

УДК 546.02:549.672.1

**ВЛИЯНИЕ ВНЕКАРКАСНЫХ КАТИОНОВ НА ПОВЕДЕНИЕ
К-ЗАМЕЩЕННОГО ГОННАРДИТА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ****Ю.В. Серёткин^{1,2}, С.Н. Дементьев¹, А.И. Анчаров³**¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: yuvs@igm.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия³Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия

Статья поступила 20 октября 2014 г.

Методами порошковой дифрактометрии с использованием синхротронного излучения в ячейке с алмазными наковальнями *in situ* изучено поведение К-замещенного гоннардита $K_{2,18}Na_{0,04}Ca_{0,02}(H_2O)_{2,2}[Al_{2,26}Si_{2,74}O_{10}]$ при сжатии в проникающей (водосодержащей) среде. В отличие от исходного гоннардита, испытывающего переход в высоководный паранатролит при повышенной влажности, его К-замещенная форма не способна к сверхгидратации даже в области высокого давления. Во всем исследованном диапазоне (до 4,8 ГПа) образец испытывает сжатие. В интервале 3,5—4 ГПа наблюдается аномалия в сжимаемости К-гоннардита, интерпретированная как фазовый переход с понижением симметрии от тетрагональной до моноклинной. Проведено сравнение структурной эволюции при высоком давлении К-замещенных форм гоннардита и натролита; разница в поведении объясняется различиями строения внекаркасной водно-катионной подсистемы.

DOI: 10.15372/JSC20160712

Ключевые слова: цеолиты, К-гоннардит, К-натролит, высокое давление, сверхгидратация.

ВВЕДЕНИЕ

Цеолиты группы натролита обладают высокой гибкостью каркаса, что определяет их поведение при высоком давлении. Для твердых тел типично сжатие структуры при приложении к ним давления. В то же время натролит $Na_2(H_2O)_2[Al_2Si_3O_{10}]$ при сжатии в водосодержащей среде демонстрирует аномальное поведение: при достижении давления около 1 ГПа он скачком увеличивает свой объем на 5,4 % [1]. Этот эффект связан с внедрением в структуру натролита дополнительной порции воды [2], т.е. натролит испытывает избыточную гидратацию, так называемую сверхгидратацию. Аналогичное поведение, но уже при нормальном давлении, демонстрирует разупорядоченный аналог натролита — гоннардит: при погружении его в воду или даже при повышенной влажности он переходит в паранатролит — фазу с увеличенным содержанием воды и большим объемом [3].

Катионы K^+ в природных цеолитах группы натролита обычно присутствуют только в малых количествах, что обусловлено малой смесимостью форм (Na,Ca) и K [4]. Ионное замещение в упорядоченном по Si, Al натролите затруднено [5]; в то же время для разупорядоченных разновидностей получение К-замещенных форм осуществляется достаточно легко в водном растворе солей при комнатной температуре [6]. В структуре природного К-содержащего натролита

$\text{Na}_{1,98}\text{K}_{0,05}(\text{H}_2\text{O})_{1,9}[\text{Al}_{2,03}\text{Si}_{2,97}\text{O}_{10}]$ [7] катионы K^+ занимают самостоятельные позиции; в К-замещенной форме натролита эти позиции заселены полностью [8, 9]. Минерал группы натролита гоннардит $(\text{Na},\text{Ca})_{\leq 2}\text{K}_x(\text{H}_2\text{O})_n[\text{Al}_{2+y}\text{Si}_{3-y}\text{O}_{10}]$ характеризуется увеличенным зарядом каркаса, что компенсируется либо вхождением Ca^{2+} взамен Na^+ [10], либо присутствием в составе минерала дополнительных катионов калия [6]. При замещении Na,Ca-катионов на K^+ конфигурация внекаркасной подсистемы К-гоннардита приобретает существенные отличия от внекаркасной подсистемы К-натролита [11]. Эти структурные особенности, без сомнения, должны повлиять и на поведение соединения при высоком давлении.

