

На правах рукописи

УДК 548.736.6

Казанцев Сергей Сергеевич

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ НА
СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МИНЕРАЛОВ И СИНТЕТИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ С ОКТАЭДРИЧЕСКИМИ И СМЕШАННЫМИ КАРКАСАМИ**

01.04.18 – Кристаллография, физика кристаллов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

МОСКВА 2006

Работа выполнена в Институте кристаллографии имени А. В. Шубникова Российской академии наук.

Научные руководители:

Чл.-корр. РАН, профессор
Пушаровский Дмитрий Юрьевич,

кандидат физико-математических наук
Максимов Борис Алексеевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Асланов Леонид Александрович

доктор физико-математических наук, профессор
Имамов Рафик Мамед-Оглы

Ведущая организация:

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

Защита состоится «___» _____ 2007 г. в ___ ч. ___ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при Институте кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН по адресу 119333, г. Москва, Ленинский пр. 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН

Автореферат разослан «___» _____ 200 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 002.114.01
кандидат физико-математических наук



В.М. Каневский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Одна из важнейших проблем современного естествознания - получение новых материалов с комплексом заданных свойств – требует всестороннего рассмотрения взаимосвязей между составом вещества, его строением и устойчивостью в различных физико-химических условиях. В то же время изучение и моделирование структурных перестроек кристаллов под влиянием давлений, температур и химических замещений направлено не только на решение задач наук о материалах, но и является одним из основных методов исследования вещественного состава глубинных оболочек Земли, недоступных для непосредственного изучения. Отметим, в частности, что более 90% вещества во Вселенной находится под давлением, превышающим 1 ГПа. Изучение структуры, свойств и трансформаций минералов, подвергнутых воздействию высоких давлений, играет ключевую роль в решении таких фундаментальных проблем физики и химии Земли, как формирование и эволюция планеты, геодинамические режимы земной коры и мантии, а также ряда других актуальных для современного естествознания задач.

При этом используются данные теоретических квантовохимических расчетов и сейсмических наблюдений, однако главную роль играют результаты экспериментов с использованием камер высокого давления. Идею такого рода исследований заложил в 1936 г. британский кристаллограф Дж.Бернал, который предположил, что скачок в скоростях сейсмических волн на глубине 400 км связан с перестройкой оливина в более плотную модификацию со структурой шпинели.

Наблюдаемое в последние годы усовершенствование техники экспериментов с использованием алмазных наковален способствует изучению при высоких давлениях широкого спектра физических и химических свойств большой группы минералов и их синтетических аналогов. Уже сейчас эти данные позволили сформулировать ряд принципов кристаллохимии высоких давлений и температур, расширяющих научные представления о состоянии вещества в глубинных геосферах, в частности, об изменении электронной структуры атомов ряда химических элементов и трансформации их свойств. Кроме того, они позволили обосновать новую модель строения Земли, ключевым моментом которой является выделение средней мантии. Этот краткий

обзор некоторых результатов, достигнутых с использованием рентгеновских камер высокого давления, свидетельствует о значительной актуальности изучения поведения веществ при высоких давлениях для современного материаловедения и структурной минералогии.

Цель работы - изучение структурных перестроек кристаллов под влиянием давлений, температур и химических замещений на примере четырех групп химических соединений. Три из них представлены минералами и их синтетическими аналогами, а четвертая – технологически важными синтетическими кристаллами семейства лангасита.

В ходе выполнения диссертационной работы решались следующие **задачи**:

- 1) Изучение методик рентгеновского исследования монокристаллов в камерах высокого давления с алмазными наковальнями.
- 2) Исследование структурных перестроек у соединений с октаэдрическими каркасами на примере минералогических групп стибиотанталита и холтита под влиянием высоких давлений и изоморфных замещений.
- 3) Изучение сжимаемости химически различных представителей семейства стиллвеллита.
- 4) Поиск структурными методами фазовых переходов в соединениях группы лангасита.

Научная новизна работы

В ходе выполнения работы уточнено семь кристаллических структур минералов и синтетических соединений, в том числе при высоких давлениях и низких температурах; из них впервые определены структуры 4 фаз: 3 минералов (в том числе фазы высокого давления висмутоколумбита) и новой моноклинной формы представителя семейства лангасита.

В результате проведенных экспериментов установлен механизм фазовых трансформаций в структурном типе стибиотанталита под влиянием давления, температуры и химических замещений, структурные различия двух модификаций холтита, существование моноклинной формы монокристалла $\text{La}_3\text{SbZn}_3\text{Ge}_2\text{O}_{14}$ из семейства лангасита, ранее полученной у отдельных представителей этого семейства лишь при высоком давлении.

Практическая значимость

Установление связей при различных давлениях и температурах между химическим составом, атомным строением и физическими свойствами важно для физики твердого тела и практического материаловедения.

Данные по двум модификациям холтита включены в международную базу данных ICSD и будут использованы в учебных курсах по рентгенографии минералов и неорганических соединений на химическом и геологическом факультетах МГУ.

Для перспективного пьезоэлектрика – $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ – показано отсутствие низкотемпературных фазовых переходов вплоть до гелиевых температур.

Проведенные эксперименты способствовали развитию рентгенографии высоких давлений на основе использования синхротронных источников с применением CCD-детекторов.

На защиту выносятся следующие положения:

1. В структурном типе стибитанталита происходит фазовый переход, связанный с потерей центра инверсии и обусловленный взаимным разворотом октаэдров, формирующих каркас. Установлена его зависимость от давления и химического состава.
2. Обосновано существование фазового перехода в структурном типе стиллвеллита при давлении 4.5-4.8 ГПа.
3. Структурные отличия в ряду холтит I – холтит II, связанные с различным заполнением гексагональных туннелей октаэдрических каркасов, вызваны различным содержанием сурьмы в составе этих минералов.
4. Установлено существование при атмосферном давлении моноклинной модификации монокристалла $\text{La}_3\text{SbZn}_3\text{Ge}_2\text{O}_{14}$ из семейства лангасита, ранее полученной для кристаллов $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ и $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ под влиянием высокого давления.

Личный вклад автора

- Автором подготовлены к исследованию моно- и поликристаллические образцы соединений групп стибитанталита, холтита и стиллвеллита;

выполнены эксперименты по сжатию и рентгенографии висмутоколумбита и двух представителей группы стиллвеллита в камерах высокого давления.

- Уточнение всех кристаллических структур и сравнительный анализ полученных данных выполнялись при непосредственном участии автора.
- Постановка задачи, интерпретация и обсуждение полученных результатов осуществлялись совместно с научными руководителями.

