

Механизм дегидратации мурманита, $\text{Na}_4\text{Ti}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Сидельникова О.Ф.¹, Пахомовский Я.А.^{1,2}, Паниковровский Т.Л.³, Базай А.В.^{1,2}, Бочаров В.Н., Яковенчук В.Н.^{1,2}, Михайлова Ю.А.¹, Кривовичев С.В.²

¹ Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, yakovenchuk@geoksc.apatity.ru, pakhom@mail.ru, ulya_korchak@mail.ru

² Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, s.krivovichev@ksc.ru

³ Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, taras.panikorovskii@ksc.ru

⁴ Санкт-Петербургский государственный университет, Ресурсный центр «Геомодель», Санкт-Петербург, bocharov@molsp.phys.spbu.ru

Аннотация. Описан характер фазового необратимого (при нормальных условиях) перехода из мурманита $\text{Na}_4\text{Ti}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в фазу $\text{Na}_4\text{Ti}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_4$ при 150 °С. Структура исходного была уточнена в пространственной группе *P-1* с *R*-фактором 0.077 для 1660 независимых рефлексов $a = 5.3822(6)$, $b = 7.0538(8)$, $c = 11.6477(15)$ Å, $\alpha = 86.385(9)^\circ$, $\beta = 81.967(10)^\circ$, $\gamma = 89.970(9)^\circ$, $V = 436.98(9)$ Å³. Структура дегидратированной фазы уточнена в пространственной группе *P-1* с *R*-фактором 0.096 для 1643 независимых рефлексов $a = 5.3089(9)$, $b = 7.0373(13)$, $c = 9.822(4)$ Å, $\alpha = 81.74(2)^\circ$, $\beta = 80.60(2)^\circ$, $\gamma = 89.862(14)^\circ$, $V = 358.18(17)$ Å³. Выход структурной воды вызывает изменение координации титана в *H*-слое с октаэдрической на пятивершинную. Изменение в КР-спектрах мурманита подтверждают наличие фазового перехода при температуре около 125 °С.

Ключевые слова: мурманит, титаносиликат, кристаллическая структура, фазовый переход.

Mechanism of murmanite dehydration, $\text{Na}_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Sidelnikova O.F.¹, Pakhomovsky Ya.A.^{1,2}, Panikorovskii T.L.³, Bazai A.V.^{1,2}, Bocharov V.N.⁴, Yakovenchuk V.N.^{1,2}, Mikhailova Yu.A.¹, Krivovichev S.V.²

¹ Geological Institute FRC KSC RAS, Apatity, yakovenchuk@geoksc.apatity.ru

² Laboratory of geo-inspired technologies and environmental safety of Arctic region FRC KSC RAS, Apatity, taras.panikorovskii@ksc.ru

³ Nanomaterials Research Center FRC KSC RAS, Apatity, taras.panikorovskii@ksc.ru

⁴ St. Petersburg State University, Resource Center "Geomodel", St. Petersburg, bocharov@molsp.phys.spbu.ru

Abstract. The character of the phase of irreversible (under normal conditions) transition from murmanite $\text{Na}_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ to the $\text{Na}_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ phase at 150 °С is described. The initial structure was refined in the *P-1* space group with *R*₁ factor of 0.077 for 1660 independent reflections $a = 5.3822(6)$, $b = 7.0538(8)$, $c = 11.6477(15)$ Å, $\alpha = 86.385(9)^\circ$, $\beta = 81.967(10)^\circ$, $\gamma = 89.970(9)^\circ$, $V = 436.98(9)$ Å³. The structure of the dehydrated phase was refined in the *P-1* space group with *R*₁ factor of 0.096 for 1643 independent reflections $a = 5.3089(9)$, $b = 7.0373(13)$, $c = 9.822(4)$ Å, $\alpha = 81.74(2)^\circ$, $\beta = 80.60(2)^\circ$, $\gamma = 89.862(14)^\circ$, $V = 358.18(17)$ Å³. The yield of structural water causes a change in the coordination of titanium in the *H*-layer from the octahedral to the five-vertex. The changes in the Raman spectra of murmanite confirms the phase transition at the temperature of ca. 125 °С.

Keywords: murmanite, titanosilicate, crystal structure, phase transition.

Введение

Мурманит широко распространен в Ловозерском массиве как в пегматитовых телах, так и в породах (Герасимовский 1936). Впервые он был найден Вильгельмом Рамзаем в 1890 году и записан как минерал №3. В отчетах экспедиции А.Е. Ферсмана в 1923 году этот минерал был упомянут как «виолифиллит», а после детального описания Н.Н. Гутковой ему было дано название по местности – мурманит (Гуткова 1930). Отмечено, что при нагревании мурманита наблюдаются три эндотермических пика при 165, 315 и 730 °С, первый из которых соответствует выходу молекулярной воды из структуры минерала (Власов и др. 1956). Исследования типоморфных свойств породообразующих минералов могут быть ключом для понимания геологической эволюции Ловозерского массива.

