии.

Приведенные результаты показывают, что при нагреве от комнатной температуры до 275 °С структура леммлейнита-Ва испытывает анизотропное расширение в плоскости моноклинности и практически не претерпевает изменений (наблюдается лишь

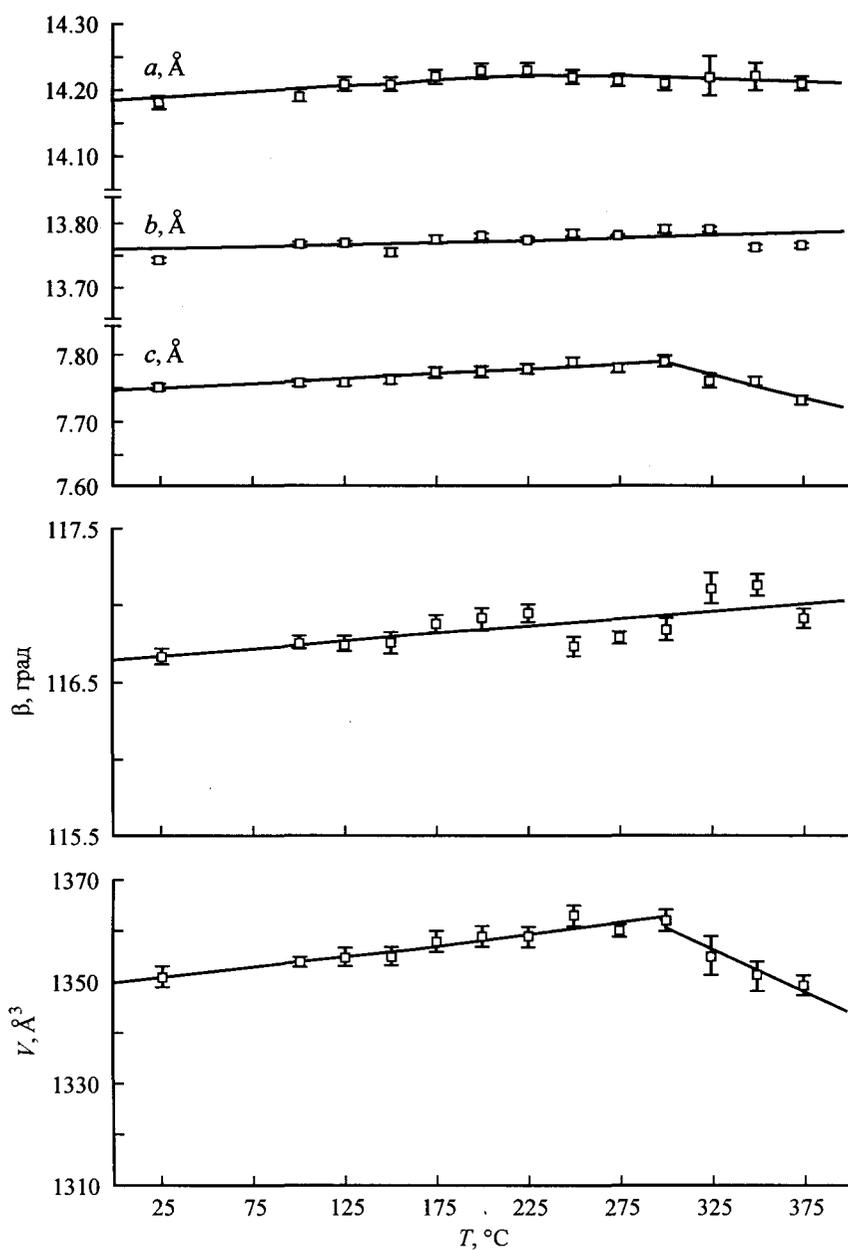


Рис. 1. Графики зависимости параметров элементарной ячейки леммлейнита-Ва от температуры.

Fig. 1. Unit-cell parameters of lemmleinite-Ba versus temperature.

небольшое расширение) вдоль оси b , параллельно которой в структуре расположены каналы (рис. 2, a).