Апробация работы

По материалам диссертации опубликовано 15 печатных работ, из них 6 статей и 9 тезисов докладов. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Результаты работы докладывались: на молодёжном конкурсе научных работ ИКРАН в 2002 году (работа удостоена премии Н.В. Белова), на международной школе по кристаллографии высоких давлений, Эриче, Италия, 2003;

На международных и национальных конференциях: III Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ-2001), Москва, 2001; Юбилейной конференции РФФИ «Геология, геохимия и геофизика на рубеже 21 века», Москва, 2002; IV Международном симпозиуме «Минералогические музеи», Санкт-Петербург, 2002; IV Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ-2003), Москва, 2003; III Национальной кристаллохимической конференции, Черноголовка, 2003; XV Международном совещании по рентгенографии и кристаллохимии минералов, Санкт-Петербург, 2003; III Международной конференции «Фазовые превращения при высоких давлениях», Черноголовка, 2004; 22th European Crystallographic Meeting, Budapest, Hungary, 2004.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, объединенных в три части, выводов и библиографии. Общий объём диссертации – 129 страниц, включая 30 рисунков и 29 таблиц. Список литературы содержит 116 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дана общая характеристика диссертационной работы и ее структуры: показана актуальность темы исследований, сформулированы цели работы, приведены сведения об апробации полученных результатов, отражена их научная новизна и практическая значимость.

Часть I Литературный обзор

Обзорная часть работы включает в себя две главы, первая из которых содержит описание методик рентгеновских экспериментов на монокристаллах при высоких давлениях, а во второй проводится анализ последних работ, посвященных применению подобных экспериментов для моделирования преобразований минералов в глубинных оболочках Земли.

Глава 1 Методики проведения рентгендифракционных экспериментов на монокристаллах при высоких гидростатических давлениях

Глава посвящена описанию методик рентгеновских экспериментов в камерах с алмазными наковальнями и их особенностям при работе с монокристаллами. Описано строение наиболее распространенной камеры типа Меррилл-Бассетт [1] и ее более поздних модификаций, а также особенности экспериментальной работы с ними. Рассмотрены нюансы экспериментов, связанные с их подготовкой и планированием, учетом поглощения рентгеновских лучей, обработкой полученных данных, требования и ограничения к проведению дифракционного эксперимента.

Глава 2 Использование рентгенографии высоких давлений при исследовании минеральных трансформаций в глубинных оболочках Земли

Глава посвящена обзору последних работ, анализирующих минеральное разнообразие мантии Земли [2-4]. В основном используются данные последних публикаций в этой области [5], [6]. Отмечено, что минералы земной коры и глубинных геосфер существенно различаются по своим свойствам и структурам. При этом следует иметь в виду, что большинство заключений о строении минералов мантии делается на основе экспериментов и модельных расчетов.

Многие фиксируемые в глубинных геосферах скачки в скоростях сейсмических волн коррелируют со структурными перестройками мантийных минералов [7]. При этом часть таких границ является глобальными, часть

локальными, но и они вполне могут соответствовать трансформациям минералов [8], [9].

Описывается новая модель строения Земли, предложенная при участии одного из научных руководителей работы – Д.Ю.Пушаровского в [6] на основе анализа распространения плотностных неоднородностей в мантии, новой информации о внутримантийных геофизических рубежах и данных о минеральных преобразованиях при высоких давлениях. Ее ключевым положением является выделение между уровнями 840-1700 км средней мантии, отделенной от верхней и нижней зонами раздела мощностью соответственно 170 и 500 км.

Отмечено, что хотя минералогическое разнообразие глубинных оболочек существенно меньше по сравнению с земной корой, тем не менее новые данные убеждают, что мантийная минералогия совсем не так примитивна, как это допускалось еще два-три десятилетия назад.

С каждым годом представления о мантийной минералогии расширяются, а список минералов, присутствие которых допускается в глубинных геосферах, непрерывно пополняется, что в значительной степени связано с развитием экспериментальных технологий.

Часть II Рентгеновские эксперименты на монокристаллах при высоких давлениях

Вторая часть работы, также состоящая из двух глав, посвящена монокристалльным рентгеновским дифракционным экспериментам при высоких давлениях. В рамках диссертационной работы такие исследования выполнены на монокристалле висмутоколумбита BiNbO_4 (глава 3) и двух химически разных кристаллах со структурным типом стиллвеллита, а именно монокристалле цериевого стиллвеллита CeBSiO_5 и его бариевого аналога BaBPO_5 (глава 4).

Глава 3 Рентгеновские исследования висмутоколумбита

Структурный тип стибиотанталита SbTaO_4 (описанный в 1938 г. в [10]) включает большое количество природных и синтетических соединений с общей формулой $\text{A}^{3+}\text{B}^{5+}\text{O}_4$, где $\text{A} = \text{Bi}, \text{Sb}, \text{Sn}$, $\text{B} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{W}, \text{Sb}$. Соединения со структурой типа стибиотанталита кристаллизуются в рамках ромбической сингонии (пр. гр. – $Pnna$ или $Pna2_1$). Структуры характеризуются слоистым мотивом, в котором слои соединенных вершинами В-октаэдров перемежаются со слоями полиэдров А-катионов. Все соединения со структурой типа

стибиотанталита характеризуются присутствием атомов А (Sb, Bi, Sn) с неподеленной парой электронов.

В рамках данной работы эксперименты проводились на следующих представителях этого структурного типа:

- Монокристалл висмутоколумбита $\text{Bi}(\text{Nb}_{0.79}\text{Ta}_{0.21})\text{O}_4$ ($Pnna$, $a = 5.668(1)$, $b = 11.725(2)$, $c = 4.971(1)$ Å, $V = 330.4$ Å³, $Z = 4$) исследован при высоких давлениях в диапазоне 0.59-9.56 ГПа (автодифрактометр CAD4, MoK_α -излучение, модифицированная камера Merrill-Bassett, гидростатическая жидкость – смесь спиртов, эталон давления – α -кварц);

- Методом Ритвельда по порошковым данным определена структура фазы промежуточного состава $(\text{Sb}_{0.52}\text{Bi}_{0.48})(\text{Nb}_{0.71}\text{Ta}_{0.29})\text{O}_4$ ($Pnna$, $a = 5.6219(2)$, $b = 11.7861(6)$, $c = 4.9596(2)$ Å, $V = 330.4$ Å³, $Z = 4$) на автодифрактометре STOE-STADIP (Ge(111)-монокроматор, $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -излучение, Si-эталон, $4.0 \leq 2\theta \leq 54.0^\circ$, $R_{wp} = 5.62$).