Изученный образец мурманита (шайба В-5а) был обнаружен в одном из содалито-микроклиновых прожилков в рассланцованных луювритах горы Куамдеспакх Ловозерского массива. Мурманит здесь образует прямоугольные кристаллы (до 10 см в длину), расположенные как в зальбандах прожилков, так и во вмещающих луювритах. В ассоциации с мурманитом, кроме содалита и микроклина присутствуют сферолиты длиннопризматических кристаллов эгирина и крупные (до 1 см в поперечнике) кристаллы эвдиалита.

Эксперимент

Химический состав (табл. 1) был изучен на волнодисперсионном электроннозондовом микроанализаторе Cameca MS-46 (ГИ КНЦ РАН; напряжение и сила тока 20 кВ и 20-30 нА, диаметр зонда 20 мкм).

Спектр комбинационного рассеяния (КР) был получен с помощью спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR 800 (ресурсный центр «Геомодель» СПбГУ) с поверхности кристалла Ti-Nb упорядоченного ферсманита (при комнатной температуре и длине волны 514 нм).

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре Agilent Technologies Xcalibur EOS (ресурсный центр «РДМИ» СПбГУ), оснащенного плоским CCD детектором, при комнатной температуре с использованием монокроматического MoK α излучения ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). Параметры элементарной ячейки уточнялись методом наименьших квадратов. Поправка на поглощение определена эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме калибрования SCALE ABSPACK, в программном комплексе CrysAlisPro (Agilent Technologies, 2014). Уточнение структуры проводилось с помощью программы SHELX (Sheldrick, 2015).

Результаты

Таблица 1. Химический состав изученного мурманита.
 Table 1. Chemical composition of the studied murmanite.

Химический состав, (мас. %)		Коэффициент в формуле (на 4 атома Si+Al)	
Оксид		Элемент	
SiO ₂	32.95	Si	1.94
TiO ₂	32.50	Ti	1.44
Al ₂ O ₃	0.06	Al	0.01
FeO	1.64	Fe ²⁺	0.08
MnO	1.94	Mn ²⁺	0.10
CaO	3.33	Ca	0.21
Na ₂ O	13.14	Na	1.50
K ₂ O	0.11	K	0.01
Ta ₂ O ₅	0.21	Ta	0.00
MgO	0.50	Mg	0.04
SrO	0.49	Sr	0.02
Nb ₂ O ₅	4.06	Nb	0.11
P ₂ O ₅	1.09	P	0.05
Total	92.02		

Исходя из данных химического состава, эмпирическая формула минерала (Si+Al+P = 2) может быть записана как (Na_{1.50}Ca_{0.21}Sr_{0.02}K_{0.01})_{Σ1.74}(Ti_{1.44}Nb_{0.11}Mn_{0.10}Fe²⁺_{0.08}Mg_{0.04})_{Σ1.77}[(Si_{1.94}P_{0.05}Al_{0.01})_{Σ2}O₇]OH_{1.24}O_{0.76} · 2H₂O.

Спектр комбинационного рассеяния изученного мурманита (рис. 1) в области колебаний Si-O и Si-O-Si связей при увеличении температуры остается практически неизменным, лишь незначительно меняется положение и интенсивность полос в области симметричных и ассиметричных колебаний Si-O связей.

Наиболее сильные изменения в КР-спектре мурманита наблюдались в области колебаний O-H связей (рис. 2). Так при температуре 25 °С в спектре присутствует широкая интенсивная полоса при

