

УДК 546.02:549.672.1

**СТРУКТУРНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ Li-ЗАМЕЩЕННОГО НАТРОЛИТА
ПРИ ИНДУЦИРОВАННОЙ ДАВЛЕНИЕМ СВЕРХГИДРАТАЦИИ:
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ****Ю.В. Серёткин^{1,2}, А.Ю. Лихачёва^{1,3}, С.В. Ращенко^{1,2}**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.

Дифракционными методами в ячейке с алмазными наковальнями *in situ* изучено поведение Li-замещенного натролита $\text{Li}_{1,92}\text{Na}_{0,10}[\text{Al}_{2,02}\text{Si}_{2,98}\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при сжатии в проникающей (водосодержащей) среде до 2,5 ГПа. При 0—1,3 ГПа сжатие близко к изотропному, выше по давлению образец испытывает дополнительную гидратацию со скачкообразным увеличением объема на рекордную для натролита величину 22 %. В предложенной модели фазы высокого давления $\text{Li}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катионы Li^+ не имеют контакта с атомами O каркаса и окружены водной "рубашкой" в виде полуоктаэдра (тетрагональной пирамиды) из пяти молекул H_2O . Такие полиэдры, расположенные на оси канала, объединены по ребрам и создают "водяной" столб, распирающий структуру.

DOI: 10.15372/JSC20160711

Ключевые слова: цеолиты, Li-натролит, высокое давление, сверхгидратация.**ВВЕДЕНИЕ**

Эффект сверхгидратации, вызванной сжатием пористого соединения в проникающей среде, был впервые обнаружен на цеолите натролите $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1]. При сжатии натролита в водосодержащей среде он испытывает два структурных превращения: первое при 0,75 ГПа с увеличением содержания воды до 3,5 молекул на формульную единицу и расширением структуры [2], второе при 1,23 ГПа — с дальнейшим увеличением содержания воды до четырех молекул на формульную единицу (ф.е.) [3], но с уменьшением объема. Первый переход идентичен переходу разупорядоченного по Si,Al минерала группы натролита гоннардит (тетранатролита) в паранатролит, также сопровождаемому дополнительной гидратацией [4]. Отметим, что в отличие от натролита, для сверхгидратации которого требуется высокое давление, переход гоннардит—паранатролит происходит при нормальном давлении при погружении образца в воду либо просто при повышенной влажности [4].

Очевидно, разница в условиях сверхгидратации натролита и гоннардит обусловлена их структурными различиями, в первую очередь различиями в упорядочении Si,Al в их каркасе. Сорт внекаркасных катионов также влияет на поведение цеолитов; известно, что в сколеците $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, имеющем идентичный с натролитом каркас, сверхгидратация происходит при давлении 1,23 ГПа [5]. Li- и Ag-формы натролита при нормальных условиях изоструктурны исходному натролиту [6—8]. При сжатии в водосодержащей среде они также испытывают сверхгидратацию и переходят в высоководные фазы [9, 10]. Однако структурная модель фазы

высокого давления Li-натролита при высоком давлении, описанная в [10], выбивается из общих кристаллохимических закономерностей для натролита и его катионзамещенных форм.

Целью настоящей работы является изучение структурной эволюции Li-замещенного натролита при высоком давлении и выяснение структурных особенностей его сверхгидратированной фазы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения Li-натролита использовали образец природного натролита из Хибин (Кольский п-ов) состава $\text{Na}_{1,96}\text{Ca}_{0,04}[\text{Al}_{2,04}\text{Si}_{2,96}\text{O}_{10}] \cdot 2,05\text{H}_2\text{O}$, $a = 18,2941(12)$, $b = 18,6505(12)$, $c = 6,5879(4)$ Å, $V = 2247,77(18)$ Å³, $Z = 8$, пр. группа *Fdd2*. Раздробленные кристаллы натролита смешивали с навеской предварительно прокаленного при 170 °C LiNO_3 в пропорции 1:100. Замещение проводили в расплаве соли при 260 °C в течение 5 суток. Затем образец отмывали от соли и автоклавировали в дистиллированной воде при 140° в течение суток для вымывания остатков соли.

Состав замещенного образца на Al, Si, Na определен с использованием электронного микроскопа с дисперсионной приставкой, содержание H_2O — по величине потери массы при прокаливании до 750 °C. Содержание Li оценено по балансу заряда. Результирующий состав может быть представлен как $\text{Li}_{1,92}\text{Na}_{0,10}[\text{Al}_{2,02}\text{Si}_{2,98}\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Для монокристалльного эксперимента был отобран бездефектный фрагмент кристалла размерами 0,18×0,13×0,05 мм. Массив дифракционных данных накоплен при нормальных условиях на дифрактометре Oxford Diffraction Xcalibur Gemini с CCD-детектором (излучение MoK_α , графитовый монохроматор, коллиматор 0,5 мм). Обработку полученных данных проводили с использованием пакета программ CrysAlis Pro. Коррекцию на поглощение проводили полуэмпирически методом мультисканирования. Структура определена прямым методом и уточнена в программе SHELX-97 [11].