На рис. 2, b показана ориентация фигуры значений коэффициентов теплового расширения (КТР) относительно кристаллографических осей ($a_c, c_c =$ оси моноклинной C -ячейки леммлейнита-Ва). Необходимо отметить два важных обстоятельства, отчетливо видных на этом рисунке: 1) тепловое расширение резко анизотропно; 2) фигура

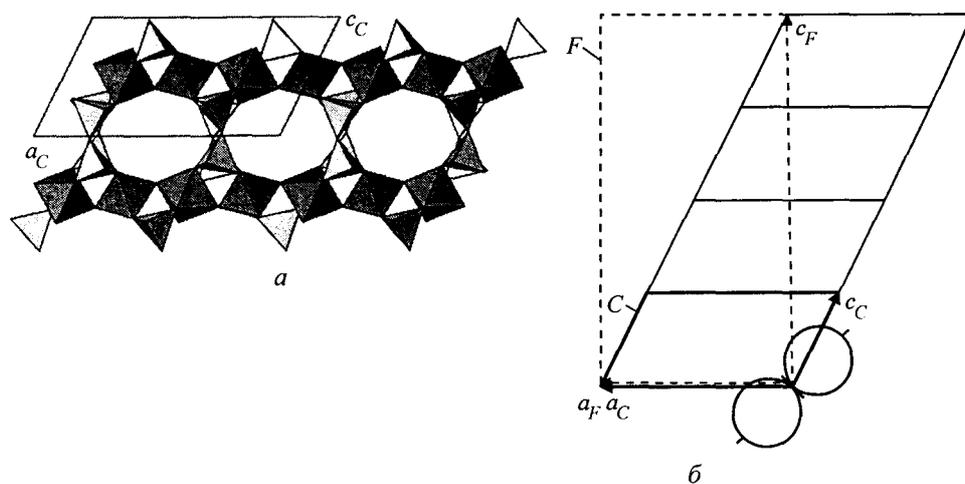


Рис. 2. Проекция титаносиликатного каркаса минералов группы лабунцовита на плоскость (010) (а) и ориентация фигуры КТР относительно кристаллографических осей C -ячейки и псевдоромбической F — сверхъячейки (показана пунктирной линией) (б).

Fig. 2. Projection of titanosilicate framework in the structure of labuntsovite-group minerals onto (010) (a) and orientation of figure of thermal coefficients relatively to the axes of monoclinic C cell and pseudoorthorhombic F supercell (b).

значений КТР ориентирована таким образом, что направление наибольшего теплового расширения параллельно длинной диагонали моноклинной ячейки, а направление наименьшего теплового расширения — ее короткой диагонали. Подобный случай деформации ячейки при нагревании был неоднократно описан (Филатов, 1990; Кржижановская и др., 2002; Сеннова, 2004). Как показал С. К. Филатов (1982, 1990), такой характер теплового расширения может быть объяснен с точки зрения присутствия в структуре сдвиговых деформаций. При этом наблюдается уменьшение тупого (и увеличение острого) угла β при постоянных a и c , увеличение короткой и уменьшение длинной диагоналей. Казалось бы, в случае леммлейнита-Ва картина выглядит с точностью наоборот: угол β растет, длинная диагональ увеличивается, а короткая сокращается. Вместе с тем кажущееся противоречие снимается, если вспомнить, что структура минералов группы лабунцовита обладает псевдоромбической F -центрированной сверхъячейкой (Головастикова, 1973), переход к которой от моноклинной C -ячейки осуществляется при помощи следующих преобразований: $a_F = a_C$, $b_F = b_C$, $c_F = a_C + 4c_C$ (рис. 2, б). У леммлейнита-Ва параметры псевдоромбической ячейки при комнатной температуре составляют $a_F = 14.183$, $b_F = 13.744$, $c_F = 27.719$ Å, $\beta_F = 89.45^\circ$, а при температуре 250 °C они равны $a_F = 14.226$, $b_F = 13.774$, $c_F = 27.762$ Å, $\beta_F = 89.68^\circ$. Таким образом, при повышении температуры угол β_F стремится к 90° , несмотря на то что угол β_C увеличивается. Таким образом, можно говорить о ромбическом искажении структуры леммлейнита-Ва при нагревании, что полностью согласуется с замечанием С. К. Филатова (1990) о повышении симметрии кристаллов при нагревании.

Таким образом, общая картина термических деформаций структуры леммлейнита-Ва соответствует общим представлениям о деформациях моноклинных кристаллов (Филатов, 1990). Подобная картина теплового расширения была обнаружена нами и для лабунцовита-Mg. Для более детального выяснения механизма деформаций структуры необходимо проведение монокристалльных исследований структуры минералов группы лабунцовита при повышенных температурах.

