

ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В АСТРОФИЛЛИТЕ,
КУПЛЕТСКИТЕ и Cs-КУПЛЕТСКИТЕ

**Житова Е.С. (zhitova_es@mail.ru), Золотарев А.А. мл., Кривовичев С.В.,
Хауторн Ф., Кржижановская М.Г., Гончаров А.Г., Яковенчук В.Н.,
Владыкин Н.В.**

Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский Государственный Университет

THERMALLY INDUCED IRON OXIDATION IN ASTROPHYLLITE,
KUPLETSKITE AND Cs-KUPLETSKITE

**Zhitova E.S., Zolotarev A.A. jr., Krivovichev S.V., Hawthorne F.,
Krzhizhanovskaya M.G., Goncharov A.G., Yakovenchuk V.N., Vladykin N.V.**
Saint-Petersburg branch. Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

Высокотемпературное исследование астрофиллита $K_2NaFe^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$ и образцов, прокаленных при температуре 600 и 700 °С выявило наличие фазового превращения, вызванного термическим окислением железа, связанным с (1) депротонированием происходящим по схеме $Fe^{2+} + OH^- \rightarrow Fe^{3+} + O^{2-} + \frac{1}{2}H_2 \uparrow$ и (2) дефторированием, происходящем по схеме $Fe^{2+} + F^- \rightarrow Fe^{3+} + O^{2-}$. Фазовое превращение происходит в районе 500 °С, оно необратимо и происходит с сохранением исходной симметрии (пространственная группа $P-1$). Фазовое превращение сопровождается сокращением параметров элементарной ячейки ($a = 5.3752(1)$, $b = 11.8956(3)$, $c = 11.6554(3)$ Å, $\alpha = 113.157(3)$, $\beta = 94.531(2)$, $\gamma = 103.112(2)^\circ$, $V = 655.47(3)$ Å³ для астрофиллита и $a = 5.3287(4)$, $b = 11.790(1)$, $c = 11.4332(9)$ Å, $\alpha = 112.530(8)$, $\beta = 94.539(6)$, $\gamma = 103.683(7)^\circ$, $V = 633.01(9)$ Å³ для высокотемпературной модификации).

Окисление железа было подтверждено: (1) наличием экзотермического эффекта при 584 °С на кривых ДСК/ТГА в Ar–O атмосфере и отсутствие этого эффекта в Ar–Ar атмосфере и (2) Мессбауэровской спектроскопией, которая показала изменение валентности железа из Fe^{2+} в Fe^{3+} в образцах, прогретых при 700 °С. Депротонирование также подтверждается исчезновением полос поглощения в области 3600–3000 см⁻¹ на ИК спектрах прокаленных образцов. Дефторирование было зафиксировано по наличию фтора в электронно-зондовых анализах астрофиллита и отсутствию фтора в анализах прокаленных неполированных образцов. Окисление железа приводит к сокращению длин связи $M-O$ в октаэдрическом слое и возрастанию индексов искажения октаэдров MO_6 ($M = Fe^{2+}$, Mn, Mg и Na) и $D\phi_6$ ($D = Ti, Nb$ и Zr , $\phi = OH, O$ и F) (Zhitova et al., 2017).

Высокотемпературное исследование куплетскита и Cs-куплетскита проводилось по той же схеме, что и для астрофиллита. Несмотря на то, что минералы группы куплетскита являются Mn-доминантными членами надгруппы астрофиллита, в их химическом составе присутствие внушительное количество

Fe²⁺ (позиции M1-4). Исследование выявило, что куплетскит и Cs-куплетскит также претерпевают термическое окисление железа с образованием устойчивой при комнатной температуре высокотемпературной дегидроксилированной модификации. Высокотемпературное поведение астрофиллита, куплетскита и Cs-куплетскита в интервале температур 25–475 °С может быть описано как объемное термическое расширение с максимальным коэффициентом термического расширения направленным вдоль направления чередования НОН пакетов. При этом высокотемпературное поведение окисленных модификаций этих минералов в интервале 600–775 °С характеризуется объемным термическим сжатием.