В настоящей работе представлены результаты изучения поведения К-замещенного гоннардита при сжатии в водосодержащей среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения К-формы гоннардита был использован природный К-содержащий паранатролит (Хибины, Кольский п-ов) состава $\text{Na}_{2,01}\text{K}_{0,22}\text{Ca}_{0,02}[\text{Al}_{2,26}\text{Si}_{2,74}\text{O}_{10}] \cdot 3,1\text{H}_2\text{O}$. Замещение проводилось в 2*N* растворе KNO_3 при 80 °С в течение 7 суток; соотношение катионов в растворе и твердом теле было не ниже 100:1. Затем образец был отмыт в дистиллированной воде и высушен на воздухе. Химический состав определен рентгенофлуоресцентным методом, содержание H_2O — методом термогравиметрии (термоаналитический комплекс Mettler TA3000, термовесы TG-50, нагревание до 750 °С со скоростью 10 град./мин). Замещение практически полное, формульную единицу (ф.е.) можно представить как $\text{K}_{2,18}\text{Na}_{0,04}\text{Ca}_{0,02}(\text{H}_2\text{O})_{2,2}[\text{Al}_{2,26}\text{Si}_{2,74}\text{O}_{10}]$.

Истертый в течение 1 ч поликристаллический образец, смешанный с передающей давление жидкостью (смесь метанол:этанол:вода в соотношении 4:1:4), помещали в ячейку высокого давления с алмазными наковальнями (диаметр рабочей площадки наковален ≈ 1 мм; $2\theta_{\text{max}} = 25^\circ$). Рабочей камерой служило отверстие диаметром 0,35 мм в стальной гаскете толщиной 0,13 мм, зажимаемой между наковальнями. Давление в рабочей камере оценивали по сдвигу линии $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ [12] с помощью спектрометра PRL (BETSA). Дифракционный эксперимент проводили в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ) на станции "Дифрактометрия в жестком рентгеновском излучении", с $\lambda = 0,3685 \text{ \AA}$ [13]. Дифракцию от образца в ячейке высокого давления регистрировали двухкоординатным детектором Image plate MAR345 с разрешением 0,1 мм. Обработку полученных дебаеграмм проводили с помощью программы FIT2D [14]; профили обрабатывались программным пакетом GSAS [15] для уточнения параметров элементарной ячейки (э.я.). Параметры э.я. К-гоннардита от давления представлены в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения топологического типа NAT могут быть представлены кристаллохимической (позиционной) формулой $[\text{C}_2\text{R}_2\text{A}_2][\text{T}_5\text{O}_{10}]$ (рис. 1). Среднеразмерные катионы Na^+ и Ca^{2+} распо-

Параметры э.я. К-замещенного гоннардита при высоком давлении

<i>P</i> , ГПа	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	<i>P</i> , ГПа	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³
0,0001*	13,6541	6,5693	1224,74	3,45	13,573(4)	6,493(3)	1196,3(5)
0,30	13,6731(16)	6,5554(11)	1225,57(17)	3,91	13,505(3)	6,522(2)	1189,6(3)
0,82	13,683(2)	6,535(3)	1223,5(6)	4,02	13,4672(19)	6,5345(17)	1185,1(3)
1,50	13,6704(11)	6,5216(8)	1218,76(16)	4,80**	<i>a</i> = 18,762(8)	<i>c</i> = 6,4890(17)	2341,4(8)
2,20	13,6551(11)	6,5116(8)	1214,17(16)		<i>b</i> = 19,233(8)	$\beta = 90,72(3)$	
2,94	13,6281(15)	6,5047(12)	1208,1(2)				

* Значения при н.у. взяты из [10].

** Параметры удвоенной по объему псевдоромбической *F*-ячейки.

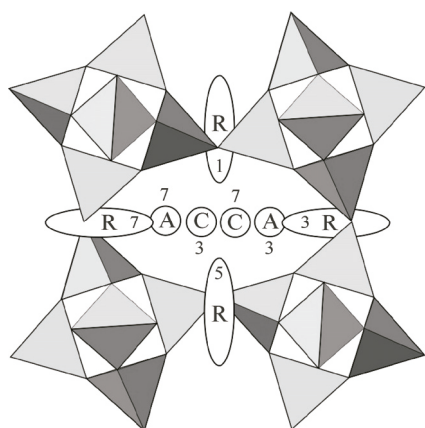


Рис. 1 (слева). Схема внекаркасной подсистемы в структурах топологического типа NAT на базе позиционной формулы $|C_2R_2A_2| [T_5O_{10}]$. Высоты позиций вдоль оси z даны в долях $c/8$

