

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ РЯДА МИНЕРАЛОВ
НАДГРУППЫ АСТРОФИЛЛИТА: ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ Fe^{2+} ,
СОПРОВОЖДАЮЩЕЕСЯ ДЕГИДРОКСИЛАЦИЕЙ

**Житова Е.С. (zhitova_es@mail.ru), Кривовичев С.В., Золотарёв А.А.,
Кржижановская М.Г., Габдрахманова Ф.А.**

Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский государственный университет

HIGH-TEMPERATURE BEHAVIOUR OF SOME ASTROPHYLLITE-
SUPERGROUP MINERALS: THERMAL OXIDATION OF Fe^{2+} , COUPLED
WITH DEHYDROXYLATION

**Zhitova E.S., Krivovichev S.V., Krzhizhanovskaya M.G., Zolotarev A.A.,
Gabbrakhmanova F.A.**

Saint-Petersburg branch. Saint-Petersburg State University

Высокотемпературное исследование минералов надгруппы астрофиллита: астрофиллита $K_2NaFe^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$, куплетскита $K_2NaMn^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$, цезийкуплетскита $Cs_2NaMn^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$ и лобановита $K_2Na(Fe^{2+}_4Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$ в температурном интервале 25-1000°C с помощью терморентгенографии обнаружило у данных минералов фазовый переход при температуре порядка 500°C. Во всех случаях необратимый фазовый переход проходил с сохранением симметрии и сокращением параметров элементарной ячейки и сопровождался визуальным потемнением материала.

Для всех образцов было выполнено исследование с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа, которое показало присутствие экзотермического эффекта при температуре порядка 580°C (разница в температуре объясняется кинетикой нагрева). Запись ИК-спектров с исходных и прокаленных свыше 700°C образцов свидетельствовала, что фазовый переход сопровождается дегидроксиляцией вышеуказанных минералов.

Необратимость фазового перехода и тот факт, что прогретый материал сохраняется в кристаллах, позволили выполнить монокристалльную рентгенографию исходных и прокаленных свыше 600°C минералов. Данное исследование всех 4 минеральных видов показало сокращение параметров элементарной ячейки и объема после прокаливания. Уточнение кристаллических структур астрофиллита, куплетскита, цезийкуплетскита и лобановита и их высокотемпературных модификаций показало сокращение расстояний металл-кислород в октаэдрическом слое. Наиболее существенное сокращение длины связи $Me-O$ было зафиксировано для атомов кислорода, которые связаны с водородом (являются гидроксильными группами). Разная

доля сокращения длин связей $Me-O$ приводит к увеличению степени искажения октаэдров MeO_6 .

Полученные с помощью аналитических методов данные позволили объяснить данный фазовый переход как следствие термического окисления железа, сопровождающегося дегидроксилизацией соединения и проходящего по схеме $Fe^{2+} + OH^- \rightarrow Fe^{3+} + O^{2-} + \frac{1}{2} H_2 \uparrow$.

В основном, высокотемпературное поведение изученных минералов характеризуется расширением в температурном интервале 25-500°C и сжатием в диапазоне температур 500-775°C. Разложение астрофиллита, куплетскита, цезийкуплетскита и лобановита происходит при температуре порядка 775 °C. Более детальная характеристика высокотемпературного поведения и фазового перехода будет приведена в докладе.

Данная работа поддержана Грантами Президента РФ для научных школ НШ-10005.2016.5 и молодых кандидатов наук МК-3296.2015.5.