

Кристаллическая структура минералов группы трифилина из сподуменовых пегматитов Колмозерского месторождения, Кольский полуостров

Золотарев А.А. (мл.)¹, Кудряшов Н.М.², Селиванова Е.А.^{2,3}, Савченко Е.Э.^{2,3}, Лялина Л.М.²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, Санкт-Петербург, aazolotarev@gmail.com

² Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, nik@geoksc.apatity.ru; lialina@geoksc.apatity.ru

³ Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, selivanova@geoksc.apatity.ru; evsav@geoksc.apatity.ru

Аннотация. Методом монокристалльной рентгеновской дифракции исследованы кристаллические структуры минералов группы трифилина из сподуменовых пегматитов Колмозерского месторождения, Кольский полуостров. Макроскопически различные по цвету образцы (светлые, бурые, черные) по данным микронзондового анализа образцы характеризуются различными Fe/Mn отношениями. Результаты монокристалльных исследований указывают на различное заполнение позиции лития и, соответственно, на разное содержание трех- и двухвалентных катионов железа и марганца. Кристаллические структуры образцов оливинового типа уточнены в пространственной группе *Pbnm* с параметрами элементарных ячеек $a = 4.7262(9)$, $b = 10.416(2)$, $c = 6.070(1)$ Å для светлой, $a = 4.7813(6)$, $b = 10.261(1)$, $c = 6.0253(8)$ Å для бурой, $a = 4.802(6)$, $b = 10.153(12)$, $c = 5.955(7)$ Å для черной разновидности.

Ключевые слова: фосфаты, группа трифилина, кристаллическая структура, литиофилит, сиклерит.

The crystal structure of the triphylite group minerals from spodumene pegmatites of the Kolmozero deposit (Kola Peninsula)

Zolotarev A.A. (jr)¹, Kudryashov N.M.², Selivanova E.A.^{2,3}, Savchenko Ye.E.^{2,3}, Lyalina L.M.²

¹ Saint Petersburg state University, Institute of Earth Sciences, Saint Petersburg, aazolotarev@gmail.com

² Geological Institute of Kola Science Centre of RAS, Apatity, nik@geoksc.apatity.ru; lialina@geoksc.apatity.ru

³ Nanomaterials Research Center KSC RAS, Apatity, selivanova@geoksc.apatity.ru; evsav@geoksc.apatity.ru

Abstract. Crystal structures of minerals of the triphylite group from spodumene pegmatites of the Kolmozero deposit, Kola Peninsula, have been studied using the monocrystal X-ray diffraction method. Samples, in which colour differences (light, brown, black) can be observed macroscopically, are characterised by various Fe/Mn ratios after the microprobe analysis. Results of the monocrystal studies indicate a various filling of lithium position and varying contents of tri- and divalent cations of iron and manganese, respectively. Crystal olivine-type structures have been refined in the *Pbnm* space group, where parameters of unit cells are $a = 4.7262(9)$, $b = 10.416(2)$, $c = 6.070(1)$ Å for light, $a = 4.7813(6)$, $b = 10.261(1)$, $c = 6.0253(8)$ Å for brown, $a = 4.802(6)$, $b = 10.153(12)$, $c = 5.955(7)$ Å for black varieties.

Key words: phosphate, lithiophilite, sicklerite, triphylite group, crystal structure.

Введение

Минералы занимают центральное место в современном материаловедении, ориентированном на поиск материалов, способствующих технологическим прорывам во многих областях, в том числе в области устойчивого производства и хранения энергии: материалы для солнечных элементов, батарей, топливных элементов и супермагнитные материалы. Именно минералы являются источником вдохновения в этих поисках.

Исследование тонких особенностей кристаллической структуры фосфатных минералов из группы трифилина $\text{LiFe}^{2+}\text{PO}_4$ соединений, аналоги которых являются распространенным катодным материалом для литий-ионных батарей, оказывается в этой ситуации как нельзя более своевременными. Параллельно с этим решается важнейшая задача точного установления минерального вида, которая представляет определенную трудность для минералов этой группы.

Материалы и методы

Для исследования были взяты три выборки образцов трифилина из сподуменовых пегматитов Колмозерского месторождения, Кольский полуостров, имеющих разный мотив порошковой рентгенограммы и характерные особенности морфологии, анатомии, физических свойств и химического состава. Образцы названы по макроскопически наблюдаемому цвету:

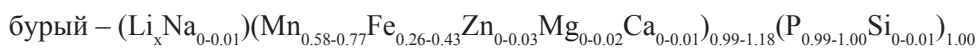
- светлый – прозрачные серо-зеленые или желтоватые зерна,
- бурый – зерна разных оттенков коричневого,
- черный – близкие к бурому, темно-коричневые до черного зерна.