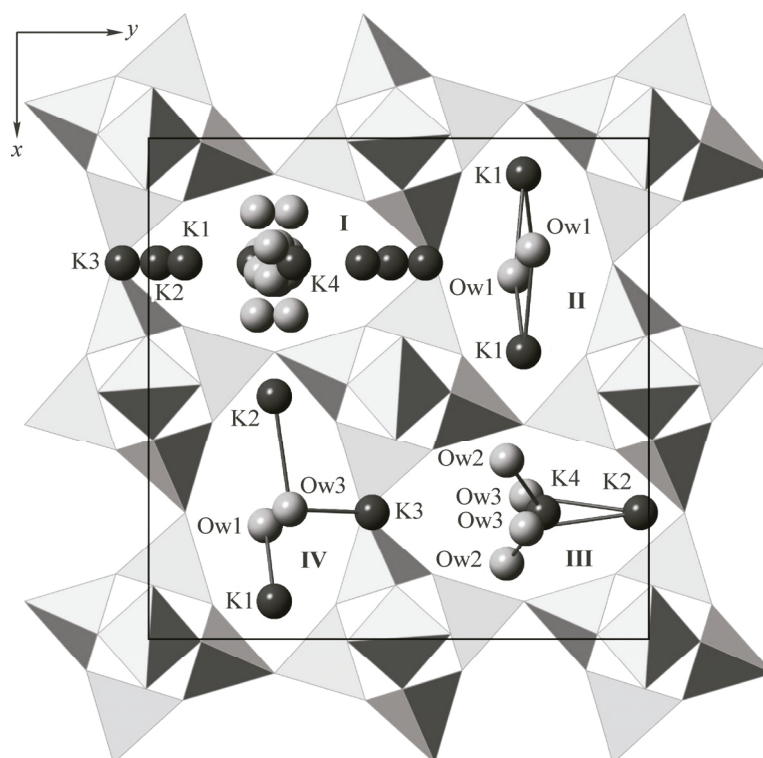


Рис. 2 (справа). Структура К-гоннардита в проекции вдоль оси c . В канале I показана статистическая картина, в каналах II—IV — выделенные локальные ВКА

ложены в позициях C вблизи центра (Centre) канала. Крупные катионы K^+ и молекулы H_2O размещены в позициях R в 8-членных кольцах (Rings) на стыке двух цепей $[T_5O_{10}]$. Дополнительные (Additional) позиции A могут быть заселены молекулами H_2O [2]. Молекулы H_2O в позициях R и A смещены на периферию 8-членных колец из-за специфики их координации атомами O каркаса. Катионы K^+ располагаются внутри колец в позициях, "размазанных" между водными позициями R и A . Таким образом, при размещении катионов и молекул H_2O в крайних положениях области R -позиций суммарная заселенность R -позиций может быть больше двух на ф.е. При этом общее количество катионов и молекул H_2O , занимающих позиции C , R и A , не может превышать шести [11].

Структура К-замещенного гоннардита $K_{2,18}Na_{0,04}Ca_{0,02}(H_2O)_{2,2}[Al_{2,26}Si_{2,74}O_{10}]$ при нормальных условиях [11] представлена на рис. 2 и 3. Катионы K^+ статистически размещены в четырех позициях на двойной оси вдоль x (и y). Суммарное количество катионов по структурным данным составляет 2,19 атома на ф.е. Позиции K1, K2 и K3 находятся вблизи 8-членного кольца на стыке соседних каналов и представляют собой одну расщепленную позицию R . K2 и K3 смещены от K1 внутрь 8-членного кольца. Суммарная заселенность позиций K1, K2 и K3 равна 0,97, что составляет 1,94 атомов на ф.е. "Избыточные" катионы размещены в позиции C (K4 на рис. 2).

Молекулы H_2O распределены по трем позициям в общем положении (см. рис. 2). С учетом их взаимного расположения и заселенности в координационное окружение K^+ входят от одной до двух молекул H_2O .

Анализ межатомных расстояний и заселенностей внекаркасных позиций позволяет выделить следующие возможные водно-катионные ассоциаты: цепи $\{K1Ow1\}$ и острова $\{K4(Ow2)_2\}$, $\{K2Ow3\}$, $\{K3\}$ (см. рис. 3). С учетом суммарного содержания катионов в структуре и заселенности K4 можно предложить кристаллоструктурную формулу для внекаркасной подсистемы (на минал $[(Al,Si)_5O_{10}]$): $\{K4(Ow2)_2\}_{0,30}\{K2Ow3\}_{0,90}\{K3\}_{0,30}\{K1Ow1\}_{0,72}$. В целом модель соответствует результатам уточнения.