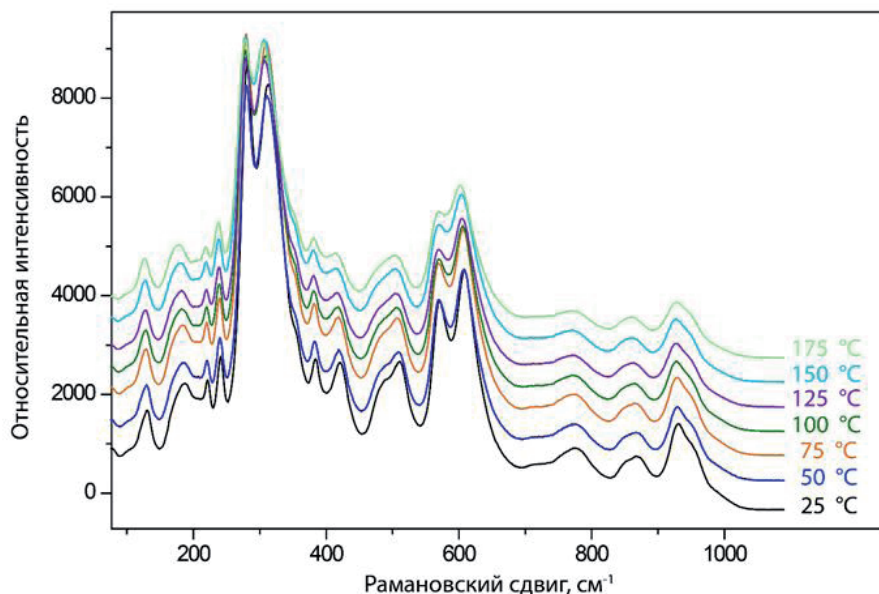


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния образца мурманита В-5а в диапазоне температур 25-175 °С.

Fig. 1. Raman spectrum of B-5a murmanite sample in the temperature range of 25-175 °C.

3465 cm^{-1} , отвечающая колебаниям О–Н связи в молекуле H_2O , а также менее интенсивная полоса при 3572 cm^{-1} , соответствующая аналогичным колебаниям в ОН-группе. Первая полоса практически полностью исчезает при температуре 125 °С, вторая в интервале 150-175 °С. Исчезновение полос соответствуют выходу молекулярной воды и (возможно) удалению протонов в ОН-группах.

Структура минерала впервые была решена А.Д. Халиловым с соавторами (1965) в пространственной группе $P1$. $a = 5.50$, $b = 7.00$, $c = 11.94$ Å, $\alpha = 96^\circ 00'$, $\beta = 100^\circ 26'$, $\gamma = 88^\circ 55'$, формула минерала была определена как $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Ti}_2(\text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2](\text{H}_2\text{O})_4$. В более поздней работе этого автора об-

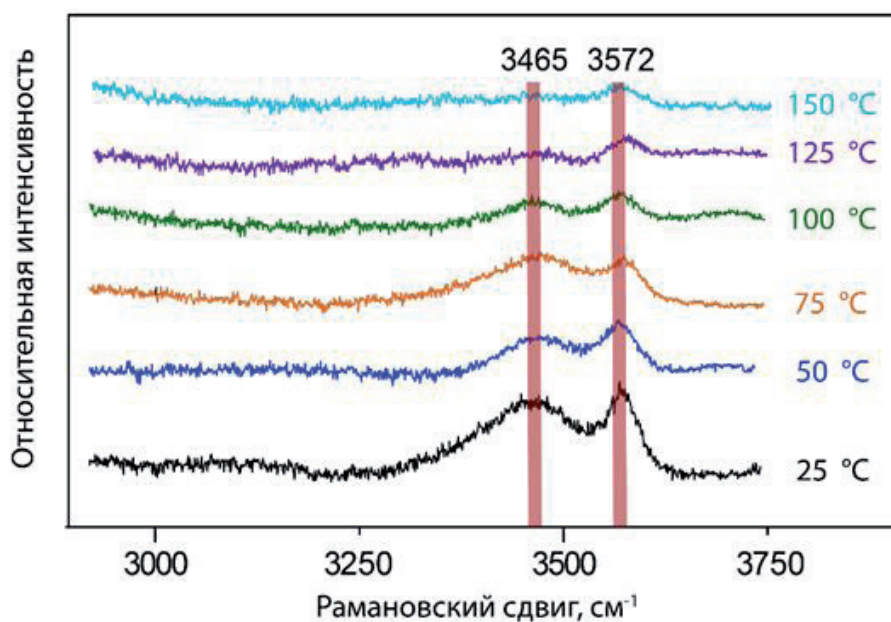


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния образца мурманита В-5а в регионе колебаний О–Н связи, диапазон температур 25-150 °С.

Fig. 2. Raman spectrum of B-5a murmanite sample in the region of O–H vibration bonds, the temperature range is 25-150 °C.

