

Механизм упорядочения Ti-Nb в ферсманите, $\text{Ca}_4(\text{Na,Ca})_4(\text{Ti,Nb})_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8\text{F}_3$

Яковенчук В.Н.^{1,2}, Паниковровский Т.Л.³, Коноплёва Н.Г.², Пахомовский Я.А.^{1,2}, Шиловских В.В.⁴,
Бочаров С.Н.⁵, Кривовичев С.В.²

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

² Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, n.konopleva@ksc.ru

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

⁴ Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Миасс

⁵ Санкт-Петербургский государственный университет, Ресурсный центр «Геомодель», Санкт-Петербург

Аннотация. Описан характер упорядочения атомов Ti и Nb в ферсманите из пегматитовой жилы г. Кукисвумчорр, Хибинский щелочной массив, Россия. Структура упорядоченной Ti-Nb разновидности ферсманита была решена в пространственной группе $C2$ с R -фактором 0.076 для 1934 независимых рефлексов $a = 10.2105(9)$, $b = 10.2065(11)$, $c = 20.380(2)$ Å, $\beta = 97.23(1)^\circ$, $V = 2107.0(4)$ Å³. В отличие от голотипного ферсманита (пр. гр. $C2/c$) для исследованного образца наблюдалось 122 рефлекса, нарушающих правила погасаний для плоскости скользящего отражения c , перпендикулярной направлению [100]. Уточнение в более низкой группе показало наличие в структуре исследуемого ферсманита двух октаэдрических позиций, преимущественно заселённых титаном, и двух позиций, преимущественно заселённых ниобием.

Ключевые слова: ферсманит, титаносиликат, кристаллическая структура.

The mechanism of ordering Ti-Nb in fersmanite, $\text{Ca}_4(\text{Na,Ca})_4(\text{Ti,Nb})_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8\text{F}_3$

Yakovenchuk V.N.^{1,2}, Panikorovskii T.L.³, Konopleva N.G.², Pakhomovsky Ya.A.^{1,2}, Shilovskikh V.V.⁴,
Bocharov S.N.⁵, Krivovichev S.V.²

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

² Nanomaterials Research Center FRC KSC RAS, Apatity, n.konopleva@ksc.ru

³ Laboratory of geo-inspired technologies and environmental safety of Arctic region FRC KSC RAS, Apatity,
taras.panikorovskii@ksc.ru

⁴ South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology, Urals Branch of Russian Academy
of Science, Miass, Russia

⁵ St. Petersburg State University, Resource Center «Geomodel», St. Petersburg

Abstract. The nature of the ordering of Ti and Nb atoms in fersmanite from a pegmatite vein in the Kukisvumchorr, Khibiny alkaline massif, Russia, is described. The structure of ordered Ti-Nb variety of fersmanite was solved in the $C2$ space group with an R_1 -factor of 0.076 for 1934 independent reflections $a = 10.2105(9)$, $b = 10.2065(11)$, $c = 20.380(2)$ Å, $\beta = 97.23(1)^\circ$, $V = 2107.0(4)$ Å³. In contrast to holotype fersmanite with space group $C2/c$, 122 reflections were observed for the studied sample, which violate the extinction rules for the c glide-plane perpendicular to the [100] direction. The refinement in the lower group demonstrate the presence of two octahedral positions, mainly populated by titanium and two positions, mainly populated by niobium, in the structure of the studied fersmanite.

Keywords: fersmanite, titanosilicate, cation-ordering.

Введение

Минералы, структурно относящиеся к пироклору, представляют значительный интерес со стороны химиков и радиохимиков с целью создания матриц Синрок-типа. Соединения со структурой пироклора изучали в качестве матриц для изоляции избыточного оружейного плутония (Волков и др. 2004, Ewing 2005, Ewing et. al., 2004, Strachan et. al., 2005). В этом контексте также интересны соединения, структурно близкие к пироклору, но содержащие в своей структу-