Серия монокристалльных рентгеноструктурных экспериментов при высоком давлении проведена на том же образце с использованием ячейки с алмазными наковальнями конструкции Boehler-Almax [12]. Использовали стальную гasketу толщиной 200 мкм, продавленную до 120 мкм, рабочее отверстие 0,3 мм. Эксперименты проводили при сжатии образца в смеси метанол:этанол:вода в соотношении 4:1:4. Давление в ячейке измеряли по смещению линии флюоресценции *R1* кристаллов рубина. Экспериментальный массив накапливали по схеме, описанной в работе [13] и модифицированной для нашего прибора.

Накопленные дифракционные данные обрабатывали следующим образом. На первом этапе вручную выбирали 20—30 дифракционных пиков от образца и определяли параметры элементарной ячейки (э.я.) и матрицу ориентации кристалла. После процедуры поиска пиков найденную э.я. использовали для индентификации рефлексов образца (около 30 % от общего числа рефлексов). Дальнейшую обработку дифракционного массива проводили без учета рефлексов от алмазных наковален. Проверку перекрытия рефлексов от образца и наковален проводили визуальным контролем 2D фреймов; перекрывающиеся рефлексы из экспериментального массива удаляли. Учет поглощения излучения алмазными наковальнями и частичного затенения кристалла гasketой выполняли с использованием программы Absorb 6.1 [14]. Структуру уточняли в программе SHELX-97 [11].

Детали монокристалльного эксперимента и уточнения структуры приведены в табл. 1, координаты и тепловые факторы атомных позиций — в табл. 2, межатомные расстояния и углы — в табл. 3.

Вторую серию экспериментов при высоком давлении проводили методом рентгеновской порошковой дифрактометрии с использованием синхротронного излучения. Истертый в течение 1 ч поликристаллический образец, смешанный с передающей давление средой того же состава, что и в монокристалльном эксперименте, помещали в ячейку высокого давления с алмазными наковальнями (диаметр рабочей площадки наковален ≈ 1 мм; $2\theta_{\text{max}} = 25^\circ$). Использовали стальную гasketу толщиной 200 мкм, продавленную до 130 мкм, рабочее отверстие диаметром

Т а б л и ц а 1

Данные монокристалльного рентгеноструктурного анализа Li-натролита

Давление, ГПа	0,0001	0,15	0,88	1,30
a , Å	17,6866(5)	17,5283(8)	17,3276(7)	17,2335(14)
b , Å	18,6300(4)	18,696(9)	18,621(6)	18,596(7)
c , Å	6,48764(13)	6,4775(2)	6,46093(19)	6,4469(4)
Объем ячейки, Å ³	2137,68(9)	2122,7(11)	2084,6(6)	2066,0(8)
Расчетная плотность, г/см ³	2,174	2,189	2,230	2,250
Ширина сканирования, град./фрейм	1	0,5	0,5	0,5
Экспозиция, с/фрейм	30	60	60	60
Область накопления 2θ , град.	6,36—63,40	7,06—63,56	7,08—63,76	6,44—64,08
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, мм ⁻¹	0,672	0,676	0,689	0,695
Число накоплен. / независ. рефлексов n	10546 / 1772	4045 / 520	4002 / 625	3876 / 738
R_{int}	0,0319	0,0583	0,0554	0,1481
Число наблюдаемых рефлексов [$I > 2\sigma(I)$]	1681	505	607	637
Число уточняемых параметров p	96	96	96	96
Флэк-параметр	0,04(15)	-0,1(4)	0,0(4)	0,2(6)
$S = [\sum w[F(\text{эксп})^2 - F(\text{выч})^2]^2 / (n - p)]^{1/2}$	1,132	1,192	1,296	1,114
$R1$, $wR2$ для $I > 2\sigma(I)$	0,0239 / 0,0660	0,0411 / 0,0646	0,0483 / 0,0764	0,0840 / 0,1483
$R1$, $wR2$ для всех отражений	0,0268 / 0,0673	0,0428 / 0,0651	0,0507 / 0,0771	0,1014 / 0,1555
Экстремумы $\Delta\rho$, e/Å ³	0,330 / -0,268	0,239 / -0,225	0,286 / -0,349	0,512 / -0,427

0,35 мм. Давление в рабочей камере оценивали по сдвигу линии ${}^5D_0\text{—}{}^7F_0$ в спектре люминесценции $\text{SrB}_4\text{O}_7\text{:Sm}^{2+}$ [15] с помощью спектрометра PRL (BETSA). Дифракционный эксперимент проводили в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ) на станции "Дифрактометрия в жестком рентгеновском излучении", с $\lambda = 0,3685$ Å [16]. 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 [17]; профили обрабатывали программным пакетом GSAS [18] для уточнения параметров э.я. и структуры Li-натролита. При уточнении структуры в качестве стартовой модели использовали результаты уточнения в предыдущей по давлению точке. Зависимости параметров э.я. Li-натролита от давления представлены в табл. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура Li-замещенного натролита представлена на рис. 1. Катионы Li⁺ в структуре занимают позиции, близкие к позициям Na⁺ в природном натролите. Хотя объем Li-формы на 5 % меньше объема исходного натролита, такого сжатия структуры недостаточно для организации координационного окружения катиона того же, что в натролите. В результате в окружение Li⁺ входят три атома O каркаса и две молекулы H₂O с длинами связи 2,14—2,30 Å, а четвертый атом O каркаса, исходно координирующий катион Na⁺, оказался отодвинутым на расстояние 2,74 Å. Катионы и молекулы H₂O образуют зигзагообразные цепочки в каналах вдоль оси c (см. рис. 1, б), как в исходном натролите.

