

УДК 548.736+549.73 (460.33)

ГРУППА ПСЕВДОБРУКИТА: КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЖЕЛЕЗИСТОГО АНАЛОГА АРМОЛКОЛИТА

© 2021 г. О. Н. Кажева^{1,*}, Н. В. Зубкова², К. Шефер³, Н. В. Чуканов^{1,2},
член-корреспондент РАН И. В. Пеков², С. Н. Бритвин⁴, академик РАН Д. Ю. Пушаровский²

Поступило 23.12.2020 г.

После доработки 23.12.2020 г.

Принято к публикации 24.12.2020 г.

Изучена кристаллическая структура потенциально нового минерала – железистого аналога армолколита с идеализированной формулой $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5$ из пневматолитовой минеральной ассоциации минералов, генетически связанной с лампроитовым комплексом ЮВ Испании. Изученный минерал ромбический, пространственная группа *Stct*, параметры элементарной ячейки: $a = 3.7325(1)$, $b = 9.7649(4)$, $c = 9.9902(3)$ Å, $V = 364.12(2)$ Å³. Кристаллохимическая формула $M^1(\text{Mg}_{0.19}\text{Fe}_{0.25}^{2+}\text{Fe}_{0.26}^{3+}\text{Ti}_{0.30})^{2.86+}[M^2(\text{Ti}_{0.65}\text{Fe}_{0.27}^{3+}\text{Fe}_{0.08}^{2+})^{3.57+}]_2\text{O}_5$ ($Z = 4$) находится в хорошем согласии с химическим составом минерала.

Ключевые слова: двойные оксиды, группа псевдобрукита, железистый аналог армолколита, рентгеноструктурный анализ, катионная упорядоченность, лампроит, Альхорра, Испания

DOI: 10.31857/S2686739721040095

Двойные оксиды, относящиеся к структурному типу псевдобрукита, а именно, псевдобрукит $(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_5$ и армолколит $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{Ti}_2\text{O}_5$ – достаточно характерные минералы высокотемпературных, низкобарических формаций, включая обогащенные титаном базальты, андезиты, риолиты, лампроиты и некоторые типы лунных пород [1–3]. Описаны аналогичные фазы техногенного происхождения из шлаков и продуктов горения отвалов, содержащих бурый уголь [4, 5]. Результаты синтеза соединений такого типа приведены в ряде публикаций [1, 6]. Исследования природных двойных оксидов, относящихся к структурному типу псевдобрукита, интересны еще и ввиду хорошо сбалансированной анизотропии термического расширения, что открывает перспективы их использования в качестве термисторов, электропроводящих, оптических и магнитных материалов, катализаторов,

фотокатализаторов, дешевых термически стабильных фильтров для дизеля, термостойких пигментов для красок, пластиков, резины, энергосберегающих материалов (охлаждающие пигменты), а также огнеупорной керамики с низким коэффициентом термического расширения. Характер катионного упорядочения/разупорядочения и собственно состав этих минералов, включая валентное состояние Fe, определяют их основные кристаллохимические особенности, а также влияют на термическую стабильность.

В кристаллической структуре минералов группы псевдобрукита с общей формулой $M(1)M(2)_2\text{O}_5$ [5, 7] катионы M (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и Ti^{4+}) занимают две кристаллографически независимые позиции $M(1)$ и $M(2)$ (позиции Уайкова *4c* и *8f* соответственно). Эти катионы имеют октаэдрическую координацию, и их позиции, как правило, характеризуются смешанной заселенностью, причем в позиции $M(2)$ всегда доминирует титан, а в $M(1)$ – Fe^{3+} (в псевдобруките) или Mg (в армолколите). Атомы кислорода занимают три кристаллографически независимые позиции. Все позиции в структуре частные. Октаэдры через общие ребра объединены в триады, в центре которых находится $M(1)$ -центрированный октаэдр, а внешние октаэдры заполняют катионы $M(2)$. Соединяясь через общие вершины октаэдров $M(2)\text{O}_6$, триады образуют цепочки, вытянутые вдоль оси c (рис. 2, 3). В свою очередь, цепочки объединяются между

¹ Институт проблем химической физики
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

² Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³ Gustav Stresemann-Strasse 34, 74257 Untereisesheim,
Germany

⁴ Санкт-Петербургский университет,
Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: koh@icp.ac.ru



Рис. 1. Кристаллы Fe²⁺-аналога армоколита (1) в ассоциации с энстатитом (2) и санидином (3). Ширина изображения 3 мм. Фотограф Марко Буркхардт.