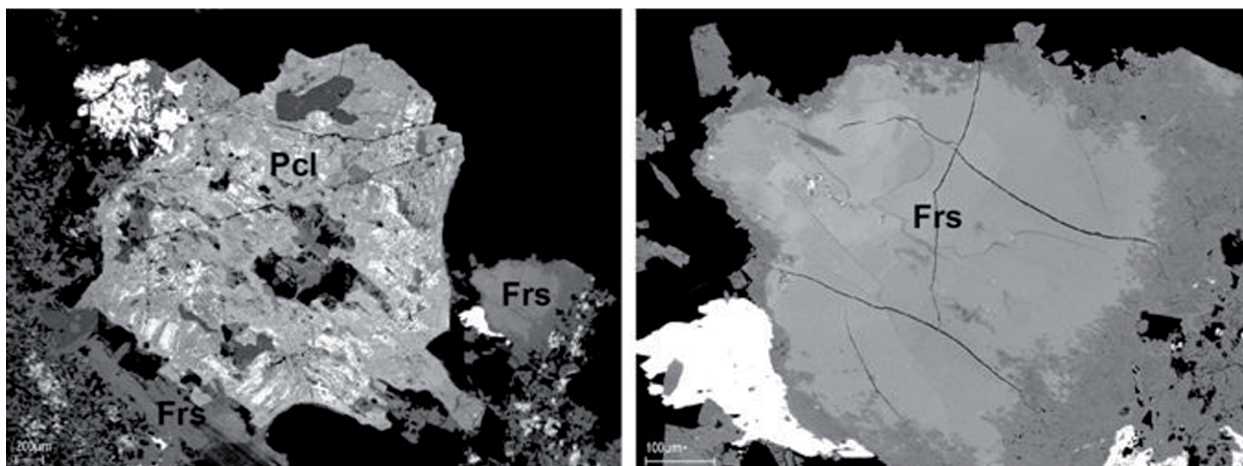


Рис. 1. Морфология Ti-Nb упорядоченной разновидности ферсманита.
Pcl – фторкальциопироклор, Frs – ферсманит.

Fig. 1. The morphology of Ti-Nb ordered variety of fersmanite.
Pcl – fluorcalciopyrochlore, Frs – fersmanite.

ре также силикатные группы. Ярким примером такого типа соединений является ферсманит, $\text{Ca}_4(\text{Na},\text{Ca})_4(\text{Ti},\text{Nb})_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8\text{F}_3$, открытый Александром Николаевичем Лабунцовым (Лабунцов, 1925) в районе реки Вуоннемйок.

Ti-Nb упорядоченная модификация ферсманита была обнаружена в содалито-эгирино-микроклиновом прожилке в ийолит-уртитях г. Кукисвумчорр. Тонкий (3-4 см) прожилок имеет несколько раздувов мощностью до 20 см, имеющих зональное строение. Зальбанды (до 2 см) сложены чёрным тонкопризматическим эгирином. Осевая зона (до 20 см) образована агрегатом кристаллов микроклина (до 5 см), интерстиции в котором заполнены нефелином, содалитом, и натролитом с включениями ринкита, флюорита, пектолита, лоренценита и ферсманита. Стенки пустот растворения кристаллов ферсманита инкрустированы кристаллами вуориярвита (до 1 мм в длину). В пустотах осевой зоны прожилка на кристаллы микроклина нарастают кристаллы натролита, эгирина, катаплеита, пектолита, фторапофиллита, кальцита, доннейита-(Y), стронцианита и яковенчукита-(Y). На микроклин, ферсманит, лоренценит и сфалерит нарастают кристаллики пироклора. Среди микроклина встречены выделения галенита, изменение которого приводит к образованию глэта, с заключёнными в нём мелкими шариками самородного свинца. По границам кристаллов микроклина встречаются тонкие чешуйки молибденита.

Выделения ферсманита достигают размера 1.5 см в поперечнике. Форма выделений неправильная, внутреннее строение – зональное (рис. 1).

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) и на энергодисперсионном анализаторе OXFORD, установленном на микроскопе Hitachi S-3400N (ресурсный центр «Геомодель» СПбГУ; сила тока 20–30 нА, напряжение 20 кВ, диаметр пучка 1-5 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), оснащённом плоским CCD детектором, при комнатной температуре, с использованием монохроматического $\text{MoK}\alpha$ 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

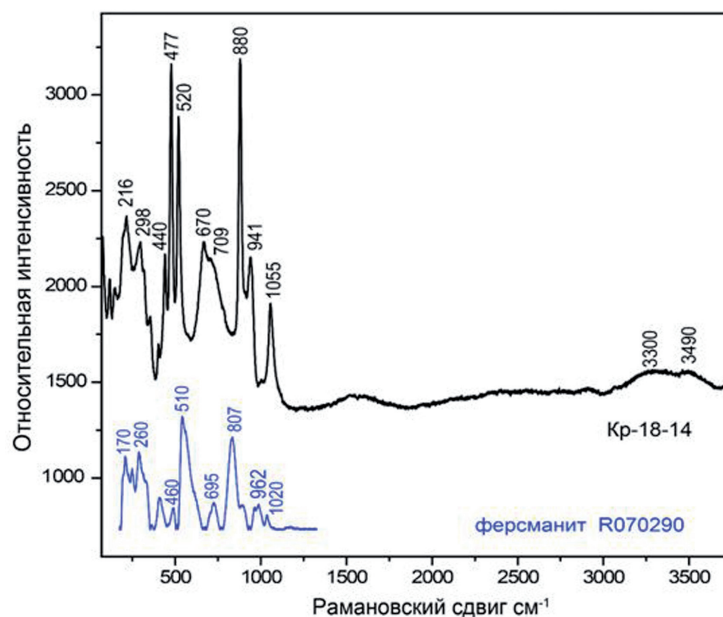


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния образца Кр-18-14 в сравнение с таковым для ферсманиита г. Эвеслогчорр (RRUFF ID: R070290).