Настоящее исследование является первым примером описания фазового превращения, вызванного термическим окислением железа, сопровождающегося дегидроксилированием для титаносиликатов. Ранее реакции термического окисления железа были описаны для минералов надгруппы турмалина и слюд (Russell and Guggenheim 1999; Chon et al. 2006; Ventruti et al. 2008; Zema et al. 2010; Vačik et al. 2011; Filip et al. 2012), в которых фазовое превращение также происходит с сохранением топологии и симметрии кристаллической структуры. Интересно количественно оценить насколько существенное изменение кристаллической структуры происходит при термическом окислении железа в различных минералах. В качестве одного из параметров для такой оценки может служить сравнение объемов элементарной ячейки исходной (V_0) и окисленной (V_{HT}) модификаций при комнатной температуре ($V_0 \rightarrow V_{HT}$, $(V_0 \rightarrow V_{HT})/V_0$): Fe-обогащенный флогопит 496.4 → 491.1, (0.011) (Zema et al. 2010), Ti-обогащенный флогопит, 494.70 → 489.38, (0.011) (Ventruti et al. 2008), шерл 1604.5 → 1588.5 (0.010) (Filip et al. 2012) и астрофиллит 655.5 → 633.0 (0.034), что показывает гораздо более значительное структурное изменение (искажение), вызванное термическим окислением железа, в астрофиллите нежели в ранее изученных минералах надгруппы турмалина и слюдах. Изменение характера, коэффициентов и анизотропии термического поведения флогопита при нагревании рассматривались как индикаторы изменения его физических свойств (Ventruti et al. 2008). Нужно отметить, что изменение характера термического поведения и анизотропии гораздо более сильно проявлено для астрофиллита в сравнении со слюдами и минералами надгруппы турмалина.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка СПбГУ. Финансовая поддержка данного исследования обеспечена проектом Российского Научного Фонда (17-77-10023).

Vačik P., Ozdin D., Miglierini M., Kardošová P., Pentrák M., Haloda J. Crystallochemical effects of heat treatment on Fe-dominant tourmalines from Dolní Bory (Czech Republic) and Vlachovo (Slovakia) // Physics and Chemistry of Minerals. 2011. Vol. 38. P. 599–611.

Chon C-M, Lee C-K, Song Y., Kim S.A. Structural changes and oxidation of ferroan phlogopite with increasing temperature: in situ neutron powder diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy // Physics and Chemistry of Minerals. 2006. Vol. 33. P. 289–299.

Filip J., Bosi F., Novák M., Skogby H., Tuček J., Čuda J., Wildner M. Iron redox reactions in the tourmaline structure: Hightemperature treatment of Fe³⁺-rich schorl // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2012. Vol. 86. P. 239–256.

Russell R.L., Guggenheim S. Crystal structures of near-endmember phlogopite at high temperatures and heat-treated Ferich phlogopite: the influence of the O, OH, F site // *The Canadian Mineralogist*. 1999. Vol. 37. P. 711–729.

Ventruiti G., Zema M., Scordari F., Pedrazzi G. Thermal behavior of a Ti-rich phlogopite from Mt. Vulture (Potenza, Italy): An in situ X-ray single-crystal diffraction study // *American Mineralogist*. 2008. Vol. 93. P. 632–643.

Zema M., Ventruiti G., Lacalamita M., Scordari F. Kinetics of Fe-oxidation/deprotonation process in Fe-rich phlogopite under isothermal conditions // *American Mineralogist*. 2010. Vol. 95. P. 1458–1466.

Zhitova E.S., Krivovichev S.V., Hawthorne F.C., Krzhizhanovskaya M.G., Zolotarev A.A., Abdu Y.A., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A., Goncharov A.G. High-temperature behaviour of astrophyllite, $K_2NaFe_7^{2+}Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$: a combined X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopic study // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2017. doi:10.1007/s00269-017-0886-1