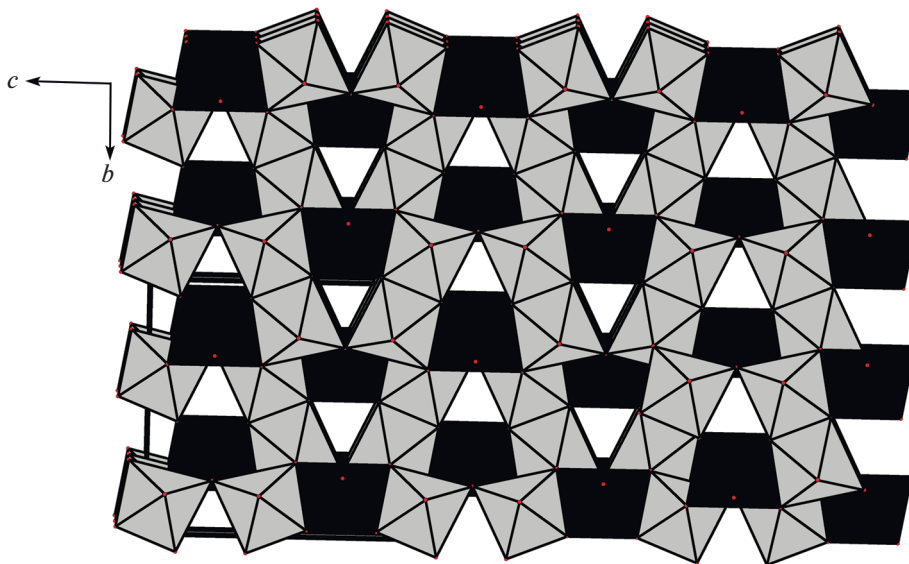


Рис. 2. Кристаллическая структура армоколита в проекции вдоль оси *a*. Черные октаэдры – M1O₆, серые октаэдры – M2O₆.

собой через общие ребра и вершины октаэдров с образованием трехмерного псевдокаркаса.

Для синтетического Fe²⁺-аналога армоколита Fe²⁺Ti₂O₅ на основе данных по мессбауэровским спектрам и дифракции нейтронов показано, что при высоких температурах синтеза (выше 1700°C) позиция M2 полностью заселена титаном, тогда как в продуктах более низкотемпературного синтеза (при температурах 1200°C и ниже) титан распределяется между двумя катионными позициями [6]. Однако из цитированной работы неясно, были ли синтезированные соединения термодинамически равновесными в условиях их синтеза, или же речь идет о метастабильных фазах.

Изоморфизм и некоторые кристаллохимические закономерности минералов группы псевдобрукита из лампроитов Испании рассмотрены в [8]. В частности, показано, что вариации содержания различных компонентов в этих минералах находятся в пределах Mg_{0.2–0.7}Fe_{0–0.6}²⁺Fe_{0.2–1.6}³⁺Ti_{1.2–1.9}O₅, а основная схема изоморфизма – Ti⁴⁺ + 3Fe²⁺ ↔ 2Mg²⁺ + 2Fe³⁺. Однако в этой работе не обсуждается распределение разновалентных ионов железа по позициям кристаллической структуры.

В настоящей работе изучена кристаллическая структура минерала по составу, отвечающему промежуточному члену трехкомпонентной си-

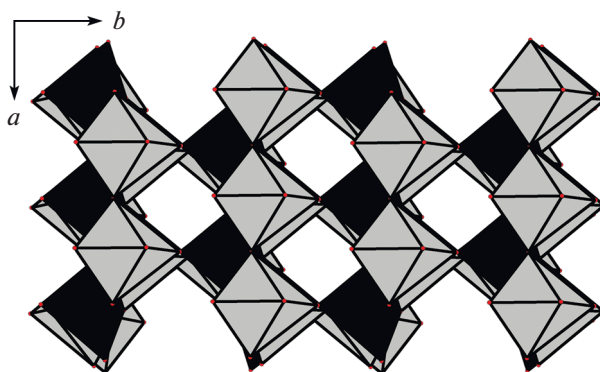


Рис. 3. Кристаллическая структура армолколита в проекции вдоль оси *c*. Черные октаэдры – $M1O_6$, серые октаэдры – $M2O_6$.