Химический состав образцов определен на микрозондовом анализаторе Cameca MS-46 при ускоряющем напряжении 22 kV, токе электронного зонда 20–40 нА; с использованием следующих веществ сравнения (в скобках – аналитические линии): волластонит ($\text{SiK}\alpha$, $\text{CaK}\alpha$), лоренценит ($\text{NaK}\alpha$), гематит ($\text{FeK}\alpha_1$), MnCO_3 ($\text{MnK}\alpha_1$), сфалерит ($\text{ZnK}\alpha_1$), форстерит ($\text{MgK}\alpha$), апатит ($\text{PK}\alpha_1$), $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{AlK}\alpha$).

Монокристалльная съемка образцов проводилась в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ на дифрактометре Bruker Каппа Apex DUO, оснащенного плоским детектором отраженных рентгеновских лучей типа CCD, с использованием монохроматического $\text{MoK}\alpha$ излучения ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Интенсивности были скорректированы с использованием программного обеспечения Bruker APEX2 (Bruker-AXS, 2014). Поправка на поглощение была введена полуэмпирически, основываясь на интенсивностях эквивалентных отражений (SADABS, Sheldrick, 2007). Структуры были решены в пространственной группе $Pbnm$ используя программу SHELX (Sheldrick, 2015), встроенную в оболочку Olex2 (Dolomanov et al., 2009). Кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в таблице 1. Окончательные структурные модели включают в себя координаты и анизотропные тепловые параметры для всех атомов (табл. 2 и 3 соответственно). Основные межатомные расстояния (Å) представлены в таблице 4.

Результаты и обсуждение

Эмпирические формулы образцов, рассчитанные на основе $(\text{P}+\text{Si}+\text{Al})=1$, принимая весь Mn и Fe двухвалентными:



показывают, что образцы занимают промежуточное положение между Mn- и Fe- доминантными видами группы трифилина.

Кристаллические структуры фосфатов ряда литиофилит $\text{LiMn}^{2+}\text{PO}_4$ – сиклерит $\text{Li}_{1-x}(\text{Mn}_x^{3+}\text{Mn}_{1-x}^{2+})\text{PO}_4$ и ряда трифилин $\text{LiFe}^{2+}\text{PO}_4$ – феррисиклерит $\text{Li}_{1-x}(\text{Fe}^{3+},\text{Mn}^{2+})\text{PO}_4$ имеют много общего с постройками оливинового типа (Якубович и др., 1977).

В основе кристаллической структуры указанных минералов лежат слои из октаэдров Mn/Fe (Mn+Fe – позиция M2) в плоскости (010) (рис. 1). Вдоль направления b слои соединяются друг с другом через тетраэдры PO_4 . В свою очередь октаэдры Li (позиция M1), соединяясь через общие ребра с друг другом, образуют цепочки, вытянутые вдоль направления c , которые заполняют пространство между слоями из октаэдров M2 (рис. 1).

Согласно структурным данным светлый образец трифилина имеет формулу $\text{Li}_{0.91}(M^{2+}_{0.91}M^{3+}_{0.09})\text{PO}_4$; бурый образец – $\text{Li}_{0.63}(M^{2+}_{0.63}M^{3+}_{0.37})\text{PO}_4$; черный – $\text{Li}_{0.42}(M^{3+}_{0.58}M^{2+}_{0.42})\text{PO}_4$, где $M = \text{Fe} + \text{Mn}$ (табл. 2). Следует отметить, что настолько низкое, как в черном образце, содержание Li в позиции M1 и преобладание трехвалентных катионов в позиции M2 ранее было известно лишь для феррисиклерита (Alberti, 1976).

Для изученных трех выборок образцов хорошо прослеживаются кристаллохимические особенности минералов группы трифилина, которые были подробно рассмотрены ра

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения.

Table 1. Crystal data and structure refinement parameters.