При сжатии до давления 1,3 ГПа Li-натролит демонстрирует сжатие, близкое к изотропному (рис. 2). Уменьшение параметров его ромбической ячейки составило от 0 до 2,5 %, уменьшение объема — 2,6 %. Сжатие в первую очередь обусловлено небольшим разворотом каркасных цепочек [T₅O₁₀] относительно друг друга с уменьшением апертуры каналов вдоль оси c . Это привело к небольшому укорочению длин связей во внекаркасной подсистеме. Никаких радикальных изменений на этом этапе сжатия зафиксировано не было.

Координаты базисных атомов, эквивалентные изотропные тепловые параметры (Å^2)
и заселенность катионных позиций в структуре Li-натролита

Атом		0,0001 ГПа	0,15 ГПа	0,88 ГПа	1,30 ГПа
Si1	x	0	0	0	0
	y	0	0	0	0
	z	0,0000(10)	0,0000(3)	0,0000(3)	0,0000(4)
	U_{eq}	0,01090(13)	0,020(4)	0,019(3)	0,016(3)
Si2	x	-0,10143(3)	-0,10158(7)	-0,1030(7)	-0,10331(13)
	y	0,03493(2)	0,0347(3)	0,0331(2)	0,0322(3)
	z	0,37068(7)	0,3721(2)	0,3716(2)	0,3719(3)
	U_{eq}	0,01030(10)	0,012(3)	0,015(2)	0,0129(19)
Al	x	0,03620(3)	0,03652(10)	0,03562(9)	0,03534(15)
	y	0,09322(3)	0,0945(4)	0,0945(3)	0,0949(4)
	z	0,61457(9)	0,6153(3)	0,6152(2)	0,6157(4)
	U_{eq}	0,01053(11)	0,019(3)	0,016(3)	0,030(3)
O1	x	0,01169(8)	0,0117(3)	0,0093(2)	0,0083(4)
	y	0,07125(7)	0,0708(8)	0,0707(6)	0,0724(8)
	z	0,8650(2)	0,8661(7)	0,8661(7)	0,8614(10)
	U_{eq}	0,0180(3)	0,025(13)	0,024(6)	0,024(5)
O2	x	0,06513(7)	0,0656(2)	0,0629(2)	0,0623(4)
	y	0,18200(6)	0,1824(9)	0,1832(6)	0,1837(8)
	z	0,5994(2)	0,6005(7)	0,5992(6)	0,5953(10)
	U_{eq}	0,0138(3)	0,011(9)	0,009(6)	0,037(7)
O3	x	0,10511(8)	0,1048(2)	0,10621(19)	0,1063(3)
	y	0,03387(8)	0,0329(7)	0,0351(6)	0,0336(7)
	z	0,5228(2)	0,5239(6)	0,5258(6)	0,5280(11)
	U_{eq}	0,0173(3)	0,018(8)	0,012(5)	0,016(6)
O4	x	-0,04289(8)	-0,0432(2)	-0,0439(2)	-0,0433(3)
	y	0,09445(8)	0,0910(9)	0,0918(7)	0,0915(9)
	z	0,4544(2)	0,4553(6)	0,4517(6)	0,4491(10)
	U_{eq}	0,0169(3)	0,014(10)	0,013(5)	0,020(7)
O5	x	-0,07507(8)	-0,0750(2)	-0,0764(2)	-0,0763(3)
	y	0,00950(8)	0,0089(7)	0,0064(5)	0,0051(7)
	z	0,1408(2)	0,1418(6)	0,1418(6)	0,1436(11)
	U_{eq}	0,0184(3)	0,012(7)	0,014(5)	0,034(6)
M	x	-0,03010(19)	-0,0305(5)	-0,0292(5)	-0,0283(7)
	y	0,21129(19)	0,2055(18)	0,2081(13)	0,2098(16)
	z	0,3740(6)	0,3783(17)	0,3767(15)	0,377(2)
	Occ.	Li _{0,955(6)} Na _{0,045(6)}	Li _{0,87(2)} Na _{0,13(2)}	Li _{0,888(17)} Na _{0,112(17)}	Li _{0,91(2)} Na _{0,09(2)}
Ow	U_{eq}	0,0279(11)	0,05(2)	0,045(14)	0,046(12)
	x	0,04150(10)	0,0414(3)	0,0422(2)	0,0427(4)
	y	0,19875(9)	0,1967(8)	0,1953(6)	0,1959(11)
	z	0,1109(3)	0,1107(9)	0,1109(8)	0,1088(15)
H1	U_{eq}	0,0290(3)	0,026(9)	0,022(6)	0,027(7)
	x	0,0343(19)	0,032(6)	0,030(5)	0,040(8)
	y	0,1564(11)	0,160(7)	0,158(5)	0,143(3)
	z	0,024(4)	0,01(2)	0,011(13)	0,08(3)
H2	U_{iso}	0,044(10)	0,09(5)	0,05(3)	0,09(8)
	x	0,0898(11)	0,084(3)	0,082(4)	0,084(4)
	y	0,208(2)	0,223(10)	0,225(6)	0,220(8)
	z	0,176(5)	0,146(13)	0,149(14)	0,192(12)
	U_{iso}	0,052(11)	0,04(3)	0,04(3)	0,00(2)