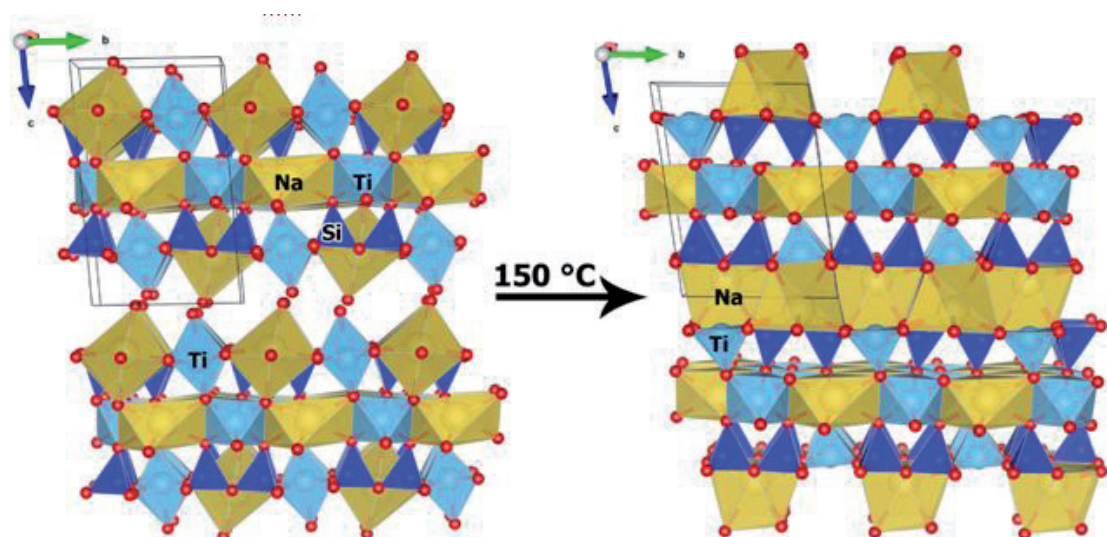


Рис. 3. Кристаллическая структура мурманита и его дегидратированной модификации.

Fig. 3. The crystal structure of murmanite and its dehydrated modification.

щая формула минерала была уточнена как $\text{Na}_4\text{Ti}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_4$, в которой отмечена переоценённая роль марганца ранее (Халилов 1989). Позднее структура мурманита повторно уточнена Ф. Камара с соавторами (Camara et al. 2008) в пространственной группе *P*-1 и подтверждена формула минерала, предложенная в работе Халилова (1989).

Уточнение структуры мурманита при комнатной температуре (рис. 2) показало соответствие структурной модели, предложенной Ф. Камарой с соавторами. Уточнение проводилось в пространственной группе *P*-1 с *R*-фактором 0.077 для 1660 независимых рефлексов $a = 5.3822(6)$, $b = 7.0538(8)$, $c = 11.6477(15)$ Å, $\alpha = 86.385(9)^\circ$, $\beta = 81.967(10)^\circ$, $\gamma = 89.970(9)^\circ$, $V = 436.98(9)$ Å³. Формулу по данным структурного уточнения можно записать как $\text{Na}_4(\text{Ti}_{3.60}\text{Nb}_{0.40})_{\Sigma 4}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Структура дегидратированной фазы уточнена в пространственной группе *P*-1 с *R*-фактором 0.096 для 1643 независимых рефлексов $a = 5.3089(9)$, $b = 7.0373(13)$, $c = 9.822(4)$ Å, $\alpha = 81.74(2)^\circ$, $\beta = 80.60(2)^\circ$, $\gamma = 89.862(14)^\circ$, $V = 358.18(17)$ Å³. Выход структурной воды вызывает изменение координации титана в *H*-слое с октаэдрической на пятивершинную. Сочленение *HOH*-пакетов происходит одновременно с миграцией катионов натрия в межпакетное пространство без потери кристаллическости материала.

Исследования проводились в рамках научной темы ФИЦ КНЦ РАН 0226-2019-0011 (исследование химического состава и спектроскопических характеристик) и при финансовой поддержке РФФИ 18-29-12039 (рентгеноструктурные исследования).

Литература

1. Гуткова Н.Н. Новый титаносиликат – мурманит из Ловозерских тундр // Докл. АН СССР. Сер. А. 1930. С. 731–736.
2. Герасимовский В.И. Мурманит Ловозерских тундр // Редкие металлы. 1936. № 4. С. 37–39.
3. Власов К.А., Кузьменко М.В., Еськова Е.М. Ловозерский щелочной массив. ИМГРЭ АН СССР. М. Изд-во: АН СССР. 1959. 618 с.
4. Халилов А.Д. Уточнение кристаллической структуры мурманита и новые данные о его кристаллохимических особенностях // Минер. журн. 1989. № 11, 5. С. 19–27.
5. Camara F, Sokolova E, Hawthorne F C, Abdu Y (2008) From structure topology to chemical composition. IX. Titanium silicates: revision of the crystal chemistry of lomonosovite and murmanite, Group-IV minerals, Mineralogical Magazine. V. 72. P. 1207–1228.
6. Agilent Technologies (2014) CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, Oxfordshire, UK.
7. Sheldrick, G.M. (2015). SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Cryst. A 71. P. 3–8.