При исследовании монокристалла висмутоколумбита определена зависимость параметров элементарной ячейки от давления, изотермический модуль объемного сжатия $K_0 = 67(3)$, $K'_0 = 7.8(3)$ ГПа. Кристаллическая структура образца уточнялась при двух значениях давления – 2.59(7) и 9.56(7) ГПа. Расхождения в сжимаемости параметров элементарной ячейки (рис. 1) позволили предполагать наличие фазового перехода при значениях давления около 3 ГПа.

Он был подтвержден исследованием кристаллической структуры при высоком (9.56 ГПа) давлении. Установлено, что высокобарическая модификация висмутоколумбита кристаллизуется в пр.гр. $Pna2_1$, в то время как при атмосферном давлении и давлении 2.59 ГПа для него характерна centrosymmetric пр. гр. $Pnna$. Влияние давления на кристаллическую структуру висмутоколумбита проявилось во взаимном

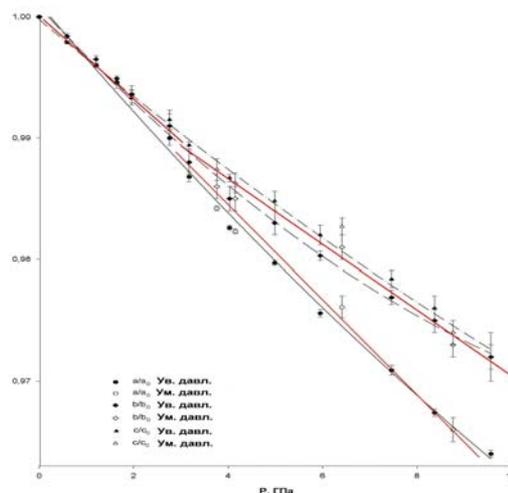


Рис. 1 Зависимость параметров элементарной ячейки висмутоколумбита от давления

развороте октаэдров (Nb,Ta) в перовскитоподобных слоях (рис. 2). Это приводит к перестройке полиэдров неполновалентных катионов и потере центра инверсии. Изменения, вызванные высокобарическим сжатием кристаллической структуры висмутоколумбита, сопоставлялись со структурными отличиями химически разных представителей группы стибиотанталита. Результат структурной расшифровки промежуточной фазы $(\text{Sb}_{0.52}\text{Bi}_{0.48})(\text{Nb}_{0.71}\text{Ta}_{0.29})\text{O}_4$ с практически равным содержанием висмута и сурьмы сравнивался с опубликованными недавно исследованиями кристаллической структуры стибиоколумбита SbNbO_4 [11], [12]. Установлено, что возникающие по мере замещения висмута на сурьму структурные деформации сопоставимы с барическими изменениями в структуре висмутоколумбита. В силу различной стереохимической активности неподеленных электронных пар висмута и сурьмы происходит перераспределение расстояний катион-кислород и перестройка октаэдров неполновалентных катионов. Это также сопровождается взаимным разворотом октаэдров (Nb,Ta) в слоях и приводит к потере центра инверсии.

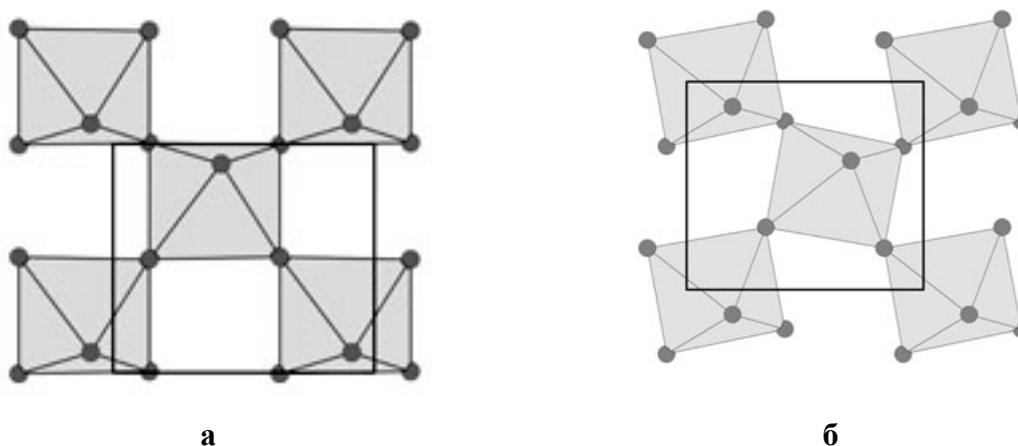


Рис. 2 Фрагмент слоя из (Nb,Ta)-октаэдров в структуре висмутоколумбита при атмосферном давлении (а) и давлении 9.56 ГПа (б)

Глава 4 Рентгеновские исследования соединений со структурным типом стиллвеллита

Редкоземельный силикаборат стиллвеллит характеризуется нелинейно-оптическими свойствами [13]. Недавно на кафедре кристаллографии МГУ О.В. Димитровой был синтезирован его аналог – борофосфат бария, также обладающий полярной структурой. Цель исследования двух химически разных

представителей структурного типа стиллвеллита состояла в анализе того, как различия составов влияют на сжимаемость этих изоструктурных соединений.

В работе исследовались монокристаллы цериевого стиллвеллита CeBOSiO_4 (месторождение Даря-Пиоз, Таджикистан, образцы предоставлены И.В. Пековым, МГУ) и синтетического BaVOPO_4 . Параметры элементарной ячейки при атмосферном давлении составили $a = 6.8530(7)$, $c = 6.7001(6)$ Å, пр. гр. $P3_1$, $Z = 3$ для стиллвеллита и $a = 7.114(1)$ Å, $c = 6.993(1)$ Å, пр.гр. $P3_22$, $Z = 3$ для BaVOPO_5 .

Всего для двух соединений было выполнено 28 измерений в диапазоне давлений до 10 ГПа. Полученные значения изотермических модулей объемного сжатия ($K_0 = 78(8)$, $K_0' = 6(3)$ ГПа для BaVOPO_5 и $K_0 = 135(9)$, $K_0' = 7(2)$ ГПа для стиллвеллита) различаются достаточно сильно. В сжимаемости элементарных ячеек наблюдаются расхождения начиная со значений давления выше ~ 4.5 ГПа (рис. 3).