Т а б л и ц а 3

Межатомные расстояния (Å) и углы (град.) в структуре Li-натролита

Параметр	0,0001 ГПа	0,15 ГПа	0,88 ГПа	1,30 ГПа
Si1—O1(2×)	1,6036(14)	1,597(12)	1,584(9)	1,612(12)
Si1—O5(2×)	1,6214(15)	1,612(4)	1,614(4)	1,611(6)
Средн.	1,6125	1,605	1,599	1,612
Si2—O2	1,6051(13)	1,582(7)	1,593(5)	1,595(7)
Si2—O3	1,6189(15)	1,603(11)	1,614(9)	1,586(12)
Si2—O4	1,6114(15)	1,563(13)	1,584(10)	1,591(13)
Si2—O5	1,6325(16)	1,636(6)	1,632(5)	1,624(8)
Средн.	1,6170	1,596	1,606	1,599
Al—O1	1,7307(16)	1,739(6)	1,742(5)	1,721(8)
Al—O2	1,7341(13)	1,724(18)	1,721(13)	1,722(16)
Al—O3	1,7499(15)	1,763(11)	1,747(8)	1,764(11)
Al—O4	1,7429(14)	1,741(4)	1,737(4)	1,731(6)
Средн.	1,7394	1,742	1,737	1,735
Si1—O1—Al	137,79(9)	138,7(8)	138,3(6)	137,0(8)
Si2—O2—Al	129,24(8)	129,5(8)	128,6(6)	128,2(8)
Si2—O3—Al	132,82(9)	134,2(3)	132,7(3)	132,8(4)
Si2—O4—Al	135,04(9)	139,1(11)	137,0(7)	136,7(10)
Si1—O5—Si2	141,28(10)	141,5(4)	140,4(3)	140,7(5)
Средн.	135,23	136,6	135,4	135,1
M—O2	2,296(4)	2,258(14)	2,198(12)	2,158(18)
M—O3	2,136(4)	2,132(10)	2,094(9)	2,091(14)
M—O4	2,250(4)	2,21(3)	2,23(2)	2,26(3)
M—Ow	2,138(4)	2,150(12)	2,130(10)	2,135(18)
M—Ow	2,283(4)	2,38(3)	2,36(2)	2,32(3)
Средн.	2,221	2,226	2,202	2,193
M—O2	2,741(4)	2,83(3)	2,77(2)	2,75(3)
Ow—H1	0,977(10)	0,97(5)	0,97(5)	1,00(6)
Ow—H2	0,969(10)	0,93(8)	0,92(5)	0,99(5)
H1···O1	1,934(11)	1,93(8)	1,91(7)	1,99(14)
H2···O5	2,138(15)	2,27(6)	2,26(7)	2,08(5)
Ow···O1	2,909(2)	2,884(16)	2,865(13)	2,85(2)
Ow···O5	3,078(2)	3,080(8)	3,048(7)	3,049(12)
∠Ow—H1···O1	175(3)	165(16)	167(11)	143(16)
∠Ow—H2···O5	163(3)	145(12)	144(10)	166(13)

Переход в высоководную фазу начался при давлении 1,3 ГПа, что проявилось в появлении дополнительных заметно уширенных рефлексов, отвечающих существенно увеличенной метрике э.я. Интенсивность рефлексов новой фазы заметно увеличилась к концу эксперимента, что позволило оценить параметры ее э.я.: $a \approx 19,3$, $b \approx 19,9$, $c \approx 6,44$ Å. Появление второй фазы объясняет ухудшение показателей уточнения структуры (см. табл. 1).

При давлении выше 1,3 ГПа кристалл раскололся на домены вследствие структурного превращения, обусловленного сверхгидратацией Li-натролита, и качество дифракционного массива стало неудовлетворительным. Дальнейший анализ структурных изменений был проведен с использованием данных порошкового эксперимента.