Зависимости параметров и объема э.я. К-замещенного гоннардита от давления приведены на рис. 4. Незначительное увеличение объема наблюдается лишь на начальном этапе, что, ско-

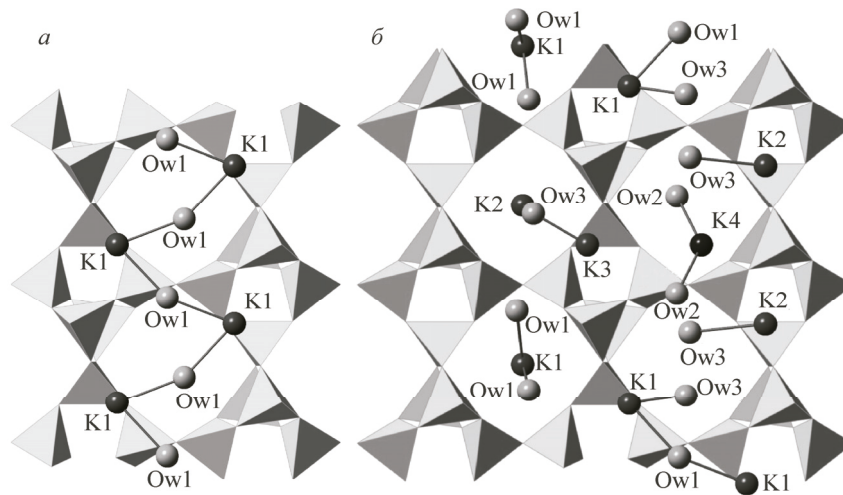


Рис. 3. Локальные ВКА в структуре К-гоннардита в проекции вдоль оси a . Регулярные цепи $\{K1Ow1\}$ показаны на (а); островные ВКА $\{K4(Ow2)_2\}$, $\{K2Ow3\}$ и $\{K3\}$ представлены на (б)

рее всего, связано с небольшим увеличением содержания H_2O при смачивании образца. Далее во всем изученном интервале давления (до 4,80 ГПа) образец испытывает сжатие, т.е. эффект сверхгидратации отсутствует. В интервале 3,5—4 ГПа наблюдается аномалия в сжимаемости

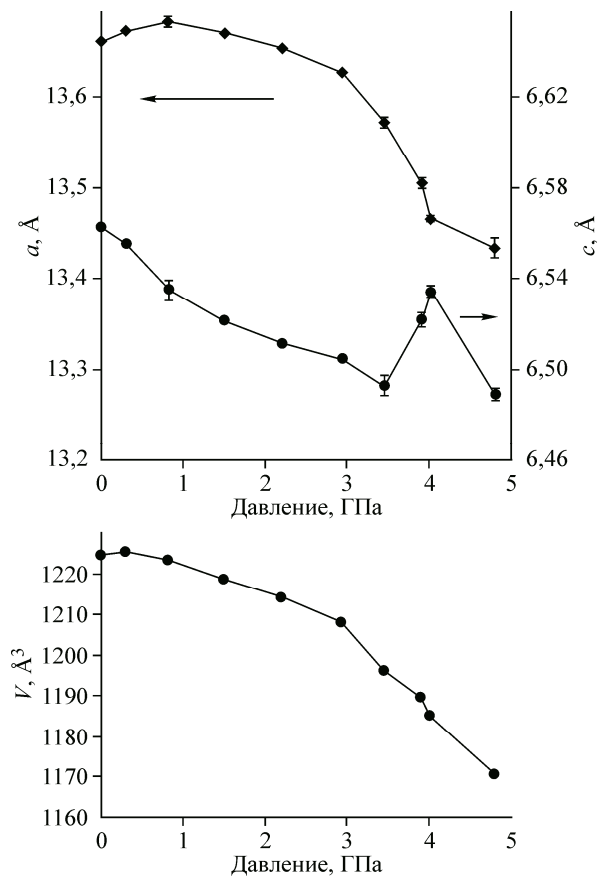


Рис. 4. Изменение параметров и объема э.я. К-замещенного гоннардита от давления. Выше 4 ГПа приведены значения $a^* = \sqrt{(a^2 + b^2)}/2$