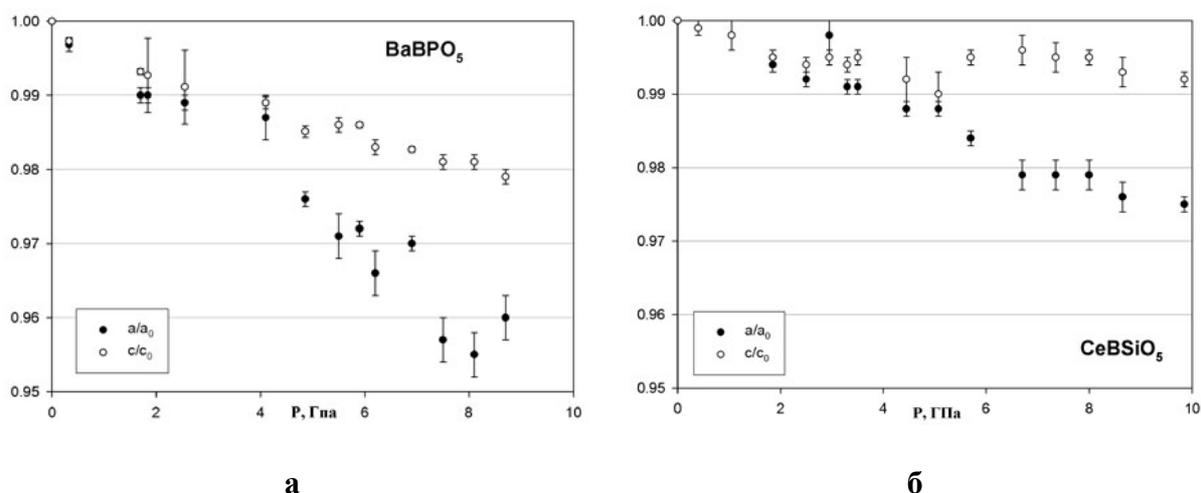


Рис. 3 Сжимаемость параметров элементарной ячейки BaVOPO_5 (а) и цериевого стиллвеллита (б)

В процессе сжатия структуры типа стиллвеллита сначала происходит изотропное сокращение объема до достижения «критических» значений давления. Далее сокращение объема достигается главным образом за счет сближения друг с другом тетраэдрических цепочек, параллельных оси c . Это вызвано структурной перестройкой в диапазоне давлений 4.5- 4.8 ГПа. Эти изменения сказываются и на физической устойчивости кристаллов, поскольку в процессе рентгенодифракционного эксперимента для всех образцов при

значениях давлений выше 4 – 5 ГПа отмечается некоторое расширение брэгговских отражений на дифракционных картинах (рис. 4).

Серия экспериментов по изучению сжимаемости стиллвеллита и его аналога выполнялась в лаборатории SNBL на линии BM01 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция). Этот опыт был первым для всех его участников с использованием CCD-детектора и преследовал в основном «пилотные» цели. Ограничения, накладываемые на методику съемки из-за конструктивных особенностей ячеек высокого давления, не были учтены должным образом. После учета этих ошибок в нашем распоряжении оказалось недостаточное количество отражений для уточнения кристаллической структуры. Этот опыт учтен не только нами, но и специалистами SNBL.

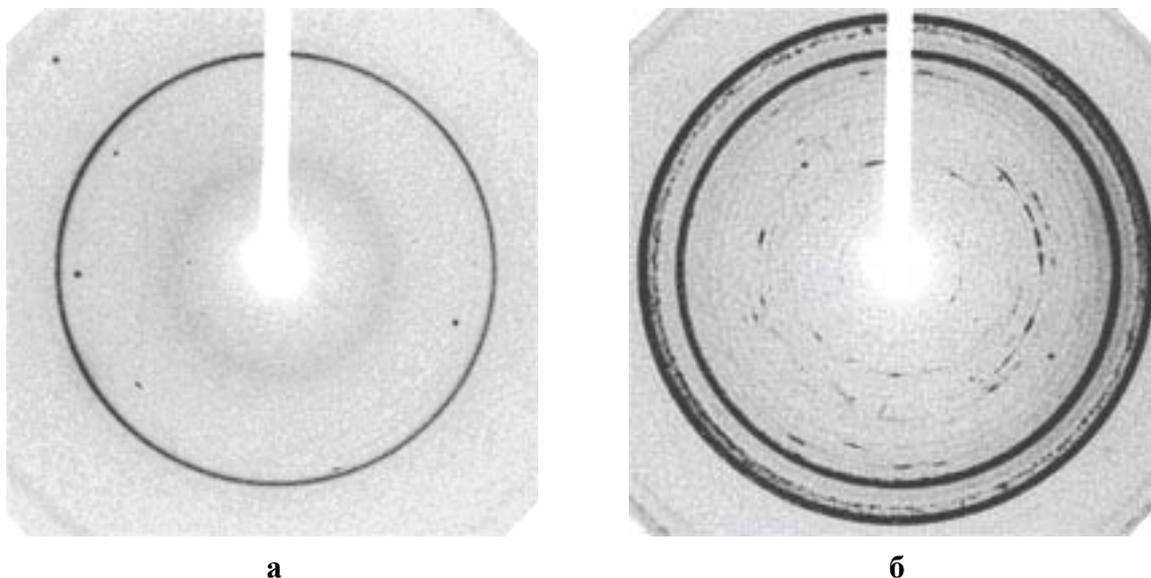


Рис. 4 Примеры дифракционных картин $BaVPO_5$ при давлениях 0.4 (а) и 6 ГПа (б)

Часть III Сравнительная кристаллохимия соединений с октаэдрическими и смешанными каркасами (структурные типы холтита и лангасита)

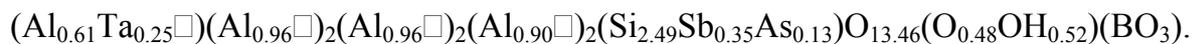
Заключительная часть диссертации посвящена рентгеновским исследованиям групп химически разных соединений при атмосферном давлении. Эксперименты выполнялись на двух сериях образцов. В первую группу включены минералы холтит I и холтит II, сближаемые с соединениями группы стибиотанталита присутствием в октаэдрических каркасах катионов трехвалентных сурьмы и мышьяка. Вторую группу соединений со смешанными каркасами дополняют результаты рентгенографии двух представителей

технологически важных кристаллов-пьезоэлектриков со структурным типом лангасита.

Глава 5 Соединения с октаэдрическими каркасами, содержащие неполновалентные элементы V группы – минералы холтит I и холтит II

Сложный боросиликат алюминия холтит был впервые установлен в 1971 году в Западной Австралии [14]. В настоящее время образцы холтита найдены в пегматитах еще двух месторождений – на Кольском полуострове и в Польше. Выявлено две разновидности, отличающиеся содержанием сурьмы. Присутствие обеих форм холтита во всех месторождениях при отсутствии промежуточных составов позволяет рассматривать обе разновидности как два индивидуальных минерала, главное отличие которых определяется отношением Si:(Sb+As), которое составляет 4.3 в холтите I и 1.9 в холтите II. Таким образом, холтит I занимает промежуточное положение между холтитом II и дюмортьеритом $(Al,Mg,Fe)_{27}B_4Si_{12}O_{69}(OH)_3$, в составе которого сурьма полностью отсутствует. Структура холтита I была расшифрована вскоре после его обнаружения, структура холтита II продолжала оставаться дискуссионной из-за низкого качества кристаллов.