стемы твердых растворов псевдобрукит–армолколит– Fe^{2+} -аналог армолколита (последний, у которого конечный член отвечает формуле $Fe^{2+}Ti_2O_5$, не имеет минералогического названия). Образцы с этим минералом, собранные в заброшенном карьере по добыче строительного камня близ деревни Лос Ньетос (Los Nietos), муниципалитет Альхорра (Aljorra), автономная область Мурсия (Murcia), ЮВ Испания, представляют собой фрагменты кавернозного лампроита, содержащего фенокристы серпентинизированного форстерита [9, 10]. Пневматолитовая ассоциация представлена санидином, пироксеном, фторфлогопитом и минералами группы псевдобрукита, кристаллы которых нарастают на стенки миароловых полостей. Железистый аналог армолколита образует коричневые досковидные кристаллы длиной до 3 мм с удлинением вдоль (010), уплощенные по (100).

Химический состав минерала определен методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа “Tescan” Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 400 пА, диаметр электронного зонда 160 нм) и использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца “INCA Energy” 450. В качестве

стандартов использовались MgO и чистые Ti и Fe (предварительные измерения показали, что содержания остальных элементов ниже порога обнаружения электронно-зондовым методом). Изученный кристалл довольно однороден по составу. Содержания компонентов (средние значения по трем локальным анализам; в скобках приведены пределы; все железо дано в форме FeO, мас. %): MgO 3.40 (3.01–3.75), FeO 37.87 (37.20–38.04), TiO_2 55.74 (55.20–56.38), сумма 97.01. Эмпирическая формула, рассчитанная на 3 катиона и 5 атомов кислорода: $Mg_{0.19}Fe_{0.41}^{2+}Fe_{0.80}^{3+}Ti_{1.60}O_5$. Формульные коэффициенты для Fe^{2+} и Fe^{3+} определены с учетом условия баланса зарядов и соответствуют 12.83 мас. % FeO и 27.83 мас. % Fe_2O_3 . Сумма анализа в этом случае составляет 99.80 мас. %, что косвенно подтверждает корректность такого расчета.

Рентгенограмма порошка, полученная на дифрактометре “Rigaku” R-AXIS Rapid II с цилиндрическим IP детектором (монохроматизированное $CoK\alpha$ -излучение, геометрия Дебая–Шеррера, $d = 127.4$ мм, экспозиция – 15 мин), однозначно подтверждает принадлежность изученного минерала к структурному типу псевдобрукита. Рассчитанные по порошковым данным

Таблица 1. Координаты (*x*, *y*, *z*), параметры тепловых смещений ($U_{э\text{кв}}$, Å²) атомов, кратность позиций (*Q*) и заселенности атомных позиций (s.o.f.)

Позиция	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{э\text{кв}}$	<i>Q</i>	s.o.f.
<i>M</i> (1)	0	0.18945(6)	0.75	0.0072(2)	4	$Fe_{0.51}Mg_{0.19}Ti_{0.30}$
<i>M</i> (2)	0	0.13558(4)	0.43583(4)	0.0067(1)	8	$Ti_{0.65(1)}Fe_{0.35(1)}$
<i>O</i> (1)	0	0.3112(2)	0.5699(2)	0.0088(4)	8	1
<i>O</i> (2)	0.5	0.2654(3)	0.75	0.0092(5)	4	1
<i>O</i> (3)	0	0.0472(2)	0.6158(2)	0.0101(4)	8	1

Таблица 2. Локальный баланс валентностей [14] (для каждого из трех вариантов приведены валовая и кристаллохимическая формулы)

