

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕФЕДОВИТА, Na₅Ca₄(PO₄)₄F

Авдонцева М.С. (margarita.avdontceva@spbu.ru), Кржижановская М.Г. (krzhizhanovskaya@mail.ru), Кривовичев С.В.¹ (skrivovi@mail.ru), Яковенчук В.Н.² (yakovenchuk@geoksc.apatity.ru)

¹ Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский Государственный Университет

² Кольское отделение. Кольский научный центр РАН

THERMAL BEHAVIOUR OF NEFEDOVITE, Na₅Ca₄(PO₄)₄F

Avdontceva M.S., Krzhizhanovskaya M.G., Krivovichev S.V.¹, Yakovenchuk V.N.²

¹ Saint-Petersburg branch. Saint-Petersburg State University

² Kola branch. Kola Science Centre of RAS

Нефедовит Na₅Ca₄(PO₄)₄F – редкий фторфосфат натрия и кальция – был впервые обнаружен А.П. Хомяковым и др. (1983) в Хибинском щелочном массиве и назван в честь выдающегося российского минералога Е.И. Нефедова. Находки минерала связаны сразу с двумя местами – это пегматитовая жила в уртите, обнаруженная на глубине более 600 м в керне, взятом из скважины в районе долины р. Куниок, а также отвал горной выработки на г. Юкспор.

Структура нефедовита изначально была описана как триклинная с ярко выраженной псевдотетрагональностью (Хомяков и др., 1983). Позднее М. Себаис и соавторы (Себаис и др., 1984) провели повторное монокристалльное исследование и уточнили структуру в более высокосимметричной группе *I*-4 ($a = 11.6582(2)$, $c = 5.4111(1)$ Å, $V = 735.45(5)$ Å³, $Z = 2$), используя в качестве модели уже ранее исследованные соединения NaSmSiO₄ и 4{NaYSiO₄}.NaF со схожими параметрами элементарной ячейки, при этом отметив малые триклинные отклонения.

Структура нефедовита может быть описана на основе анионоцентрированных октаэдров [FCa₄Na₂]⁹⁺, которые, объединяясь через общие вершины Na1, образуют цепочки, вытянутые вдоль направления [001]. Тетраэдры (PO₄)³⁻ имеют стандартные структурные характеристики, свойственные фосфатам и наряду с катионами позиции Na2 располагаются в пустотах между цепочками.

Термическое поведение нефедовита изучалось методом терморентгенографии в температурном диапазоне 30 – 600 °С (дифрактометр RigakuUltimaIV (CuKα1+2, 40 кВ, 30 мА, геометрия Брегга - Brentано, позиционно-чувствительный счетчик D-TexUltra)). Коэффициенты термического расширения были рассчитаны с использованием программы DTC (Belousov et al., 2007). Расчет параметров элементарной ячейки показал, что с увеличением температуры, параметр *a* меняется достаточно

интенсивно, в то время как параметр c остается практически неизменным. Расчет коэффициентов теплового расширения показал, что термическое расширение нефедовита имеет анизотропный характер и анизотропия увеличивается с температурой. Наиболее сильное термическое расширение наблюдается в направлении, перпендикулярном цепочкам аниоцентрированных октаэдров, в то время как вдоль цепочек термическое расширение практически отсутствует. Для изучения механизма изменения структуры с увеличением температуры использовался метод рентгеноструктурного анализа.

Рентгеноструктурные исследования кристалла нефедовита проводились на монокристалльном дифрактометре Agilent Technologies Excalibur Eos с использованием монокроматического $MoK\alpha$ излучения при комнатной температуре, $-173\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для нагрева и охлаждения образца использовалась система Oxford Cryosystems Cryostream с температурным диапазоном 80 - 500 К. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены при помощи комплекса программы SHELXS (Sheldrick, 2008) полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении. Поправка на поглощение введена в программном комплексе CrysAlisPro (Agilent Technologies, 2012) эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме шкалирования SCALE3 ABSPACK.

Анализ расстояний и углов внутри и между аниоцентрированными октаэдрами при разных температурах показал, что длина связи $F - X$, где $X = Ca, Na$ внутри аниоцентрированного октаэдра остается практически неизменной при увеличении температуры. Так, разница между длиной связи $Na1 - F1$ при $-173\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет всего 0.005 \AA , в то время как расстояние $Ca - Ca$ двумя цепочками октаэдров значительно увеличивается при увеличении температуры (4.512 \AA при $-173\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4.537 \AA при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$). Таким образом, в случае нефедовита цепочки фторцентрированных октаэдров являются наиболее сильными структурными единицами и практически не изменяются при увеличении температуры. При этом тетраэдры PO_4 вращаются вокруг диагонали $[-110]$ основания тетрагональной ячейки, с чем и связана анизотропия расширения структуры в плоскости (001).

Все исследования были выполнены в Ресурсном Центре «Рентгенодифракционные методы исследования», Научный парк СПбГУ.

CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.36.20 (release 27-06-2012).

Belousov R., Filatov S.K. Algorithm for calculating the thermal expansion tensor and constructing the thermal expansion diagram for crystals // Glass Phys Chem. 2007. Vol. 33. p. 271 – 275.

Sheldrick G. M., Acta Cryst., 2008, A64, 112.

Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Дорохова Г.Н. Нефедовит $Na_5Ca_4(PO_4)_4F$ – новый минерал // Записки ВМО. 1983. 112(4), с. 479 – 483.

Себаус М., Дорохова Г.И., Победимская Е.А., Хомяков А.П. Кристаллическая структура нефедовита и его типоморфизм // Доклады Академии наук СССР. 1984. 278(2), с. 353 - 357.