Сбор данных о кристаллической структуре образца холтита I ($a=4.695(1)$, $b=11.906(3)$, $c=20.38(3)$ Å, пр. гр. $Pnma$, $Z=4$) из месторождения Вороньи Тундры выполнялся на автодифрактометре Ital Structures (MoK_{α} -излучение, 939 независимых рефлексов, $1/8$ обратного пространства, анизотропное приближение, $R=0.047$). В окончательном варианте полученная структурная формула холтита I приобрела вид



Попытки отобрать монокристалл холтита II не увенчались успехом. Поэтому для выявления его отличий от холтита I на автодифрактометре АДП-2 ($CoK_{\alpha 1}$ излучение, Fe-фильтр) были получены рентгеновские дифракционные спектры порошковых образцов холтита I и холтита II в диапазоне углов $8^\circ < 2\theta < 115.68^\circ$, шаг сканирования 0.02° .

Уточненные по порошковым данным параметры элементарной ячейки составили $a = 4.6880(1)$ Å, $b = 11.884$ Å, $c = 20.35(3)$ Å для холтита I и $a = 4.6875(1)$ Å, $b = 11.881$ Å, $c = 20.418(9)$ Å для холтита II. В качестве базовой для уточнения кристаллических структур обеих разновидностей по методу Ритвельда использовалась модель, полученная ранее с использованием данных

рентгеновской дифракции на монокристалле холтита I. Для порошкового образца холтита I уточнение кристаллической структуры привело к удовлетворительным результирующим значениям R -факторов: $R_{wp} = 0.027$, $R_F = 0.029$, $S = 1.23$, подтвердив модель, полученную на основе монокристаллических данных.

Вместе с тем уточнение в рамках этой же модели кристаллической структуры холтита II с использованием порошковых данных, полученных на дифрактометре АДП-2, было нестабильным, тем самым оставив открытым вопрос о его структурных отличиях по отношению к холтиту I. Рентгеновский спектр холтита II (рис. 5), по которому удалось определить и уточнить его кристаллическую структуру ($R_{wp} = 3.74\%$), получен нами на кафедре кристаллографии Геологического факультета МГУ (автодифрактометр STOE-STADIMP, Ge(111)-монохроматор, $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение, $5.50 \leq 2\theta \leq 120.28^\circ$) благодаря использованию капиллярной съемки, что позволило избавиться от текстурных эффектов. Параметры ромбической ячейки: $a=4.6893(1)$, $b=11.881(1)$, $c=20.394(1)$ Å, пр. гр. $Pnma$, $Z=4$. Полученная структурная формула холтита II имеет вид

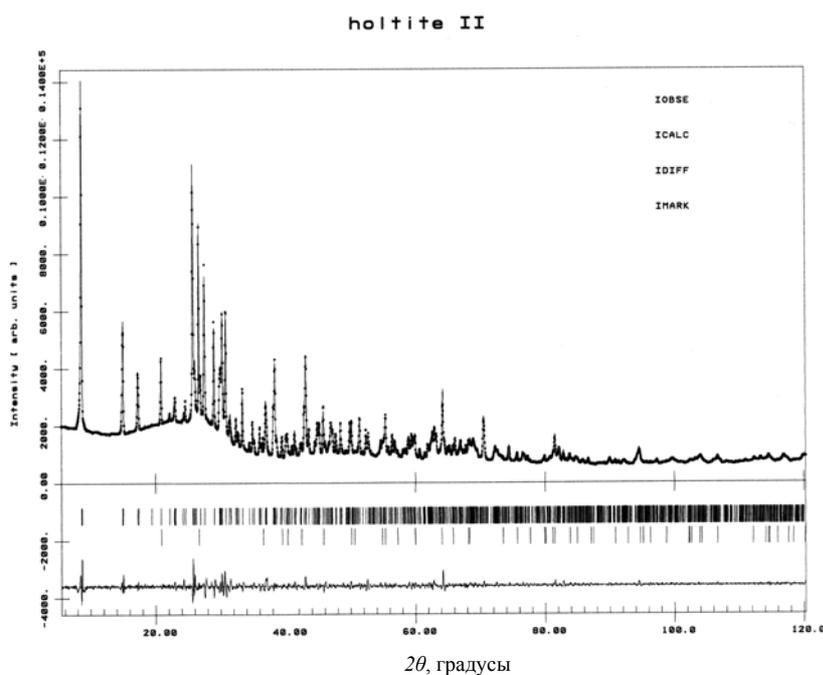


Рис. 5 Теоретический (кресты) и экспериментальный (сплошная линия) рентгеновские спектры порошка холтита II. Вертикальными штрихами отмечены все возможные брегговские отражения. Разница между наблюдаемым и рассчитанным спектрами показана линией в нижней части рисунка

В результате установлено, что в структурах обеих разновидностей холтита сохраняется характерный для соединений группы дюмортьерита октаэдрический каркас, образованный двумя типами неэквивалентных колонок из Al-октаэдров. Результаты уточнения удобно проиллюстрировать, сопоставив дюмортьерит со структурно близким ему экатитом $(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}\text{Zn})_{12}(\text{AsO}_3)_6(\text{AsO}_3, \text{HOSiO}_3)_2(\text{OH})_6$. В структуре экатита широкие гексагональные туннели заполнены группировками AsO_3 , а в дюмортьерите – тетраэдрами SiO_4 . В этом смысле холтит I выступает аналогом дюмортьерита, а холтит II занимает промежуточное положение между дюмортьеритом и экатитом. В структуре холтита II увеличение содержания трехвалентной сурьмы приводит к заполнению широких гексагональных туннелей в 2-х неэквивалентных позициях – они на 2/3 заполнены тетраэдрами SiO_4 и на 1/3 – группировками SbO_3 (рис. 6).

Данные о кристаллической структуре холтита I депонированы в банке данных неорганических соединений ICSD под № 415668, холтита II - №415321.

