

SOFIA INITIATIVE
„MINERAL DIVERSITY PRESERVATION”

VIII International Symposium
**MINERAL DIVERSITY
RESEARCH AND PRESERVATION**

СОФИЙСКАЯ ИНИЦИАТИВА
„СОХРАНЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО РАЗНООБРАЗИЯ”

VIII Международнѳ симпозиум
**МИНЕРАЛЬНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ И СОХРАНЕНИЕ**

EARTH AND MAN NATIONAL MUSEUM
4, Cherny vrѳ Blvd., 1421 Sofia, Bulgaria
9 - 11 OCTOBER 2015

НАЦИОНАЛЬНЫЙ МУЗЕЙ „ЗЕМЛЯ И ЛЮДИ”
бул. „Черни връх” 4, София 1421, България
9 - 11 ОКТЯБРЬ 2015

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И СТРУКТУРНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ВОКЕЛЕНИТА ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

ДМИТРИЙ А. КСЕНОФОНТОВ, И.В. ПЕКОВ, Ю.К. КАБАЛОВ, Н.В. ЗУБКОВА,
И.А. ЕКИМЕНКОВА, Д.А. ХАНИН

Московский государственный университет, Геологический факультет, Москва, Россия

Резюме. Представлены результаты терморентгенографических экспериментов с вокеленидом $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{CrO}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH})$, представителем структурного архетипа бракебушита. Эксперименты проведены в температурном интервале 25–600°C с шагом 100°C. Показано, что структура вокеленида стабильна до 400°C, а при дальнейшем нагревании рефлексы вокеленида постепенно исчезают и появляются отражения новой фазы. При $t = 600^\circ\text{C}$ положение большинства рефлексов новой фазы практически полностью соответствует положению рефлексов на порошковой дифрактограмме структурно не изученного до сих пор эмбрейита $\text{Pb}_5(\text{CrO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Предполагается, что в результате высокотемпературного воздействия на вокеленид и возможного катионного разупорядочения образуется эмбрейитоподобная фаза, скорее всего безводная.

Abstract. Results of high temperature XRD studies of vauquelinite, $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{CrO}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH})$, a representative of the brackebuschite structure archetype are reported. Experiments were performed in the temperature range 25–600°C, with the step 100°C. Vauquelinite is stable up to 400°C, further heating leads to the broadening of reflections and decrease of their intensities. At the same time, the reflections of the newly formed phase appear on the powder XRD pattern. Positions of the majority of reflections of the new phase at $t = 600^\circ\text{C}$ are close to those reported for embreyite, $\text{Pb}_5(\text{CrO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a mineral with unknown structure. Apparently, the high-temperature effect on vauquelinite causes possible disorder of large cations and the formation of an embreyite-like phase which could be H-free.

Вокеленид $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{CrO}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH})$ – представитель структурного архетипа бракебушита. Минерал этот моноклинный, пространственная группа $P2_1/n$, параметры элементарной ячейки (для структурно изученного образца) $a = 13.754(5)$, $b = 5.806(6)$, $c = 9.563(3)$ Å, $\beta = 94.57(3)^\circ$ (Fanfani and Zanazzi, 1968). Подобно представителям группы бракебушита и структурно близким к ним соединениям, вокеленид может рассматриваться по классификации (Eby and Hawthorne, 1993) как представитель группы Cu-содержащих оксосолей, основным элементом структур которых являются бесконечные полиэдрические цепочки из октаэдрически (M) и тетраэдрически (T) координированных катионов. Представители этой группы, в свою очередь, подразделяются в зависимости от типа сочленения полиэдров внутри цепочки. Вокеленид содержит $M=M-T$ цепочки ($M=M$ – соединение MO_6 октаэдров через общие ребра; $M-T$ – сочленение тетраэдров и октаэдров через общие вершины). Основной структурной единицей смешанных цепочек в вокелениде является колонка, образованная соединенными по ребрам Cu^{2+} -центрированными октаэдрами, характеризующимися ян-теллеровским искажением, к которой присоединены тетраэдры, центрированные Cr^{6+} и P^{5+} . Роль тетраэдров CrO_4 и PO_4 в структуре различна: последний «усиливает» контакты между соседними Cu-октаэдрами, соединяясь с ними по двум вершинам, в то время как первый имеет лишь одну общую вершину с Cu-октаэдром. Гетерополиэдрические цепочки в структуре вытянуты вдоль оси b и связаны между собой полиэдрами Pb^{2+} . Структура вокеленида и гетерополиэдрическая цепочка из октаэдров и тетраэдров показаны на рисунке 1.