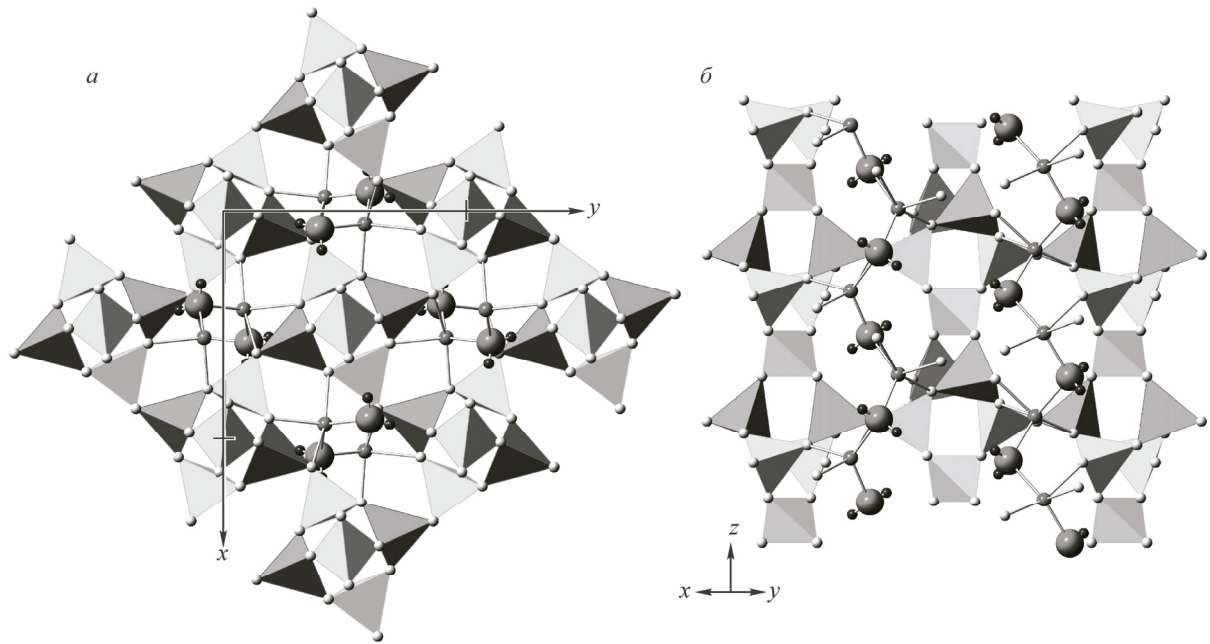


Рис. 1. Структура Li-замещенного натролита в проекции вдоль оси c (а) и в плоскости (110) (б)

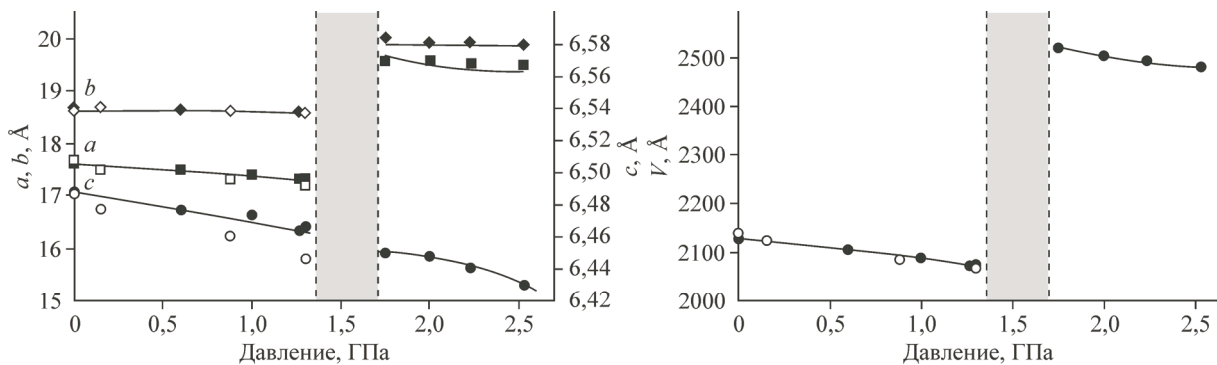


Рис. 2. Зависимости параметров и объема э.я. Li-натролита от давления при сжатии в водосодержащей среде по данным монокристалльного анализа (белые значки) и порошковой дифрактометрии. Серым фоном выделена двухфазная область

Изменение метрики э.я. по порошковым данным в области регулярного сжатия сходно с результатами монокристалльного анализа; систематические отклонения наблюдаются для параметра c с максимальной разницей в $0,02 \text{ \AA}$ при $1,3 \text{ ГПа}$ (см. табл. 1 и 4). В интервале $1,3 \text{ ГПа} < P < 1,75 \text{ ГПа}$ наблюдается сосуществование двух фаз – исходной и высоководной фазы высокого давления. При давлении $1,75 \text{ ГПа}$ и выше наблюдается только фаза высокого давления. Отметим, что скачок объема при переходе составил $+22 \%$ (см. табл. 4). Это рекордное увеличение объема при сверхгидратации, а реализуемые абсолютные значения параметров э.я. a и b близки к максимальным из известных для натролита и его катионзамещенных форм. Напомним, что фаза высокого давления натролита при 1 ГПа имеет значения параметров: $a = 18,8971$, $b = 19,3142$, $c = 6,4833 \text{ \AA}$, $\beta = 91,58^\circ$, $V = 2365,4 \text{ \AA}^3$, и скачок объема при переходе для него составляет $+6,4 \%$ [2].