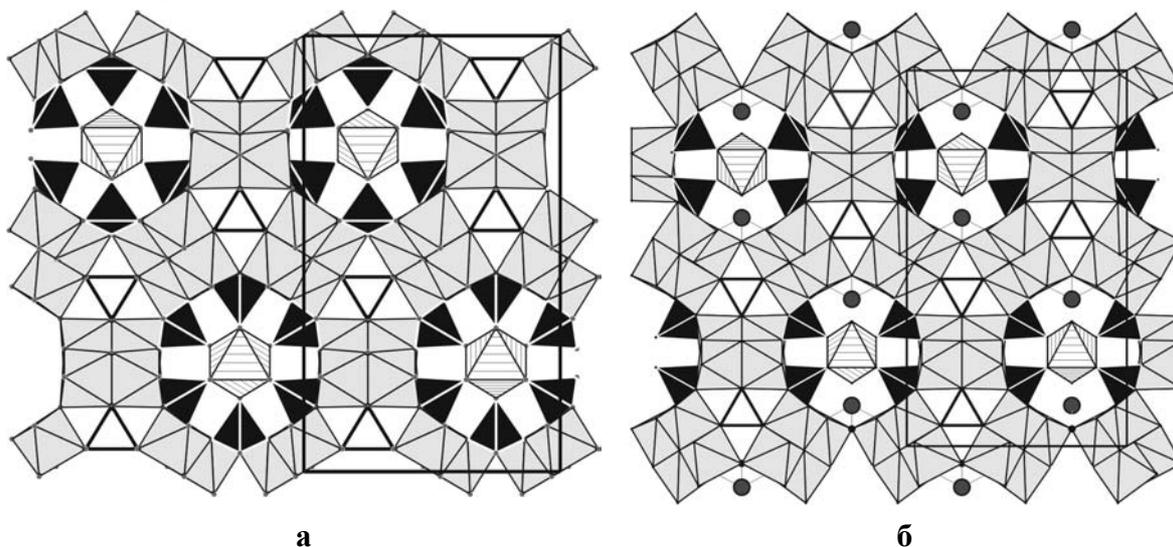


Рис. 6 Фрагменты кристаллических структур холтита I (а) и холтита II (б). Октаэдры AlO_6 отображены серым цветом, $(\text{Al}, \text{Ta})\text{O}_6$ – заштрихованы. Белым цветом показаны треугольники VO_3 . Показано различное заполнение широких гексагональных туннелей: в структуре холтита I они заполнены тетраэдрами SiO_4 , а в более высокосурьмянистом холтите II эти туннели на 2/3 заполнены тетраэдрами SiO_4 и на 1/3 – группировками SbO_3 .

Глава 6 Соединения со смешанными каркасами – структурный тип лангасита

Завершающая часть работы посвящена исследованию технологически важных кристаллов семейства лангасита, многие представители которого

обладают уникальными пьезоэлектрическими и нелинейно-оптическими свойствами [15]. Наличие подобных свойств стимулирует изучение лангаситов в широком диапазоне давлений и температур.

Несколько лет назад одним из руководителей работы - Б.А.Максимовым с соавторами показано в [16], что под влиянием высоких давлений фазовый переход происходит в структуре $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ при 12.4(3) ГПа, а $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ при 11.7(3) ГПа. Фазы высокого давления моноклинны и являются мероздрическими двойниками, связанными осью третьего порядка.

Этот факт, а также установленное недавно сильное возрастание диэлектрической проницаемости при температурах в районе 40 К для кристаллов ниобий-галлиевого лангасита $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ [15] послужило поводом для проведения рентгеноструктурных исследований этого соединения при гелиевых температурах.

При атмосферном давлении и комнатной температуре параметры тригональной элементарной ячейки $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ составляют $a = 8.2250(5)$, $c = 5.1260(4)$ Å, пр. гр. *P321*.

Эксперименты по охлаждению кристалла $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ выполнялись на автодифрактометре HUBER-5042 (MoK_α – излучение, графитовый монохроматор) в лаборатории рентгеноструктурного анализа ИК РАН. Всего выполнено 11 измерений параметров элементарной ячейки в диапазоне температур 100 – 20 К. При температуре 20 К получен набор интегральных интенсивностей, по которому уточнялась кристаллическая структура (1849 независимых отражений, $a = 8.2196(3)$, $c = 5.1217(2)$ Å, пр. гр. *P321*, $R/R_w = 2.21/2.31$ %).

Температурные зависимости параметров решетки свидетельствуют об отсутствии фазовых переходов в области температур 20-293 К. Анализ структурных характеристик при температуре 20 К не обнаружил существенного перераспределения валентных усилий, которое могло бы быть предвестником фазовых переходов при более низких температурах. Сопоставление динамики структурных параметров при низких температурах и высоких давлениях показывает, что параметры решетки a и c при 20 К аналогичны этим же параметрам при гидростатическом давлении ~ 2 ГПа и комнатной температуре.

Недавно обнаруженный [17] высокотемпературный фазовый переход в структуре $\text{La}_3\text{SbZn}_3\text{Ge}_2\text{O}_{14}$ стимулировал детальное изучение кристаллической структуры этого соединения.

Рентгендифракционный эксперимент проводился на автодифрактометре CAD 4F (MoK_α , графитовый монохроматор). Всего отснято 8636 значимых отражений в полной сфере обратного пространства. В результате уточнения выявлено, что структура $\text{La}_3\text{SbZn}_3\text{Ge}_2\text{O}_{14}$ представляет из себя высокобарическую моноклинную модификацию структуры лангасита ($a = 5.2022(6)$, $b = 8.312(2)$, $c = 14.394(2)\text{Å}$, $\beta = 90.02(1)^\circ$, пр. гр. $A2$, $Z = 2$, $R/R_w = 5.2/4.5\%$). Одним из показаний к этому послужила установленная значительная недозаселённость кислородной позиции O(2), входящей в координацию атомов германия. При этом на разностных синтесах Фурье локализуется дополнительная кислородная позиция с заселённостью $1/3$ (рис. 7). Таким образом может быть сформирован Ge-тетраэдр в трёх ориентациях, что создает условия для двойникового кристалла.

Структура моноклинного $\text{La}_3\text{SbZn}_3\text{Ge}_2\text{O}_{14}$ является производной от тригональной структуры лангасита с сохранением слоистого характера и основных ее мотивов. Понижение симметрии сопровождается значительными смещениями атомов кислорода (до $\sim 1\text{ Å}$). Это приводит к уменьшению координационного числа одного из атомов лантана до 7 и изменениям в конфигурации октаэдрического слоя.