Список литературы

- Головастиков Н. И. Кристаллическая структура щелочного титаносиликата — лабунцовита // Кристаллография. 1973. Т. 18. № 5. С. 950—955.
- Кржижановская М. Г., Сеннова Н. А., Бубнова Р. С., Филатов С. К. Термические преобразования минералов ряда бура—тинкалкони́т—кернит // ЗВМО. 1999. № 1. С. 115—122.
- Расцветова Р. К., Чуканов Н. В., Пеков И. В. Кристаллическая структура нового минерала — аналога лабунцовита с высокой упорядоченностью калия и бария // Докл. РАН. 1997. Т. 357. № 1. С. 64—67.
- Сеннова Н. А. Высокотемпературная кристаллохимия боратов лития и натрия. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. СПб., 2004.
- Филатов С. К. Отрицательное тепловое расширение кристаллов (статистика и причины) // ЗВМО. 1982. № 6. С. 674—681.
- Филатов С. К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990. 288 с.
- Чуканов Н. В., Пеков И. В., Расцветова Р. К. и др. Леммлейнит-Ва $\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ba}_{1+x}\text{Ti}_4[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — новый минерал группы лабунцовита // ЗВМО. 2001. № 3. С. 36—43.
- Чуканов Н. В., Пеков И. В., Задов А. Е. и др. Минералы группы лабунцовита. М.: Наука, 2003. 323 с.
- Яковенчук В. Н., Иванюк Г. Ю., Пахомовский Я. А., Меньшиков Ю. П. Минералы Хибинского массива. М.: Земля. 1999. 326 с.
- Arnbruster T., Krivovichev S. V., Weber T. e. a. Origin of diffuse superstructure reflections in labuntsovite-group minerals // Amer. Miner. 2004. В печати.
- Kuznicki S. M., Bell V. A., Nair S. e. a. A titanosilicate molecular sieve with adjustable pores for size-selective adsorption of molecules // Nature. 2001. Vol. 412. P. 720—724.

Поступила в редакцию
16 июня 2004 г.

УДК 549

ЗРМО, № 3, 2005 г.
Zapiski RMO, N 3, 2005

© М. С. БАБУШКИНА,* д. чл. Л. П. НИКИТИНА,* д. чл. Н. О. ОВЧИННИКОВ,*
О. Г. ЧЕРНОВА,** А. К. ЯКОВЛЕВА,*** д. чл. Ю. Н. ЯКОВЛЕВ***

ДАЛЬНЕЕ И БЛИЖНЕЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ КАТИОНОВ В СТРУКТУРАХ КАЛЬЦИЕВЫХ АМФИБОЛОВ (МЁССБАУЭРОВСКАЯ И ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ)

M. S. BABUSHKINA, L. P. NIKITINA, N. O. OVCHINNIKOV, O. G. CHERNOVA, A. K. YAKOVLEVA,
Yu. N. YAKOVLEV. LONG- AND SHORT-RANGE ORDERING OF CATIONS
IN STRUCTURES OF CALCIC AMPHIBOLES (MÖSSBAUER AND INFRARED SPECTROSCOPY)

* Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2;
e-mail: LPN@LN10839.spb.edu

** Санкт-Петербургский университет, геологический факультет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

*** Научно-производственный центр «Кольская сверхглубина»,
184415, Заполярный Мурманской обл., ул. Юбилейная, 17

Chemical composition of studied actinolites and hornblendes makes (wt %): FeO 4.31—14.43, Fe₂O₃ 0.31—3.84; MgO 8.82—21.71, Al₂O₃ 0.56—12.23, CaO 10.58—12.29; Na₂O 0.25—1.88, K₂O 0.04—1.14. As a result of investigation of amphibole structure (X-ray, Mössbauer and infrared methods) long- and short range ordering of cations was established in M1, M2, M3 sites. It is experimentally proved that when dealing with IR spectra of calcic amphibole it is necessary to introduce coefficients for normalizing integral intensity of N, I and V groups of absorption bands of OH ion stretching vibration, coordinated with triple groups of divalent cations, di- and trivalent cations, cations and vacancies, respectively ($h_N : h_I : h_V = 1 : 0.56 : 0.10$). The long range ordering is seen in preferential Fe²⁺ occupancy of M3 site [the ordering schemes are: Fe(M3) > Fe(M2) ≥ Fe(M1), Fe(M3) > Fe(M1) > Fe(M2)], trivalent cations prefer (2M1 + M3) sites, Mg, Mn and Ni (but not Fe²⁺) occupy M4 sites, free from Ca and Na cations. Amphiboles show the slight degree of short range ordering. In most of samples the cation distribution is close to statistical one. In some samples high R³⁺ content and entering of Fe³⁺ in M2 site result in clustering. The increase of clustering degree with R³⁺ growth explains the restricted solubility of trivalent cations in calcic amphibole structures. Long range ordering (increasing of $x_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{M3}}$) and clustering are accompanied with greater cell deformation: extending along c axis and increasing of β° respectively.