Для высокотемпературных рентгенографических исследований нами взят образец вокеленида из Березовского золоторудного месторождения на Среднем Урале (Россия). Эксперименты проводились на порошковом дифрактометре STOE-STADI MP с изогнутым Ge(111) монохроматором, обеспечивающим строго монохроматическое $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение ($\lambda = 1.54056$ Å), в температурном интервале 25 – 600°C с шагом 100°C при скорости нагрева 10°/мин и выдержке перед началом сбора данных 10 мин. На рисунке 2 показана порошковая дифрактограмма вокеленида, полученная при комнатной температуре.

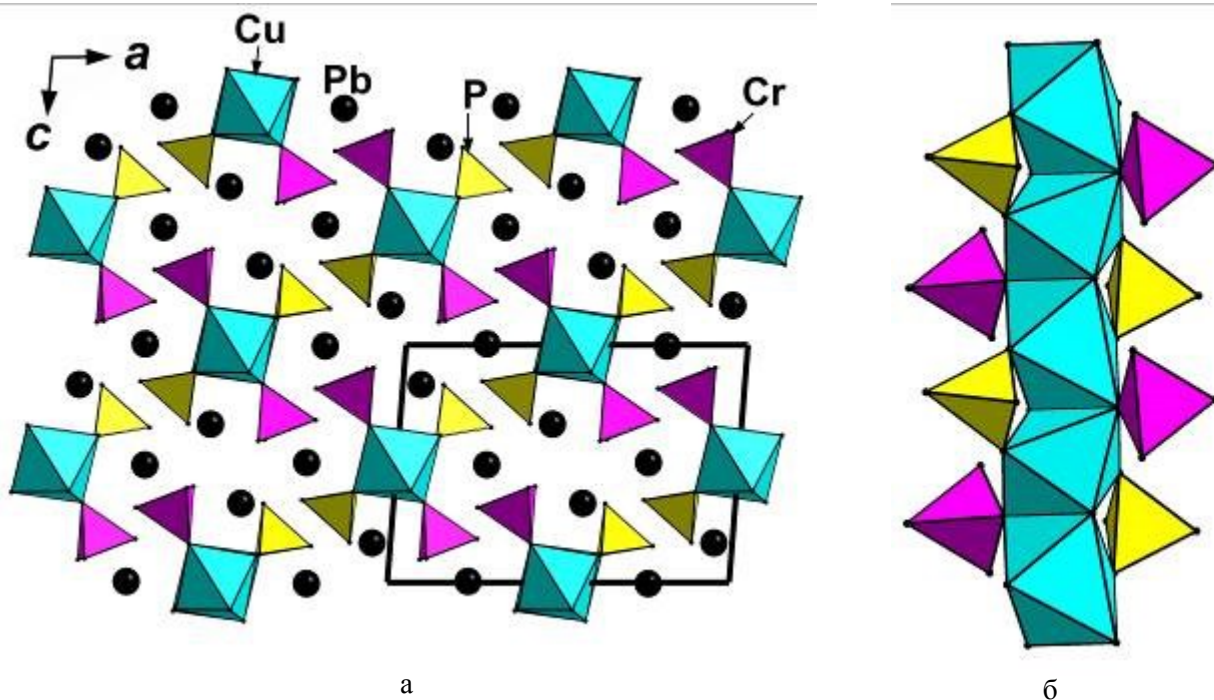


Рис. 1. Кристаллическая структура вокеленита (по данным Fanfani and Zanazzi (1968))
(а) и гетерополиэдрическая цепочка в ней (б).
Fig. 1. Crystal structure of vauquelinite (drawn after Fanfani and Zanazzi (1968))
(a) and heteropolyhedral chain in it (b).