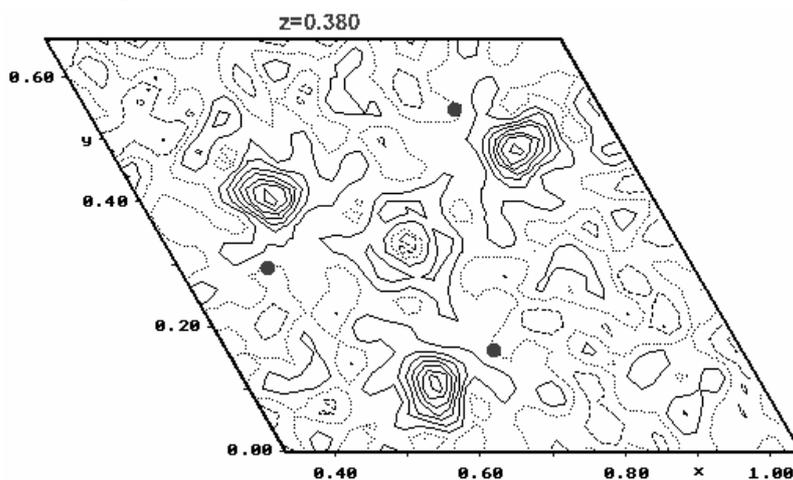


Рис. 7 Сечение $(x, y, 0.380)$ разностного синтеза электронной плотности. Шаг изолиний 0.5 эл./Å^3 . Заданы координаты атомов типичной для структур семейства лангасита базисной тригональной модели. Чёрными кружками показано расположение атомов в позиции O(2) из сечения с $z = 0.29$ (базисная модель), относительно дополнительной кислородной позиции

ВЫВОДЫ

1. На монокристаллах минералов и синтетических соединений освоены современные методики рентгеноструктурных исследований в камерах высокого давления с алмазными наковальнями и обработки полученных данных.
2. Методами монокристаллической рентгеновской дифрактометрии изучена кристаллическая структура минерала висмутоколумбита $\text{Bi}(\text{Nb}_{0.79}\text{Ta}_{0.21})\text{O}_4$ при гидростатических давлениях до 10 ГПа. Определена зависимость параметров элементарной ячейки от давления, изотермический модуль объемного сжатия $K_0 = 67(3)$, $K'_0 = 7.8(3)$ ГПа. При давлениях 2.59(7) и 9.56(7) ГПа уточнена кристаллическая структура минерала, определена сжимаемость полиэдров. Обнаружен обратимый фазовый переход при значении давления ~ 3 ГПа, обусловленный взаимным разворотом октаэдров, формирующих каркас.
3. Методом Ритвельда уточнена кристаллическая структура стибиоколумбита с составом $(\text{Sb}_{0.52}\text{Bi}_{0.48})(\text{Nb}_{0.71}\text{Ta}_{0.29})\text{O}_4$. Показано, что в серии $(\text{Bi-Sb})\text{NbO}_4$ происходит фазовый переход $Pnna \leftrightarrow Pna2_1$ при отношении $\text{Sb}^{3+}/(\text{Bi}^{3+} + \text{Sb}^{3+})$ более 0.52. Он обусловлен разной стереохимической активностью неподеленных электронных пар ионов Bi^{3+} и Sb^{3+} . Установлено, что структурные перестройки, связанные с увеличением количества сурьмы в структурном типе стибиотанталита, сопоставимы с барическими трансформациями висмутоколумбита.
4. Уточнена кристаллическая структура холтита I и впервые описана кристаллическая структура холтита II. Установлены отличия структуры холтита II от холтита I и дюмортьерита, связанные с различным заполнением туннелей октаэдрических каркасов.
5. Проведены рентгендифракционные эксперименты по изучению сжимаемости стиллвеллита CeBSiO_5 и его синтетического аналога BaVPO_5 при гидростатических давлениях до 10 ГПа. Определены изотермические модули сжатия ($K_0 = 78(8)$, $K'_0 = 6(3)$ ГПа для BaVPO_5 и $K_0 = 135(9)$, $K'_0 = 7(2)$ ГПа для стиллвеллита) и значительно большая сжимаемость элементарной ячейки стиллвеллита по сравнению с BaVPO_5 . Обосновано существование фазового перехода в структурном типе стиллвеллита при давлении 4.5-4.8 ГПа.
6. При низких температурах (до 20 К) уточнена кристаллическая структура $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$. Температурные зависимости параметров решетки свидетельствуют об отсутствии фазовых переходов в области температур 20-293

К. Анализ структурных характеристик не обнаружил существенного перераспределения валентных усилий, которое могло бы быть предвестником фазовых переходов при более низких температурах.

7. Методом рентгеноструктурного анализа при стандартных условиях определена структура моноклинной фазы высокого давления монокристалла $\text{La}_3\text{SbZn}_3\text{Ge}_2\text{O}_{14}$ из семейства лангасита.

Список цитируемой литературы.

1. *Merrill L., Bassett, W.A.* (1974): Miniature diamond anvil pressure cell for single crystal X-ray diffraction studies. *Rev. Sci. Instr.*, **45**, 290-294.
2. *Пуцаровский Ю.М., Пуцаровский Д.Ю.* (1999): Геосферы мантии Земли. *Геотектоника*, **1**, 3-14.
3. *Dubrovinsky L.S., Dubrovinskaia N.A.* (2003): High-pressure crystallography at elevated temperatures. *High-Pressure Crystallography. Lecture Notes. P. 1. Erice.*, 187-206.
4. *Fiquet G.* (2001): Mineral phases of the Earth's mantle. *Z. Kristallogr.*, **216**, 248-271.
5. *Пуцаровский Д.Ю.* (2006): Новые данные о минералах глубинных геосфер. В кн. Проблемы геологии и минералогии. Ред. А.М.Пыстин, Сборник трудов, посвященный 70-ти летию академика Н. П. Юшкина. Сыктывкар, Геопринт, 31-43.
6. *Пуцаровский Д.Ю., Оганов А.Р.* (2006): Структурные перестройки минералов в глубинных оболочках Земли. *Кристаллография*, **51**, 819-829.
7. *Birch F.* (1939): The variation of seismic velocities with a simplified earth model in accordance with the theory of finite strain. *Bull. Seismol. Soc. Am.*, **29**, 463-479.
8. *Mendelssohn M.J., Price G.D.* (1997): Computer modelling of a pressure induced phase change in clinoenstatite pyroxenes. *Phys. Chem. Minerals.*, **25**, 55-62.
9. *Williams Q., Revenaugh J.* (2005): Ancient subduction, mantle eclogite, and the 300 km seismic discontinuity. *Geology*, **33(1)**, 1-4
10. *Dihlstrom K.* (1938): Ueber den bau des wahren antimontetroxyds und des damit isomorphen stibiotantalits, SbTaO_4 . *Zeit. Anorg. allgem. Chem.*, **239**, 57-64.
11. *Zubkova, N. V., Pushcharovsky, D. Yu., Giester, G., Smolin, A. S., Tillmanns, E., Peretyazhko, I.S., Sapozhnikov, A. N., Kashaev, A.A.* (2002): Bismutocolumbite, $\text{Bi}(\text{Nb}_{0.79}\text{Ta}_{0.21})\text{O}_4$, stibiotantalite, $\text{Sb}(\text{Nb}_{0.67}\text{Ta}_{0.33})\text{O}_4$, and their structural relation to the other ABO_4 minerals with stibiotantalite (SbTaO_4) structure. *N. Jb. Min. Mh.*, **4**, 145-159.