Fig. 2. Raman spectrum of Kp-18-14 sample in compare with fersmanite from Mt. Eveslogchorr (RRUFF ID: R070290).

SCALE ABSPACK, в программном комплексе CrystallPro (Agilent Technologies, 2014). Уточнение структуры проводилось с помощью программы SHELX (Sheldrick, 2015).

Результаты

Исходя из данных химического состава, в изученном образце наблюдается существенный недостаток крупных катионов: суммы $\text{Na}+\text{Ca}+\text{K}+\text{U}+\text{REE} = 4.90$ и 4.24 , вместо 8.00 , по данным (Machin et al. 1977). Разница в суммах может быть связана с изоморфизмом по схеме $\text{Na}^+ + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \square + \text{OH}^-$ или недостаточным качеством анализов. Также следует отметить небольшой недостаток фтора, что вероятно связано с изоморфизмом по схеме $\text{OH}^- \leftrightarrow \text{F}^-$.

Спектр комбинационного рассеяния образца Ti-Nb упорядоченного ферсманиита Кр-18-14 приведён на рисунке 2 в сравнении с таковым для ферсманиита из жилы №1 (по Лабунцову), г. Эвеслогчорр, (RRUFF ID: R070290). Следует отметить значительное различие в числе наблюдаемых полос, что может соответствовать общему понижению симметрии, а также наличие полос при 3300 и 3490 см^{-1} , соответствующих колебаниям O–H связей.

Структура минерала впервые была решена Сафьяновым с соавторами (1984) в пространственной группе $B2/b$, $a = 10.212(6)$, $b = 20.450(20)$, $c = 10.198(9) \text{ \AA}$, $\beta = 97.22(5)^\circ$. Позднее его структура была уточнена Соколовой с соавторами (Sokolova et al., 2002) в пространственной группе $C2/c$.

При решении структуры изучаемого нами образца в пространственной группе $C2/c$ наблюдалось 122 интенсивных рефлекса, нарушающих правила погасаний для скользящей плоскости c , перпендикулярной направлению $[100]$. Уточнение структуры в пространственной группе $C2$ показало уменьшение R_1 фактора сходимости с 0.14 (для структурной модели в пр. гр. $C2/c$) до $R_1 = 0.076$ для 1934 независимых рефлексов с интенсивностью $F_o > 4\text{sig}(F_o)$.

Уточнение структуры показало наличие двух независимых позиций титана Ti1 и Ti2, полиэдрические объёмы их координационных многогранников составили 10.10 и 10.35 \AA соответственно (рис. 3). Также обнаружены две симметрично независимые смешанные позиции Nb1 и Nb2, уточнённые заселённости которых составили $(\text{Nb}_{0.60}\text{Ti}_{0.40})_{1.00}$ и $(\text{Nb}_{0.64}\text{Ti}_{0.35})_{1.00}$ соответственно. Также следует отметить относительное увеличение полиэдрических объёмов Nb-центрированных многогранников, которые составили 10.46 и 10.50 \AA соответственно.

Таблица 1. Химический состав изученной Ti-Nb упорядоченной разновидности ферсманиита.
 Table 1. Chemical composition of Ti-Nb ordered variety of fersmanite.

Химический состав, (мас. %)			Коэффициент в формуле (на 4 атома Si+Al)		
Оксид	Самеса MS-46	Hitachi S-3400N	Элемент	Самеса MS-46	Hitachi S-3400N
SiO ₂	24.85	27.22	Si	3.94	4.00
TiO ₂	15.45	18.59	Ti	1.84	2.06
Al ₂ O ₃	0.30	–	Al	0.06	
FeO	0.49	–	Fe ²⁺	0.07	
MnO	0.43	0.23	Mn ²⁺	0.06	0.03
CaO	18.40	12.10	Ca	3.13	1.91
Na ₂ O	4.99	5.78	Na	1.54	1.65
K ₂ O	0.46	2.42	K	0.09	0.45
F	1.90	2.45	F ⁻	0.95	1.14
SrO	1.08	1.89	Sr	0.10	0.16
Y ₂ O ₃		0.50	Y		0.04
Nb ₂ O ₅	17.40	27.85	Nb	1.25	1.85
La ₂ O ₃	0.08	–	La	0.01	
Ce ₂ O ₃	0.23	0.63	Ce	0.01	0.03
Ta ₂ O ₅	0.58	–	Ta	0.03	
UO ₂	0.61	–	U	0.02	
Сумма	87.25	99.66			