Образец	Светлый	Бурый	Черный
Пр. гр.	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>
<i>a</i> , Å	4.7262(9)	4.7813(6)	4.802(6)
<i>b</i> , Å	10.416(2)	10.2605(13)	10.153(12)
<i>c</i> , Å	6.0696(12)	6.0253(8)	5.955(7)
<i>V</i> , Å ³	298.80(10)	295.59(7)	290.3(6)
<i>Z</i>	4	4	4
ρ_{calc} (мг/мм ³)	3.473	3.468	3.496
Коэффициент поглощения (мм ⁻¹)	4.768	4.819	4.906
F(000)	299.0	296.0	293.0
Диапазон значений 2 Θ , °	7.826-69.96	7.944-69.988	8.028-69.704
Диапазон значений <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -9 ≤ <i>l</i> ≤ 9	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 6, -8 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -9 ≤ <i>l</i> ≤ 9	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 7, -9 ≤ <i>l</i> ≤ 7
Всего рефлексов	2422	2822	1935
Всего независимых рефлексов	695 [Rint = 0.0218, Rsigma = 0.0225]	692 [Rint = 0.0167, Rsigma = 0.0148]	650 [Rint = 0.0215, Rsigma = 0.0262]
Данные/фиксированные параметры/уточняемые параметры	695/0/41	692/0/41	650/0/41
<i>S</i>	1.074	1.153	1.091
R1 [<i>I</i> ≥ 2σ (<i>I</i>)], wR2 [<i>I</i> ≥ 2σ (<i>I</i>)]	R1 = 0.0206, wR2 = 0.0515	R1 = 0.0170, wR2 = 0.0477	R1 = 0.0250, wR2 = 0.0611
R1, wR2 (по всем данным)	R1 = 0.0247, wR2 = 0.0527	R1 = 0.0194, wR2 = 0.0487	R1 = 0.0338, wR2 = 0.0654
Максимальный и минимальный пики на разностной карте элект- ронной плотности, е Å ⁻³	0.59/-0.56	0.44/-0.47	0.59/-0.80

нее (Hatert et al., 2012; Losey et al., 2004). Главные особенности связаны с процессами окисления и с одновременным выщелачиванием лития, в ходе которых минералы ряда трифилин $\text{LiFe}^{2+}\text{PO}_4$ – литиофилит $\text{LiMn}^{2+}\text{PO}_4$ в ходе окисления переходят в минералы ряда сиклерита $\text{Li}_{1-x}(\text{Mn}^{3+}_x\text{Mn}^{2+}_{1-x})\text{PO}_4$ – феррисиклерит $\text{Li}_{1-x}(\text{Fe}^{3+}_x\text{Fe}^{2+}_{1-x})\text{PO}_4$ по следующей схеме: $\text{Li}^+ + \text{Fe}^{2+} (\text{Mn}^{2+}) \rightarrow \square + \text{Fe}^{3+} (\text{Mn}^{3+})$. Процесс окисления минералов сопровождается изменением цвета – от почти бесцветного (с двухвалентными катионами в позиции *M2*) до черного (с трехвалентными катионами в позиции *M2*). С процессами окисления также связано изменение длин связей в октаэдрах и перераспределение локального баланса валентностей: происходит уменьшение средней длины связи *M2*-O (табл. 4) и увеличение *M1*-O (что коррелирует с уменьшением количества Li в этой позиции). Ранее также было показано, что в ряду трифилин - литиофилит происходит изменение параметров элементарной ячейки связанное с разными ионными радиусами Fe и Mn: параметры элементарной ячейки увеличиваются с уменьшением доли железа (Fransolet et. al., 1984). Для минералов ряда литиофилит – сиклерит также получена строгая корреляция параметров элементарной ячейки с содержанием Li (табл. 1 и 2): отрицательная для параметра *a* и положительная для параметров *b* и *c*.

Таблица 2. Координаты, заселенности и эквивалентные тепловые параметры атомов.
 Table 2. Fractional coordinates, occupancies and equivalent displacement parameters for atoms.