Предложенная авторами работы [10] структурная модель фазы высокого давления Li-натролита, а также содержание H_2O в ней вызывают ряд вопросов. Согласно [10], при давлении 1 ГПа Li-натролит испытывает структурное превращение с увеличением содержания H_2O с двух до четырех молекул на ф.е. Кратчайшее расстояние Li—O каркаса составляет $2,76 \text{ \AA}$,

Т а б л и ц а 4

Кристаллоструктурные параметры Li-натролита по данным порошкового эксперимента

P , ГПа	a , Å	b , Å	c , Å	β , град.	V , Å ³	Простр. группа
0,0001	17,655(6)	18,661(6)	6,4882(19)		2137,6(8)	$Fdd2$
0,60	17,512(7)	18,638(7)	6,477(2)		2114,3(10)	$Fdd2$
1,00	17,413(4)	18,622(4)	6,4739(13)		2099,2(5)	$Fdd2$
1,27	17,333(4)	18,586(4)	6,4645(13)		2082,4(5)	$Fdd2$
1,30	17,338(4)	18,596(5)	6,4665(14)		2084,9(5)	$Fdd2$
1,75	19,559(12)	20,011(11)	6,4499(19)	90,76(5)	2524,3(10)	$F1d1$
2,00	19,571(11)	19,924(8)	6,4485(12)	90,54(4)	2514,4(8)	$F1d1$
2,23	19,51(3)	19,927(18)	6,441(3)	90,64(8)	2504(2)	$F1d1$
2,53	19,50(5)	19,88(3)	6,431(9)	90,4(3)	2483(5)	$F1d1$

и в координационное окружение катионов Li^+ входят только молекулы H_2O . Отметим, что представленная в [10] координация катионов очень нестандартная: в их окружении находятся лишь две молекулы H_2O на расстояниях 2,06—2,13 Å с углом $\text{H}_2\text{O}-\text{Li}-\text{H}_2\text{O}$ 99—110°. При увеличении давления до 3,2 ГПа ситуация становится еще более драматической: из двух своих контактов катион теряет один и остается связанным лишь с одной молекулой H_2O на расстоянии 2,23 Å.

На рис. 3 представлены зависимости объема э.я. натролита и его катионзамещенных форм, а также их сверхгидратированных фаз от эффективного радиуса обменного катиона [19]. Для соединений при нормальных условиях имеется явная зависимость роста объема э.я. с увеличением ионного радиуса. Для высоководных фаз высокого давления столь явной закономерности не наблюдается, поскольку на объемные характеристики соединений влияет также давление, при котором данная фаза устойчива. Тем не менее можно утверждать, что с увеличением радиуса обменного катиона объем сверхгидратированной фазы увеличивается. Отметим, что содержание H_2O во всех этих фазах не более четырех молекул на ф.е. Резко контрастирует с ними высоководная Li-форма, согласно [10] также четырехводная: объем ее э.я. гораздо больше, чем можно было бы ожидать, исходя из построенных трендов.

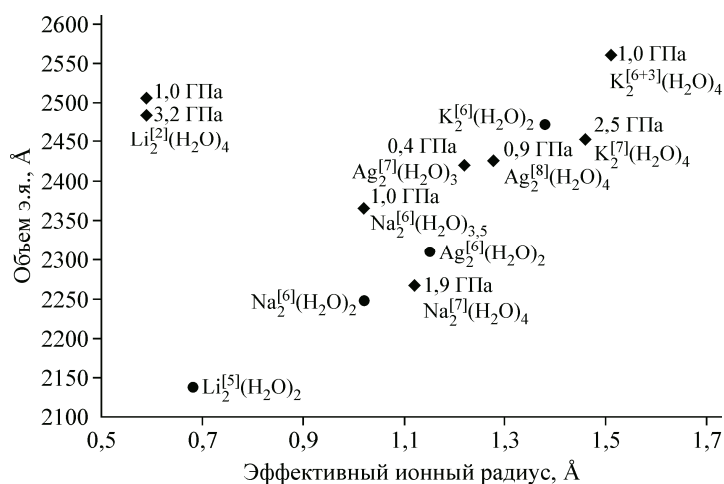


Рис. 3. Объем э.я. натролита и его катионзамещенных форм при нормальных условиях (●) и высоком давлении (◆) в зависимости от эффективного радиуса внекаркасного катиона. Использованы данные из: натролит, нормальные условия — наст. работа, 1 ГПа [2], 1,5 ГПа [3]; Li- и K-формы [10]; Ag-форма [9]

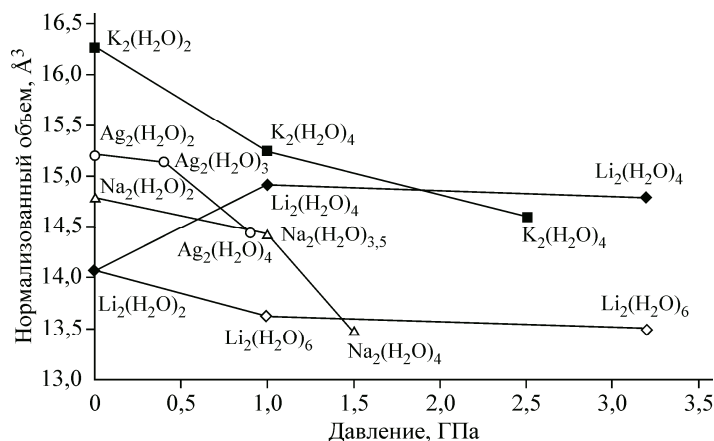
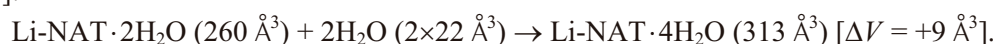