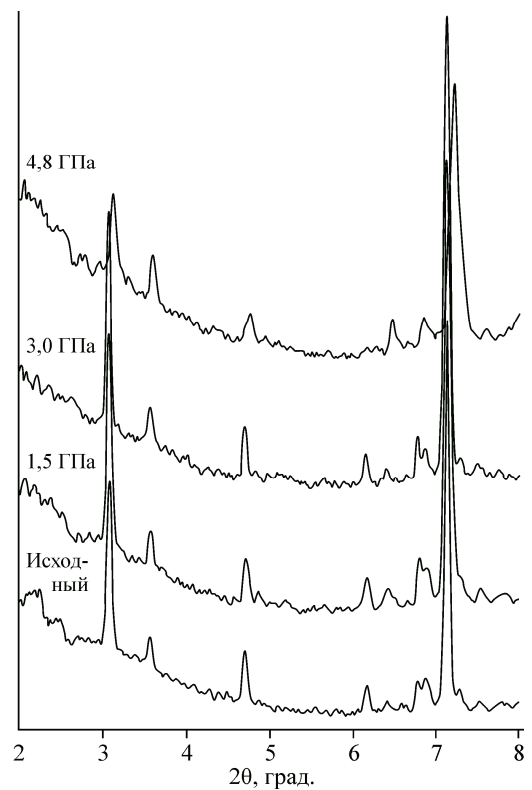
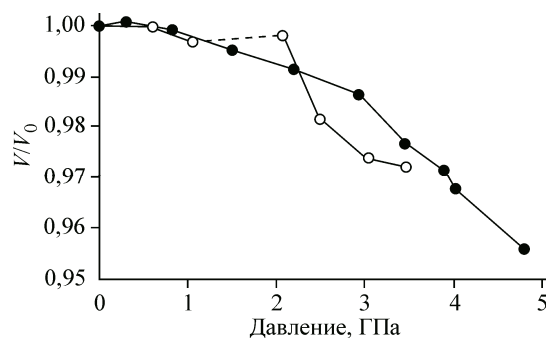


Рис. 5. Изменение дифракционного профиля К-гоннардита с давлением

Рис. 6. Относительные объемы К-гоннардита (●) и К-натролита (○) при высоком давлении



К-гоннардита. Апертура каналов вдоль оси c продолжает уменьшаться, причем сжимаемость структуры в плоскости xy даже увеличилась. В то же время параллельные оси c (T_5O_{10})-цепочки вытягиваются, увеличивая параметр c тетрагональной ячейки. Объем структуры при этом продолжает уменьшаться, т.е. эта аномалия связана с перестройкой структуры при постоянном составе либо без заметного его изменения. Выше 4 ГПа аномальное поведение прекращается, и образец демонстрирует изотропное сжатие. Очевидно, в области 3,5—4 ГПа К-гоннардит претерпевает фазовый переход предположительно II рода. Выше перехода дифракционные пики уширены, часть расщеплена (рис. 5). Такие эффекты возможны при переходе от тетрагональной метрики э.я. к ромбической или моноклинной [3]. Выбор был сделан в пользу удвоенной по объему псевдоромбической ячейки (см. таблицу), подобной э.я. исходного паранатролита. Предложенная модель с пространственной группой $F1d1$ удовлетворительно описывает изменения дифракционного спектра. Понижение симметрии до моноклинной не сопровождается существенной перестройкой внекаркасной подсистемы, изменения в ней сводятся к небольшим смещениям структурных позиций. Об этом свидетельствуют, в частности, малые изменения соотношений интенсивностей рентгеновских пиков (см. рис. 5).

В отличие от К-гоннардита, К-натролит сохраняет способность к сверхгидратации. При давлении около 2 ГПа К-натролит испытывает индуцированную сверхгидратацией структурное превращение с увеличением содержания H_2O до четырех молекул на ф.е. [16]. В фазе высокого давления позиции катионов и молекул H_2O меняются местами, и конфигурация внекаркасной подсистемы становится аналогичной таковой в четырехводной фазе высокого давления натролита (super-hydrated natrolite) [17]. На начальном этапе сжимаемость К-натролита и К-гоннардита сравнима (рис. 6); при 2 ГПа степень сжатия К-гоннардита уже заметно выше нежели супергидратированной фазы К-натролита. Однако сжимаемость последней при дальнейшем повышении давления резко увеличена, так что степень ее сжатия уже при 2,5 ГПа превышает степень сжатия К-гоннардита (см. рис. 6).

Специфика поведения К-формы гоннардита, очевидно, определяется особенностями его состава и конфигурации внекаркасной подсистемы. Большое число катионов в К-гоннардите, а также размещение части их вблизи оси канала в позициях C блокирует возможность заселения вакантных водных позиций A , чему нет препятствий в случае исходного гоннардита. Соответственно, отсутствуют условия организации сверхгидратированного состояния, поэтому даже при некотором увеличении содержания H_2O в структуре К-гоннардита за счет дозаселения уже частично занятых водных позиций К-гоннардит испытывает лишь сжатие.

