## КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ Fe-ОБОГАЩЕННОГО СОГДИАНИТА

## Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Богданов А.И., Белозёрова О.Ю., Радомская Т.А.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия, kev604@mail.ru

Согдианит,  $Zr_2 \square KLi_3Si_{12}O_{30}$ , представляет собой силикат группы осумилита с кристаллической структурой миларитового типа (общая формула:  $^{V1}A_2^{IX}B_2^{XII}C^{XVIII}D^{IV}(T2)_3^{IV}(T1)_{12}O_{30}$ ). Полученный в [Geiger and Grodzicki, 2012] Мёссбауэровский спектр согдианита показал, что Fe<sup>3+</sup> находится в октаэдрической позиции A, а Fe<sup>2+</sup> отсутствует в согдианите. Исследования [Park et al., 2007] и [Röska et al., 2018] показали, что фазы согдианитового структурного типа можно рассматривать в свете перспективы их применения в виде высокотемпературных суперионных проводников.

Объект и методы исследования. В настоящем исследовании использовался образец согдианита, найденный на массиве Дара-й-Пиоз (Таджикистан).

Рентгеноструктурный анализ выбранного монокристалла был проведен на автоматическом дифрактометре Bruker AXS D8 VENTURE (Bruker AXS, Берлин, Германия) с использованием МоКа излучения при комнатной температуре. Химический состав определен с помощью электронно-зондового микроанализа (микроанализатор Jeol JXA-8200, JEOL Ltd, Токио, Япония). Данные высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции были получены на воздухе с помощью порошкового дифрактометра Bruker D8 ADVANCE (Bruker AXS, Берлин, Германия) (излучение СиКа), оснащенного нагревательной камерой НТК16. Дифрактограммы были сняты в диапазоне между 8° и 65°  $2\theta$  с размером шага  $2\theta - 0.02^{\circ}$  и скоростью 1 сек/шаг, температурным шагом скорости ступенчатого нагрева и охлаждения – 25 °С/мин, дискретными ступенями – 50 °C до 750 °C и 100 °C до 30 °С. Уточнение параметров элементарной ячейки выполнено с помощью программного пакета TOPAS 4.2 [Bruker, 2008]. Коэффициенты тензора теплового расширения и ориентация главных осей тензора теплового расширения относительно кристаллографических осей определялись с помощью программы TEV [Langreiter and Kahlenberg, 2015].

**Результаты исследования и их обсуждение**. Кристаллохимическая формула исследуемого образца:  $(Fe^{3+}_{0.74}Zr_{0.64}Ti_{0.46}Al_{0.15})(\Box_{1.02}Na_{0.98})K[Li_3Si_{12}O_{30}].$ 

Так же как и кристаллы, исследованные в [Сооper et al., 1999] (с формулой (( $Zr_{0.75}Fe^{3+}_{0.72}Ti_{0.38}Al_{0.13}$ ) ( $\Box_{1.15}Na_{0.85}$ )К[ $Li_3Si_{12.02}O_{30}$ ]) и в [Park et al., 2007] (( $Zr_{1.18}Fe^{3+}_{0.55}Ti_{0.24}Al_{0.03}$ )( $\Box_{1.64}Na_{0.36}$ ) $K_{0.85}$ [ $Li_{3}Si_{12.02}O_{30}$ ]), наш образец минерала представляет собой твердый раствор (преимущественно между сугилитом (Su) и согдианитом (So) с примесью беразанскита (Be) и алюмосугилита (Sa)). Поскольку в полученном составе четырехвалентных катионов в положении *A* больше, чем трехвалентных, а Na в положении *B* не преобладает над вакансией, согласно [Hawthorne, 2002] и [Hawthorne, 2023], исследуемый образец имеет конечный члена изоморфного ряда – «согдианит» с  $A_2 = M^{4+}_2; B_2 = \Box_2$ .

Исходные параметры элементарной ячейки изучаемого Fe-обогащенного согдианита, полученные при уточнении порошковых данных, следующие: a = 10.144(7) Å, c = 14.339(9) Å и V = 1277.9(8) Å<sup>3</sup> (при 30 °C), и близки к значениям, полученным с помощью монокристального рентгеноструктурного анализа. Кристаллическая структура согдианита показана на рис. 1 а.

В исследованном диапазоне температур (30–750 °C) не наблюдалось никаких свидетельств фазового перехода, и все дифракционные картины были успешно проиндицированы в пространственной группе Р6/тсс. Изменение объема элементарной ячейки в зависимости от Т показано на рис. 2 а, изменение параметров элементарной ячейки показано на рис. 2 б. Тепловое расширение согдианита является анизотропным (графическое представление теплового расширения согдианита показано на рис. 1 б, в). При T = 30-50 °C минерал демонстрирует положительное расширение во всех направлениях (рис. 1 б) (коэффициенты теплового расширения равны са=сb:сс (10<sup>-5</sup>) = 1.70:1.49 при 50 °C), тогда как сжатие в направлении перпендикулярно оси *с* происходит при  $T = 150 \degree C$  (рис. 1 б). Коэффициенты теплового расширения равны αа=αb:αс (10<sup>-6</sup>) = -3.69:7.69 при 150 °С. В диапазоне температур 250-400 °С согдианит вновь предпочтительно расширяется в плоскости (а-b) с увеличением объема элементарной ячейки (рис. 1 б, 2). Коэффициенты теплового расширения:  $\alpha a = \alpha b: \alpha c = 5.73 \times 10^{-6} : -8.54 \times 10^{-7}$ при 250 °С и 6.89×10<sup>-6</sup>:-2.76×10<sup>-7</sup> при 400 °С. Начиная с 450 °С минерал проявляет сильное отрицательное тепловое расширение в той же плоскости (рис. 1 в), которое уменьшается при достижении температуры 650 °С и вновь становится положительным при 750 °С



Рис. 1. Кристаллическая структура исследуемого образца согдианита в проекции вдоль оси *c* (а) и графическое изображение тензоров теплового расширения согдианита при указанных температурах: б) сечение e1–e2 (перпендикулярно оси *c*); в) трехмерный вид

(рис. 1 в). Коэффициенты теплового расширения равны  $\alpha a=\alpha b:\alpha c (10^{-5}) = -2.39:2.55$  при 600 °С и 6.57:2.92 при 750 °С.