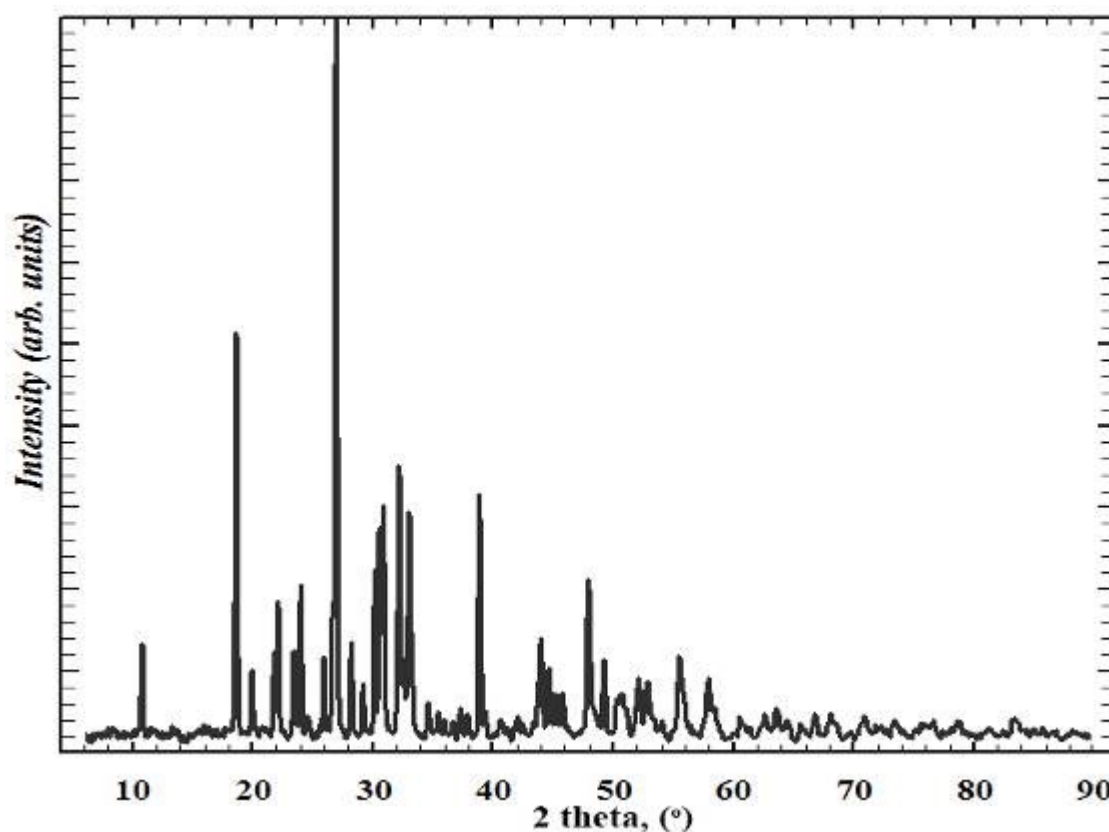


Рис. 2. Порошковая дифрактограмма вокеленита, полученная при комнатной температуре.
Fig. 2. Powder XRD pattern of vauquelinite obtained at room temperature.

Исследование структурных перестроек вокеленита при повышенной температуре показало, что до 400°C структура устойчива, а при дальнейшем нагреве наблюдается значительное увеличение ширины пиков и уменьшение их интенсивности; при этом появляются отражения новой фазы. На рисунке 3 представлены фрагменты порошковых дифрактограмм вокеленита и

продуктов его изменения при нагревании. Анализ порошковой дифрактограммы новой фазы при $t=600^{\circ}\text{C}$ показал, что положение практически всех отражений соответствует положению рефлексов на порошковой дифрактограмме эмбрейита $\text{Pb}_5(\text{CrO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Williams, 1972; JCPDS-ICDD #25-0436), химически близкого к вокелениту минерала, однако практически безмедистого. Структура эмбрейита пока не изучена, однако существует практически полный непрерывный ряд твердых растворов между неизоструктурными вокеленитом и эмбрейитом, где главная варьирующая величина – отношение $\text{Pb}:\text{Cu}$ (Ханин и др., 2015). В этой работе предложена и общая формула эмбрейита: $\text{Pb}_2[\text{Pb}_x\text{M}^{2+}_y\Box_{1-x-y}]_{\Sigma 1}(\text{CrO}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH}_{2(x+y)} - 1\text{H}_2\text{O}, \Box)_{\Sigma 1}$, где главные M^{2+} -катионы – Cu и Zn , а $0.5 \leq x+y \leq 1$.