12. Galliski, M.A.; Márquez-Zavalía, M.F.; Cooper, M.A.; Černý, P.; Hawthorne, F.C. (2001): Bismutotantalite from Northwestern Argentina: description and crystal structure. *Can.Min.*, **39**, 103-110.
13. Pushcharovsky, D.Y., Gobetchia, E.R., Pasero, M., Merlino, S., Dimitrova, O.V. (2002): Hydrothermal synthesis and crystal structures of Li,Ba-nanoborate, LiBaB₉O₁₅, and Ba-borophosphate, BaBPO₅. *J. Alloys Comp.*, **339**, 70-75
14. Pryce, M.W. (1971): Holtite: a new mineral allied to dumortierite. *Mineral. Mag.*, **38**, 21-25.
15. Mill B.V., Pisarevsky Yu.V.(2000): Langasite-type materials: from discovery to present state. IEEE/EIA International Frequency Control Symposium and Exhibition, Kansas City, 133-144.
16. Милль Б.В., Максимов Б.А., Писаревский Ю.В., Данилова Н.П., Павловская А. (2004): Фазовые переходы в соединениях со структурой Ca₃Ga₂Ge₄O₁₄. *Кристаллография*, **49** (1), 65-74.
17. Милль, Б.В., Белоконева, Е.Л., Фукуда, Т. (1998): Новые галлаты и алюминаты со структурой Ca₃Ga₂Ge₄O₁₄. *Неорг. Химия*, **43**(7), 1125-1130.

Основные результаты диссертации изложены в работах:

1. S.S. Kazantsev, D.Yu. Pushcharovsky, B.A. Maximov, V.N. Molchanov, S. Werner; J. Schneider; A.N. Sapozhnikov. Phase transitions in solid solution series bisbutocolumbite-stibiocolumbite (Bi-Sb)(Nb_{0.79}Ta_{0.21})O₄. *Z. fur Kristallografie* (2002). **217** (10), 542-550.
2. Максимов Б.А., Казанцев С.С., Молчанов В.Н., Верин И.А., Милль Б.В. Кристаллическая структура и микродвойникование моноклинных кристаллов La₃SbZn₃Ge₂O₁₄ семейства лангасита // *Кристаллография* (2004). **49** (4), 662-667
3. Казанцев С.С., Пушаровский Д.Ю., Пазеро М., С.Мерлино, Н.В.Зубкова, Ю.К.Кабалов, А.В.Волошин. Кристаллическая структура холтита I. *Кристаллография* (2005). **50** (1). 49-54.
4. Т.С.Чёрная, С.С.Казанцев, В.Н.Молчанов, И.А.Верин, М.К.Бломберг, Б.А.Максимов, В.И.Симонов. Кристаллическая структура La₃Nb_{0,5}Ga_{5,5}O₁₄ при 20 К. *Кристаллография* (2006). **51** (1), 30-35.
5. Н.В. Зубкова, Д.Ю. Пушаровский, Ю.К. Кабалов, С.С. Казанцев, А.В. Волошин. Кристаллическая структура холтита II. *Кристаллография*, (2006). **51** (1), 23-29.
6. С.С. Казанцев, Н.В.Зубкова, А.В.Волошин. Уточнение состава и структуры холтита I. *Кристаллография* (2006). **51** (3), 445-446.
7. С. Казанцев, Б.Максимов, В.Молчанов, S.Werner, Д. Пушаровский. Рентгеноструктурное исследование висмутоколумбита Bi(Nb,Ta)O₄ в условиях гидростатического сжатия. Тезисы докладов III Национальной конференции по

- применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ-2001). Москва, 2001, 83.
8. Максимов Б.А., Пушаровский Д.Ю., Казанцев С.С., Молчанов В.Н., Pavlovska A., Werner S. Рентгенография висмутоколумбита и синтетических фаз $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ из семейства лангасита при высоких гидростатических давлениях. Тезисы докладов конференции РФФИ «Геология, геохимия и геофизика на рубеже 21 века». Москва, 2002, Том 2, 317-318.
 9. Казанцев С., Максимов Б., Молчанов В., Werner S., Schneider J., Пушаровский Д. Рентгеноструктурное исследование висмутоколумбита $\text{Bi}(\text{Nb}_{0.79}\text{Ta}_{0.21})\text{O}_4$ в условиях гидростатического сжатия. Материалы IV Международного симпозиума «Минералогические музеи», СПбГУ, 2002, 246-247.
 10. Kazantsev S.S., Maximov B.A., Pushcharovsky D.Yu., Molchanov V.N., Pavlovska A., Werner S. The XRD structure refinement of langasite and bismutocolumbite under high hydrostatic pressures. Lecture notes and poster abstracts of the international school of crystallography (34th course: High-Pressure crystallography), Erice, Italy, 2003, 495.
 11. Б.А. Максимов, С.С. Казанцев, А.А. Пугачева, Д.Ф. Кондаков, В.Н. Молчанов, Б.В. Милль. Особенности кристаллических структур $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ и $\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Ga}_5\text{Si}_{0.5}\text{O}_{14}$. Тезисы докладов IV Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ-2003), Москва, 2003, 114.
 12. Б.А. Максимов, В.Н. Молчанов, А.А. Павловская, М. Бломберг, Т.С. Черная, С.С. Казанцев, Б.В. Милль, Ю.В. Писаревский, В.И. Симонов. Температурное и гидростатическое сжатие кристаллов $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ из семейства лангаситов. Тезисы докладов III Национальной кристаллохимической конференции. Черногоровка, 2003, 151 – 152.
 13. С.С. Казанцев, Д.Ю. Пушаровский, М. Пазеро, С. Мерлино, Н.В. Зубкова, Ю.К. Кабалов, А.В. Волошин. Состав и структура As-содержащего холтита. Тезисы XV Международного совещания по рентгенографии и кристаллохимии минералов. Санкт-Петербург, 2003, 97-98.
 14. С.С. Казанцев, Б.А. Максимов, В. Дмитриев, Г. Вебер, Д.Ю. Пушаровский. Гидростатическое сжатие монокристаллов BaBPO_5 и CeBSiO_5 . Тезисы докладов III Международной конференции «Фазовые превращения при высоких давлениях». Черногоровка, 2004, 30
 15. S.S. Kazantsev, D.Yu. Pushcharovsky, M. Pasero, S. Merlino, N.V. Zubkova, Yu. K. Kabalov. The crystal structure and chemical composition of As-rich holtite. Abstracts of the 22nd European Crystallographic Meeting. Budapest, Hungary, 2004, 194.