Рис. 4. Изменение нормализованного объема натролита и его катионзамещенных форм при сверхгидратации

Аномальное поведение Li-формы еще более наглядно при сравнении высокогидратированных форм с использованием такой интегральной характеристики, как нормализованный объем V_N [20] — объем, приходящийся на один неводородный атом. С ростом давления V_N уменьшается, даже если структура цеолита при сверхгидратации расширяется. Такая зависимость типична как для собственно натролита, так и для его катионзамещенных форм (рис. 4). Исключение — Li-форма. Нормализованный объем ее высокогидратированной фазы при декларированном в [10] содержании H_2O существенно выше, нежели исходной фазы при нормальном давлении. Это противоречит принципу Ле-Шателье, согласно которому реакция системы на внешнее воздействие направлено на компенсацию этого воздействия.

Неадекватность модели, предложенной в [10], показывает и приближенная оценка объемного эффекта сверхгидратации Li-натролита. Как и любое индуцированное давлением превращение, сверхгидратация должна проходить с уменьшением суммарного объема системы. Рассмотрим соответствующие объемные соотношения для модели с четырьмя молекулами H_2O на ф.е. [10]:



В скобках указан удельный объем, приходящийся на одну ф.е. Для оценки удельного объема водной фазы были использованы данные по льду VI при 1,1 ГПа и 225 К ($V = 217,69 \text{ \AA}^3$, $Z = 10$)

Т а б л и ц а 5

Координаты базисных атомов в структуре фазы высокого давления Li-натролита, пр. группа $F1d1$ по данным порошкового эксперимента

Атом	x	y	z	Атом	x	y	z
Si1	0	0,00207(18)	0	O40	0,0264(5)	-0,0922(25)	0,5292(10)
Si2	-0,0794(4)	0,0553(23)	0,3645(5)	O5	-0,0433(4)	0,0538(4)	0,1398(9)
Si20	0,0782(4)	-0,0559(23)	0,3710(5)	O50	0,0416(4)	-0,0506(4)	0,1449(9)
Al1	0,0564(4)	0,07602(28)	0,6144(5)	Li1	0,003(4)	0,2895(20)	0,754(7)
Al10	-0,0567(4)	-0,0755(29)	0,6073(5)	Li10	0,0181(20)	-0,2883(22)	0,766(5)
O1	0,05456(33)	0,044(5)	0,8650(6)	Ow1	-0,2038(21)	-0,0618(18)	0,177(9)
O10	-0,05278(33)	-0,0389(5)	0,8518(6)	Ow10	0,2084(12)	0,0457(25)	0,205(4)
O2	0,1007(5)	0,1514(4)	0,6068(10)	Ow2	0,093(5)	0,13(4)	0,154(23)
O20	-0,1024(5)	-0,1501(4)	0,6113(10)	Ow20	-0,0981(27)	-0,16(6)	0,152(15)
O3	0,0961(5)	0,01864(25)	0,4530(10)	Ow3	-0,0596(18)	0,225(10)	0,528(4)
O30	-0,0962(5)	-0,0207(24)	0,4340(10)	Ow30	0,0761(16)	-0,2222(11)	0,537(4)
O4	-0,0274(5)	0,08949(25)	0,5308(10)				

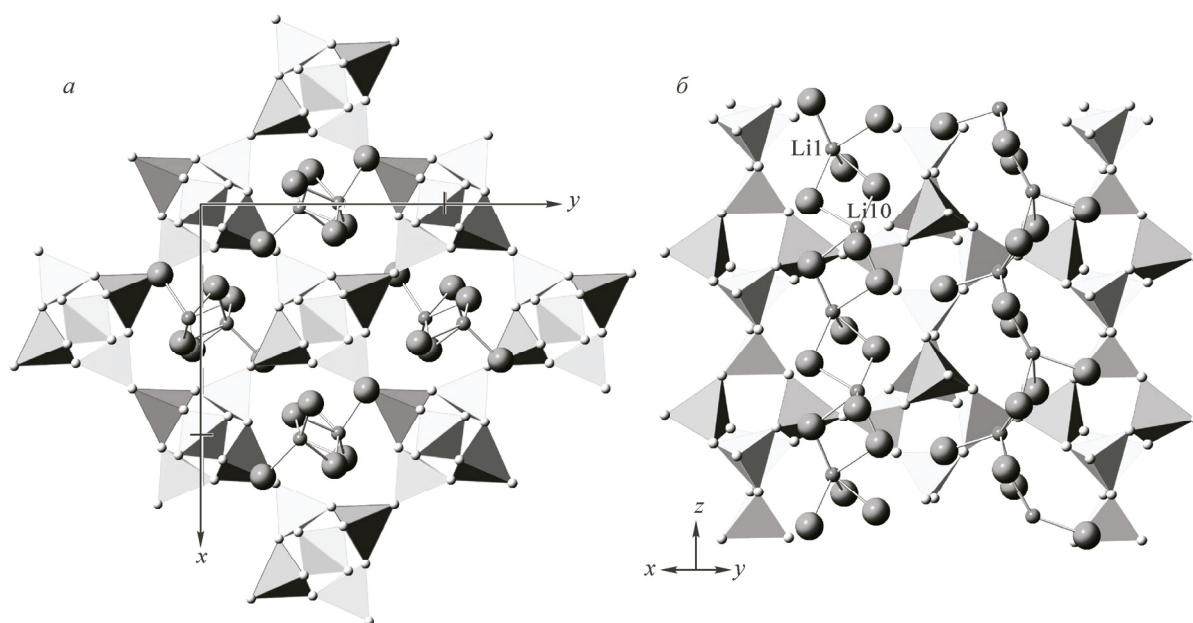
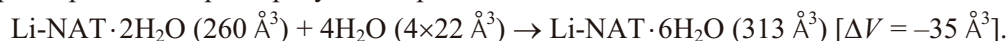