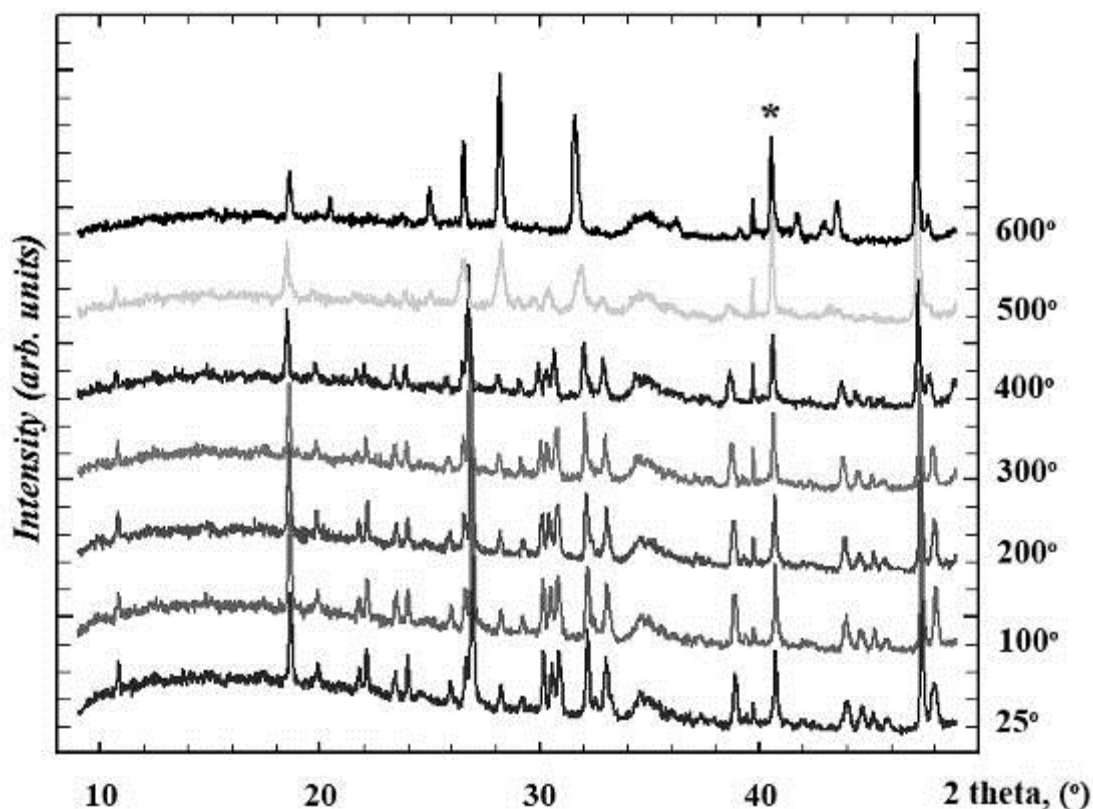


Рис. 3. Фрагменты порошковых дифрактограмм вокеленита при различных температурах. Звездочкой отмечен пик, повидимому относящийся к платиновой игле, на которую наклеивался порошковый образец.

Fig. 3. Fragments of powder XRD patterns of vauquelinite obtained at different temperatures. Asterisk marks the reflection obviously belonging to Pt needle on which the sample was mounted.

Необходимо отметить, что схожее с вокеленитом поведение при повышенной температуре демонстрирует еще один представитель структурного архетипа бракебушита, аналог вокеленита с преобладанием мышьяка над фосфором форнасит $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{CrO}_4)(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ (Ксенофонтов и др., 2014); между этими минералами установлен полный изоморфный ряд с резко доминирующей схемой изоморфизма $\text{As}^{5+} \leftrightarrow \text{P}^{5+}$ (Ханин и др., 2015). Таким образом, можно предположить, что в результате высокотемпературного воздействия на вокеленит (и форнасит) происходит структурная перестройка, возможно, с катионным разупорядочением, и образуется эмбрейитоподобная фаза. Поскольку температура весьма высока, то эта фаза скорее всего безводная.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 15-05-02051-а.

ЛИТЕРАТУРА

Ксенофонтов Д.А., Зубкова Н.В., Пеков И.В., Кабалов Ю.К., Пушаровский Д.Ю. Форнасит $Pb_2Cu(CrO_4)[(As,P)O_4](OH)$: уточнение кристаллической структуры, сравнительная кристаллохимия и высокотемпературная рентгенография. Сборник материалов и тезисов V Всероссийской школы молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия». Черноголовка, 2014, 67-71.

Ханин Д.А., Пеков И.В., пакунова А.В., Екименкова И.А., Япаскерт В.О. Природная система твердых растворов форнасит–вокеленит–эмбрейит и вариации химического состава этих минералов из месторождений Урала, Записки РМО, 2015, 4, 36-60.

Eby R.K., Hawthorne F.C. Structural relations in Copper Oxysalt Minerals. I. Structural Hierarchy. Acta Cryst., 1993, B49, 28-56.

Fanfani L., Zanazzi P.F. The crystal structure of vauquelinite and the relationships to fornacite. Zeits. Krist., 1968, 126, 433-443.

Williams S.A. Embreyite, a new mineral from Berezov, Siberia. // Mineralogical Magazine, 1972, 38, 790-793.