Fe _{1.21} Mg _{0.19} Ti _{1.60} O ₅ (Fe _{0.51} Mg _{0.19} Ti _{0.30})(Ti _{0.65} Fe _{0.35}) ₂ O ₅				
	O(1)	O(2)	O(3)	Σ
<i>M</i> (1)	0.34 ^{→x2}	0.49 ^{→x2}	0.60 ^{→x2}	2.86
<i>M</i> (2)	↓x2 0.67 ^{→x2} ↓x2 0.37	0.46	0.82	3.57
		↓x2	0.58	
		1.90	2.00	
Fe _{1.14} Mg _{0.2} Ti _{1.66} O ₅ (Fe _{0.5} Mg _{0.2} Ti _{0.3})(Ti _{0.68} Fe _{0.32}) ₂ O ₅				
	O(1)	O(2)	O(3)	Σ
<i>M</i> (1)	0.34 ^{→x2}	0.49 ^{→x2}	0.60 ^{→x2}	2.86
<i>M</i> (2)	↓x2 0.68 ^{→x2} ↓x2 0.38	0.46	0.83	3.62
		↓x2	0.59	
		1.90	2.02	
Fe _{0.86} Mg _{0.2} Ti _{1.94} O ₅ (Fe _{0.4} Mg _{0.2} Ti _{0.4})(Ti _{0.77} Fe _{0.23}) ₂ O ₅				
	O(1)	O(2)	O(3)	Σ
<i>M</i> (1)	0.35 ^{→x2}	0.50 ^{→x2}	0.61 ^{→x2}	2.92
<i>M</i> (2)	↓x2 0.70 ^{→x2} ↓x2 0.38	0.47	0.85	3.70
		↓x2	0.60	
		1.94	2.06	

параметры ромбической элементарной ячейки таковы: $a = 3.7331(6)$, $b = 9.768(1)$, $c = 9.991(1)$ Å, $V = 364.3(1)$ Å³.

Трехмерный набор дифракционных отражений получен для монокристалла с размерами 0.17 × 0.11 × 0.08 мм при комнатной температуре с использованием монокристалльного дифрактометра “Xcalibur” S CCD на MoKα-излучении ($\lambda = 0.71073$ Å) для полной сферы обратного пространства в интервалах углов θ от 4.08 до 30.40°. Обработка экспериментальных данных производилась с помощью пакета программ CrysAlis v. 1.171.39.46.

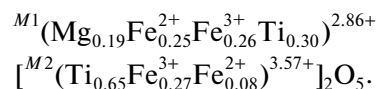
Параметры ромбической элементарной ячейки, уточненные с использованием 1710 отражений: $a = 3.7325(1)$, $b = 9.7649(4)$, $c = 9.9902(3)$ Å, $V = 364.12(2)$ Å³, $Z = 4$. Кристаллическая структура определена на основе прямых методов в рамках пространственной группы *Stct* и уточнена в анизотропном приближении тепловых колебаний атомов с использованием комплекса программ SHELX-97 [11]. Заключительный фактор расходимости составил 0.0183 для 301 независимого отражения с $I > 2\sigma(I)$. Координаты атомов и параметры их тепловых смещений приведены в табл. 1.

В исследованном нами образце наиболее вероятное распределение катионов соответствует структурной формуле $M^{(1)}(Fe_{0.51}Mg_{0.19}Ti_{0.30})M^{(2)}(Ti_{0.65}Fe_{0.35})_2O_5$. *M*(2)-октаэдр искажен сильнее, чем *M*(1)-октаэдр. Длины связей *M*(1)—O находятся в диапазоне 1.930(2)—2.156(2) Å, диапазон длин связей *M*(2)—O составляет 1.858(2)—2.176(2) Å. Средние длины связей в октаэдрах *M*(1)O₆ и *M*(2)O₆ составляют 2.032 и 2.000 Å соответственно.

В табл. 2 приведены результаты расчета сумм валентных усилий для различных составов: первый блок табл. 2 соответствует финальному составу, уточненному с использованием данных электронно-зондового анализа, второй и третий — границам диапазона уточнения, в котором *R*-фактор имеет практически постоянное минимальное значение, близкое к 0.018. Так как отношение Fe²⁺ : Fe³⁺ в позициях *M*(1) и *M*(2) изначально неизвестно, при расчете сумм валентных усилий использовалось усредненное значение $R_o = 1.712$ Å.