Рис. 5. Структура высокогидратированной фазы Li-натролита при 1,75 ГПа в проекции вдоль оси c (а) и в плоскости (110) (б)

[21]; значения объема э.я. Li-натролита при 0,8 и 1,0 ГПа взяты из [10]. Диктуемое четырехводной структурной моделью [10] увеличение суммарного объема системы в ходе индуцированного давлением превращения противоречит основным принципам термодинамики.

Совершенно очевидно, что такое расширение структуры связано с беспрецедентным увеличением содержания H_2O (до шести молекул на ф.е.). В этом случае величина V_N фазы высокого давления Li-натролита укладывается в разумные значения (см. рис. 4), а объемный эффект при сверхгидратации характеризуется отрицательной величиной:



Уточнение структурной модели методом Ритвельда в пространственной группе $F1d1$ до $wR_p = 0,0308$ и $\chi^2 = 0,1275$ позволило удовлетворительно описать порошковый профиль фазы высокого давления Li-натролита. Структурные данные приведены в табл. 5. Структура фазы состава $Li_2(H_2O)_6 [Al_2Si_3O_{10}]$ представлена на рис. 5. Катионы Li^+ не имеют контакта с атомами O каркаса и окружены водной "рубашкой" в виде полуоктаэдра (тетрагональной пирамиды) из пяти молекул H_2O . Такие полиэдры, расположенные на оси канала, объединены по ребрам и создают "водяной" столб, распирающий структуру.

Работа выполнена в рамках государственного задания (проект VIII.67.2.2) при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-05-00457). Эксперименты выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования СЦСТИ при финансовой поддержке Минобрнауки России (грант № 14.B25.31.0032).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Belitsky I.A., Fursenko B.A., Gabuda S.P. et al. // Phys. Chem. Minerals. – 1992. – **18**. – P. 497.
2. Seryotkin Yu.V., Bakakin V.V., Fursenko B.A. et al. // Eur. J. Mineral. – 2005. – **17**. – P. 305.
3. Colligan M., Lee Y., Vogt T. et al. // J. Phys. Chem. B. – 2005. – **109**. – P. 18223.
4. Seryotkin Yu.V., Bakakin V.V. // Eur J Mineral. – 2007. – 19. – P. 593.
5. Likhacheva A.Yu., Seryotkin Yu.V., Manakov A.Yu. et al. // Z. Kristallogr. Suppl. – 2007. – **26**. – P. 405.
6. Baur W.H., Kassner D., Kim Ch.-H., Sieber N.H.W. // Eur. J. Mineral. – 1990. – **2**. – P. 761.
7. Krogh Andersen E., Krogh Andersen I.G., Ploug-Sørensen G. // Eur. J. Mineral. – 1990. – **2**. – P. 799.
8. Lee Y., Seoung D., Lee Y. // Am. Mineral. – 2011. – **96**. – P. 1718.

9. Lee Y., Seoung D., Jang Y.-N. et al. // Chem. Eur. J. – 2013. – **19**. – P. 5806.
10. Seoung D., Lee Y., Kao C.-C. et al. // Chem. Eur. J. – 2013. – **19**. – P. 10876.
11. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. – 2008. – **A64**. – P. 112.
12. Boehler R. // Rev. Sci. Instruments. – 2006. – **77**, N 11. – Art. No. 115103.
13. Budzianowski A., Katrusiak A. In: High-pressure crystallography / Eds. A. Katrusiak and P.F. McMillan. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. – P. 101 – 112.
14. Angel R.J. // J. Appl. Cryst. – 2004. – **37**. – P. 486.
15. Rashchenko S.V., Likhacheva A.Yu., Bekker T.B. // High Press. Res. – 2013. – **33**. – P. 702.
16. Ancharov A.I., Manakov A.Yu., Mezentsev N.A. et al. // Nuclear Instr. Methods of Phys. Res. A. – 2001. – **470**. – P. 80.
17. Hammersley A.P., Svensson S.O., Hanfland M. et al. // High Press. Res. – 1996. – **14**. – P. 235.
18. Larson A.C., Von Dreele R.B. General Structure Analysis System (GSAS). – Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 2000.
19. Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Cryst. – 1969. – **B25**. – P. 925.
20. Бакакин В.В., Сереткин Ю.В. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**. – С. S123.
21. Kuhs W.P., Fynney J.L., Vettier C., Bliss D.V. // J. Chem. Phys. – 1984. – **81**. – P. 3612.