Сравнивая полученные результаты с ранее опубликованными данными ([Park et al., 2007] и [Röska et al., 2018]) (рис. 2), отмечается, что важным отличием являются показатели температурных барьеров начала и окончания процессов теплового расширения и сжатия в разных направлениях кристаллической структуры. Термическое расширение структуры в работах [Park et al., 2007] и [Röska et al., 2018] при повышении температуры происходит нелинейно с положительными коэффициентами теплового расширения объема элементарной ячейки (рис. 2 а). Параметр элементарной ячейки *a* немного уменьшается в диапазоне температур от 27 до 150 °C, а затем увеличивается



Рис. 2. Нормированные объем (а) и параметры (б) элементарной ячейки согдианита в зависимости от температуры. Для сравнения приведены данные для согдианита состава ( $Zr_{0.75}Fe^{3+}_{0.72}Ti_{0.38}Al_{0.13}$ )( $\Box_{1.15}Na_{0.85}$ )К[ $Li_3Si_{12.02}O_{30}$ ]) из работы [Park et al., 2007] и синтетического аналога сугилита состава  $Fe_2Na_2K[Li_3Si_{12}O_{30}]$  из работы [Röska et al., 2018]: а)  $1 - V/V_{RT}$  (Å<sup>3</sup>) данная работа,  $2 - V/V_{RT}$  (Å<sup>3</sup>) [Park et al., 2007],  $3 - V/V_{RT}$  (Å<sup>3</sup>) [Röska et al., 2018];

б)  $1 - a/a_{RT}$  (Å) данная работа,  $2 - c/c_{RT}$  (Å) данная работа,  $3 - a/a_{RT}$  (Å) [Park et al., 2007],  $4 - c/c_{RT}$  (Å) [Park et al., 2007],  $5 - a/a_{RT}$  (Å) [Röska et al., 2018],  $6 - c/c_{RT}$  (Å) [Röska et al., 2018]

до 1000 и 850 °С, соответственно (рис. 2 б). В нашем эксперименте уменьшение значения *a* происходит при более высоких температурах – от 100 до 250 °С (рис. 2 б). В диапазоне 400–700 °С также отмечается сжатие, не проявляющееся в экспериментах [Park et al., 2007] и [Röska et al., 2018]. Плавное увеличение значения параметра *c* в нашем эксперименте происходит до температуры 350 °С, прекращаясь в диапазоне 350–450 °С, и дальнейший рост его происходит довольно резко, сопоставимо с трендом роста значений для *c* в работах [Park et al., 2007] и [Röska et al., 2018] (рис. 2 б).

Наблюдаемое термоупругое поведение порошкового образца Fe-обогащенного согдианита может быть объяснено протеканием в структуре предполагаемого в работах [Park et al., 2007] и [Röska et al., 2018] механизма диффузии ионов Li<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup>. По данным [Röska et al., 2018], образец синтетического сугилита уже при 670 °C показывает значение ионной проводимости  $\sigma_{DC} = 1.7 \times 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  в плоскости (*a*–*b*), а согдианит в эксперименте [Park et al., 2007] при 650 °C достигает проводимости  $\sigma_{DC} = 4.1 \times 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ .

В рамках повышенного интереса к минералогии группы миларита и роли легких литофильных элементов в минералах, важное значение имеют детальные исследования данной группы минералов для дальнейшего применения их в качестве перспективных материалов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-00183, https://rscf.ru/ project/22-27-00183/.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1. Bruker AXS Topas V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 2008.
- Cooper M.A., Hawthorne F.C., Grew E.S. The crystal chemistry of sogdianite, a milarite-group mineral // American Mineralogist. 1999. V. 84(5–6). P. 764–768.
- Geiger C.A., Grodzicki M. A <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopic study of sogdianite: an example of a symmetric electric field gradient around Fe<sup>3+</sup> // Physics and Chemistry of Minerals. 2012. V. 39. P. 73–78.
- Hawthorne F.C. On the definition of distinct species: a critique of current IMA-CNMNC procedures // Mineralogical Magazine. 2023. P. 1–11.
- Hawthorne F.C. The use of end-member chargearrangements in defining new mineral species and heterovalent substitutions in complex minerals // Canadian Mineralogist. 2002. V. 40(2). P. 699–710.
- Langreiter T., Kahlenberg V. TEV a program for the determination of the thermal expansion tensor from diffraction data // Crystals. 2015. V. 5. P. 143–153.
- Park S.H., Hoelzel M., Boysen H., Schmidbauer E. Lithium conductivity in an Li-bearing double-ring silicate mineral, sogdianite // Journal of Solid State Chemistry. 2007. V. 180(4). P. 1306–1317.
- Röska B., Akter I., Hoelzel M., Park S.-H. Na<sup>+</sup>/Li<sup>+</sup>ionic conductivity in Fe<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>K[Li<sub>3</sub>Si<sub>12</sub>O<sub>30</sub>] // Journal of Solid State Chemistry. 2018. V. 264. P. 98–107.