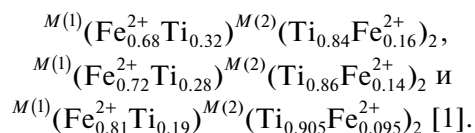
Из сравнения данных, приведенных в табл. 2, видно, что оптимальным является состав, соответствующий эмпирической формуле, рассчитанной по электронно-зондовым данным: для этого состава сумма валентных усилий на всех катионах формулы, рассчитанной на $Z = 4$, строго равна теоретической величине общего заряда на этих катионах (+10 в сбалансированной по зарядам формуле с пятью атомами кислорода), тогда как остальные варианты дают завышенные суммы валентных усилий.

Сбалансированная по зарядам кристаллохимическая формула, рассчитанная в предположении о том, что средний заряд катионов в позиции *M*(2) равен сумме валентных усилий на этой позиции, следующая:



В этой формуле средний заряд катионов в позиции *M*(1) (+2.86) в точности совпадает с суммой валентных усилий на этой позиции (+2.86), что подтверждает корректность полученных структурных данных.

Полученное распределение титана между позициями $M(1)$ и $M(2)$ в природном железистом аналоге армолколита согласуется с литературными данными для трех синтетических образцов соединения $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5$ со структурой псевдобрукита и кристаллохимическими формулами



Во всех случаях титан распределяется между позициями $M(1)$ и $M(2)$, доминируя в последней.

В заключение остановимся на вопросе статуса изученного в настоящей работе Mg–Fe–Ti-оксида как минерального вида. В настоящее время приняты два критерия для определения доминирующего катиона в позиции кристаллической структуры [12, 13]. Согласно критерию среднего заряда, видообразующим компонентом является тот, заряд которого наиболее близок к среднему заряду катионов в данной позиции. Для позиции $M(1)$ с заселенностью $(\text{Mg}_{0.19}\text{Fe}_{0.25}^{2+}\text{Fe}_{0.26}^{3+}\text{Ti}_{0.30})$ средний заряд (+2.86) близок к 3 и, следовательно, катион Fe^{3+} должен рассматриваться как видообразующий в данном минерале и, таким образом, этот минерал следовало бы рассматривать как разновидность псевдобрукита. С другой стороны, согласно критерию преобладающей валентности изученный минерал является $M^{(1)}M^{2+}$ -доминантным (суммы двух-, трех- и четырехвалентных катионов в позиции $M(1)$ равны 0.44, 0.26 и 0.30 соответственно) при доминировании катиона Fe^{2+} , который, таким образом, должен рассматриваться как видообразующий. Полученное противоречие показывает, что принятые в настоящее время принципы выделения минеральных видов нуждаются в уточнении.

Мы рассматриваем критерий преобладающей валентности как предпочтительный в данном случае, так как он приводит к идеализированной формуле $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5$, которая по содержанию титана (2 атома на формулу) ближе к эмпирической формуле (1.6 атома на формулу), чем идеализированная формула псевдобрукита $\text{Fe}_2^{3+}\text{TiO}_5$. Однако окончательное решение о статусе изученного минерала может быть принято только после того, как будут сформулированы правила выделения минеральных видов в подобных случаях.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Рентгенографическое исследование минерала осуществлено при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 19-17-00050). Изучение его химического состава и кристаллохимический анализ выполнены по теме Государственного задания, номер государственной регистрации АААА-А19-119092390076-7. Рентге-