В структуре К-натролита при нормальных условиях крупные катионы K^+ расположены в 8-членных кольцах на стыках соседних каналов. Такое их расположение стабилизирует структуру, ограничивая деформацию каркаса [3, 6]. Стабилизирующая роль K^+ , расположенного в каркасных кольцах, отмечена и для других цеолитов [18—21]. Супергидратированная фаза К-натролита характеризуется инвертированным расположением катионов и молекул H_2O , и катионы уже не могут столь же эффективно стабилизировать структуру. В результате ее сжимаемость резко повышается. В структуре же К-гоннардита основная доля катионов остается в исходном положении, чем можно объяснить как схожесть поведения соединений на начальном этапе сжатия, так и меньшую сжимаемость К-гоннардита при дальнейшем повышении давления.

Работа выполнена в рамках государственного задания (проект VIII.67.2.2) при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-05-00457). Эксперименты вы-

полнены на оборудовании Центра коллективного пользования СЦСТИ при финансовой поддержке Минобрнауки России (грант № 14.В25.31.0032).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Belitsky I.A., Fursenko B.A., Gabuda S.P. et al.* // Phys. Chem. Miner. – 1992. – **18**. – P. 497.
2. *Seryotkin Yu.V., Bakakin V.V., Fursenko B.A. et al.* // Eur. J. Miner. – 2005. – **17**. – P. 305.
3. *Seryotkin Yu.V., Bakakin V.V.* // Eur. J. Miner. – 2007. – **19**. – P. 593.
4. *Белицкий И.А., Федоров И.И.* В сб.: Экспериментальные исследования по минералогии. – Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1976. – С. 46.
5. *Неу М.Н.* // Mineralogical Magazine. – 1932. – **23**. – P. 243.
6. *Хомяков А.П.* Минералогия ультраапатитовых щелочных пород. – М.: Наука, 1990.
7. *Meneghinello E., Martucci A., Alberti A., Di Renzo F.* // Micropor. Mesopor. Mater. – 1999. – **30**. – P. 89.
8. *Yamazaki A., Kamioka K., Matsumoto H., Otsuka R.* // Mem. School Sci. Eng., Waseda Univ. – 1987. – **118**. – P. 40.
9. *Пауков И.Е., Ковалевская Ю.А., Сереткин Ю.В., Белицкий И.А.* // Журн. физ. химии. – 2002. – **76**, № 9. – С. 1560.
10. *Ross M., Flohr M.J.K., Ross D.R.* // Am. Mineral. – 1992. – **77**. – P. 685.
11. *Seryotkin Yu.V., Bakakin V.V.* // Phys. Chem. Miner. – 2014. – **41**. – P. 173.
12. *Rashchenko S.V., Likhacheva A.Yu., Bekker T.B.* // High Press. Res. – 2013. – **33**. – P. 720.
13. *Ancharov A.I., Manakov A.Yu., Mezentsev N.A. et al.* // Nuclear Instr. Methods Phys. Res. A. – 2001. – **470**. – P. 80.
14. *Hammersley A.P., Svensson S.O., Hanfland M. et al.* // High Press. Res. – 1996. – **14**. – P. 235.
15. *Larson A.C., Von Dreele R.B.* General Structure Analysis System (GSAS). – Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86–748, 2000.
16. *Seryotkin Yu.V., Bakakin V.V.* // Матер. минерал. семинара "Проблемы и перспективы современной минералогии (Юшкинские чтения—2014)". – Сыктывкар, 2014. – С. 220.
17. *Colligan M., Lee Y., Vogt T. et al.* // J. Phys. Chem. B. – 2005. – **109**. – P. 18223.
18. *Koyama K., Takeuchi Y.* // Z. Kristallogr. – 1977. – **145**. – S. 216.
19. *Armbruster T.* // Am. Mineral. – 1993. – **78**. – P. 260.
20. *Rashchenko S.V., Seryotkin Yu.V., Bakakin V.V.* // Micropor. Mesopor. Mater. – 2012. – **151**. – P. 93.
21. *Rashchenko S.V., Seryotkin Yu.V., Bakakin V.V.* // Micropor. Mesopor. Mater. – 2012. – **159**. – P. 126.