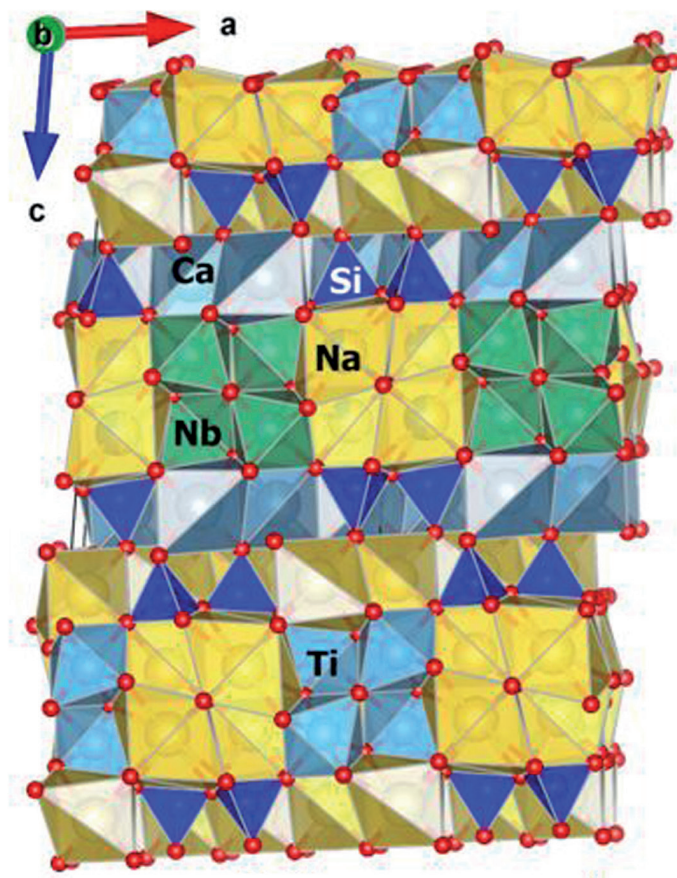


Рис. 3. Кристаллическая структура Ti-Nb упорядоченного ферсманиита.

Fig. 3. The crystal structure of Ti-Nb ordered fersmanite.

Неэквивалентное расположение октаэдров титана и ниобия (рис. 3) продуцирует исчезновение плоскости скользящего отражения c , перпендикулярной оси c .

Таким образом, нами изучена потенциально новая разновидность минерала группы ферсманиита, отличающаяся упорядоченным расположением титана и ниобия в кристаллической структуре.

Исследования проводились в рамках научных тем ФИЦ КНЦ РАН 0226-2019-0011 (спектроскопическое исследование ферсманиита), 0226-2019-0009 (изучение химического состава) и 0226-2019-0051 (отбор проб) при финансовой поддержке РФФИ 18-29-12039 (расшифровка структуры ферсманиита).

Литература

1. Волков Ю.Ф., Томилин С.В., Лукиных А.Н. и др. // Радиохимия. 2004. Т. 46. № 4. С. 322–328.
2. Лабунцов А.Н. Ферсманиит – новый минерал из Хибинских тундр // Доклады АН. Сер. А. 1929. № 12. С. 297–301.
3. Agilent Technologies (2014) CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, Oxfordshire, UK.
4. Ewing R.C. Earth and Planet. Sci. Lett. 2005. V. 229. P. 165–181.
5. Ewing R.C., Weber W.J., Lian J. // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 11. P. 5949–5971.
6. Machin, M.P. Fersmanite, $(\text{Ca},\text{Na})_4(\text{Ti},\text{Nb})_2\text{Si}_2\text{O}_{11}(\text{F},\text{OH})_2$: a restudy // Can. Mineral. 1977. No 15. P. 87-91.
7. Strachan D.M., Sheele R. D., Buck E.C., et al. // J. Nucl. Mater. 2005. V. 345. P. 109–135.
8. Saf'yanov, Yu.N., Bochkova, R.I., Ilyukhin, V.V. The crystal structure of fersmanite // Sov. Phys. Crystallogr. 1984. No 29. P. 31–33.
9. Sheldrick, G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Cryst. 2015. A 71. P. 3–8.
10. Sokolova E.V., Hawthorne F.C., Khomyakov A.P., The crystal chemistry of fersmanite, $\text{Ca}_4(\text{Na},\text{Ca})_4(\text{Ti},\text{Nb})_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8\text{F}_3$ // The Canadian Mineralogist. 2002. N. 40. P. 1421–1428.