новское изучение порошка минерала осуществлено на оборудовании ресурсного центра “Рентгенодифракционные методы исследования” СПбГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bowles J.F.W. Definition and Range of Composition of Naturally Occurring Minerals with the Pseudobrookite Structure // Amer. Mineral. 1988. V. 73. P. 1377–1383.
2. Anderson A.T., Bunch T.E., Cameron E.N., Haggerty S.E., Boyd F.R., Finger L.W., James O.B., Keil K., Prinz M., Ramdohr P., El Goresy A. Armalcolite: A New Mineral from the Apollo 11 Samples // Geochim. Cosmochim. Acta. 1970. V. 34. Suppl. 1. P. 55–63.
3. Pedersen A.K. Armalcolite-bearing Fe–Ti Oxide Assemblages in Graphite-equilibrated Salic Volcanic Rocks with Native Iron from Disko, Central West Greenland // Contr. Mineral. Petrol. 1981. V. 77. P. 307–324.
4. Lapin V.V., Kurtzeva N.N., Ostrogorskaya O.P. The Composition of Anosovite and of the Titanium Sesquioxide in Titanium-rich Slags // Doklady Akademii Nauk SSSR. 1956. V. 109. P. 824–827 (in Russian).
5. Соколова Е.В., Егоров-Тисменко Ю.К., Нишанбаев Т. Кристаллическая структура армалколита // Вестн. Моск. ун-та. сер.4. Геология. 1991. № 3. С. 82–86.
6. Teller R.G., Antonio M.R., Grau A.E., Gueguin M., Kostiner E. Structural Analysis of Metastable Pseudobrookite Ferrous Titanium Oxides with Neutron Diffraction and Mössbauer Spectroscopy // J. Solid State Chem. 1990. V. 88 (2). P. 334–350.
7. Shiojiri M., Sekimoto S., Maeda T., Ikeda Y., Iwauchi K. Crystal Structure of Fe_2TiO_5 // Phys. Stat. Sol. (a). 1984. V. 84. P. 55–64.
8. Brigatti M.F., Contini S., Capredi S., Poppi L. Crystal Chemistry and Cation Ordering in Pseudobrookite and Armalcolite from Spanish Lamproites // Eur. J. Mineral. 1993. V. 5. P. 73–84.
9. Pellicer M.J. Estudio petrológico y geoquímico de un Nuevo yacimiento de rocas lamproíticas situado en las proximidades de Aljorra (Murcia) // Estudios Geológicos 1973. V. 29. P. 99–106 (in Spanish).
10. Contini S., Venturelli G., Toscani L., Capredi S., Barbieri M. Cr–Zr-armalcolite-bearing Lamproites of Cancarix, SE Spain // Mineral. Mag. 1993. V. 57. P. 203–216.
11. Sheldrick G.M. A Short History of SHELX // Acta Crystallogr. 2008. V. A64. P. 112–122.
12. Bosi F., Hatert F., Hålenius U., Pasero M., Miyawaku R., Mills S. On the Application of the IMA–CNMNC Dominant-valency Rule to Complex Mineral Compositions // Mineral. Mag. 2019. V. 83. P. 627–632. <https://doi.org/10.3390/min9100591>
13. Bosi F., Biagioni C., Oberti R. On the Chemical Identification and Classification of minerals // Minerals. 2019. V. 9(591), 12 p. <https://doi.org/10.3390/min9100591>
14. Gagné O.C., Hawthorne F.C. Comprehensive Derivation of Bond-valence Parameters for Ion Pairs Involving Oxygen // Acta Crystallogr. 2015. V. B71. P. 562–578.

PSEUDOBROOKITE GROUP: CRYSTAL CHEMICAL FEATURES OF THE ARMALCOLITE Fe²⁺ ANALOGUE

**O. N. Kazheva^{a,#}, N. V. Zubkova^b, Ch. Schäer^c, N. V. Chukanov^{a,b},
Corresponding Member of the RAS I. V. Pekov^b, S. N. Britvin^d,
and Academician of the RAS D. Yu. Pushcharovskiy^b**

^a *Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russian Federation*

^b *Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

^c *Gustav Stresemann-Strasse 34, 74257 Untereisesheim, Germany*

^d *Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russian Federation*

[#] *E-mail: koh@icp.ac.ru*

The crystal structure of a potentially new mineral, Fe²⁺-dominant analogue of armalcolite with the idealized formula Fe²⁺Ti₂O₅ has been solved. The sample studied originates from a pneumatolytic association related to the lamproite complex of SE Spain. The mineral is orthorhombic, space group *Cmcm*, the unit-cell parameters are: $a = 3.7325(1)$, $b = 9.7649(4)$, $c = 9.9902(3)$ Å, $V = 364.12(2)$ Å³. The crystal-chemical formula $M^1(\text{Mg}_{0.19}\text{Fe}_{0.25}^{2+}\text{Fe}_{0.26}^{3+}\text{Ti}_{0.30})^{2.86+} [M^2(\text{Ti}_{0.65}\text{Fe}_{0.27}^{3+}\text{Fe}_{0.08}^{2+})^{3.57+}]_2\text{O}_5$ ($Z = 4$) is in a good agreement with the chemical composition of the mineral.

Keywords: double oxides, pseudobrookite group, armalcolite Fe²⁺ analogue, X-ray structural analysis, cation ordering, lamproite, Aljorra, Spain