Атом	x	y	z	Заселенность	U(eq), Å ² ·10 ³
Светлый					
LiM1	0	0	0	Li _{0.91}	17(1)
MnM2	0.97283(6)	0.28190(3)	0.2500	Mn*	7.84(8)
P	0.41233(9)	0.09331(5)	0.2500	P	7.1(1)
O1	0.7342(3)	0.0968(1)	0.2500	O	10.6(3)
O2	0.2088(3)	0.4563(1)	0.2500	O	10.2(3)
O3	0.2799(2)	0.1630(1)	0.0486(2)	O	10.4(2)
Бурый					
LiM1	0	0	0	Li _{0.63}	21(2)
MnM2	0.96945(6)	0.28052(2)	0.2500	Mn*	9.90(8)
P	0.41239(9)	0.09504(4)	0.2500	P	9.44(9)
O1	0.7284(3)	0.1057(1)	0.2500	O	16.8(2)
O2	0.1911(3)	0.4545(1)	0.2500	O	15.6(2)
O3	0.2749(2)	0.1660(9)	0.0489(1)	O	16.1(2)
Черный					
LiM1	0	0	0	Li _{0.42}	19(4)
MnM2	0.96739(8)	0.27939(4)	0.2500	Mn*	10.7(1)
P	0.4129(1)	0.9596(6)	0.2500	P	10.7(1)
O1	0.7268(4)	0.1110(2)	0.2500	O	18.3(4)
O2	0.1800(4)	0.4524(2)	0.2500	O	17.0(4)
O3	0.2724(3)	0.1680(1)	0.0484(2)	O	17.5(3)

*смешанная Mn-Fe позиция.

Таблица 3. Анизотропные тепловые параметры для атомов (Å²·10³).
 Table 1. Anisotropic displacement parameters (Å²·10³) for atoms.

Атом	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Светлый						
Li	15(2)	21(3)	16(2)	-2.5(16)	-5.2(15)	-3.8(14)
Mn	8.68(12)	7.62(14)	7.21(14)	0	0	0.44(9)
P	6.66(18)	7.4(2)	7.3(2)	0	0	0.10(15)
O1	5.9(5)	12.5(7)	13.4(7)	0	0	0.0(4)
O2	9.4(5)	7.6(6)	13.7(7)	0	0	0.8(5)
O3	9.9(4)	12.8(5)	8.5(4)	2.2(4)	0.1(3)	1.7(3)
Бурый						
Li	16(3)	18(3)	29(3)	-3(2)	-8(2)	-2.9(18)
Mn	10.11(13)	9.51(12)	10.09(11)	0	0	-0.58(7)
P	7.87(19)	9.90(17)	10.56(16)	0	0	-0.05(13)
O1	8.5(6)	23.1(6)	18.7(5)	0	0	0.5(4)
O2	18.6(6)	11.5(5)	16.6(5)	0	0	1.4(4)
O3	14.3(4)	18.5(4)	15.4(4)	4.1(3)	-1.7(3)	1.4(3)
Черный						
Li	16(6)	9(5)	31(7)	-7(5)	-10(5)	-4(4)
Mn	9.74(18)	11.75(17)	10.57(17)	0	0	-0.85(13)
P	8.6(3)	11.7(3)	11.9(3)	0	0	0.1(2)
O1	8.6(8)	26.1(10)	20.1(9)	0	0	0.7(7)
O2	19.4(9)	14.2(8)	17.3(9)	0	0	1.5(8)
O3	14.3(6)	20.8(6)	17.4(6)	4.2(6)	-1.5(5)	2.0(5)

Таблица 4. Основные межатомные расстояния (Å).
 Table 4. Selected bond lengths (Å).

Светлый			Бурый			Черный		
Li - O1 x2		2.213(1)	Li - O1 x2		2.265(1)	Li - O1 x2		2.282(2)
Li - O2 x2		2.098(1)	Li - O2 x2		2.161(1)	Li - O2 x2		2.193(2)
Li - O3 x2		2.172(1)	Li - O3 x2		2.171(1)	Li - O3 x2		2.169(2)
<Li - O>		2.161	<Li - O>		2.199	<Li - O>		2.215
Mn - O1		2.233(1)	Mn - O1		2.132(1)	Mn - O1		2.063(3)
Mn - O2		2.132(1)	Mn - O2		2.076(1)	Mn - O2		2.032(3)
Mn - O3 x2		2.109(1)	Mn - O3 x2		2.0995(9)	Mn - O3 x2		2.078(2)
Mn - O3 x2		2.266(1)	Mn - O3 x2		2.232(1)	Mn - O3 x2		2.206(2)
<Mn - O>		2.186	<Mn - O>		2.145	<Mn - O>		2.111
P - O1		1.522(1)	P - O1		1.515(1)	P - O1		1.515(3)
P - O2		1.538(1)	P - O2		1.524(1)	P - O2		1.524(3)
P - O3 x2		1.553(1)	P - O3 x2		1.5596(9)	P - O3 x2		1.559(2)
<P - O>		1.542	<P - O>		1.540	<P - O>		1.539

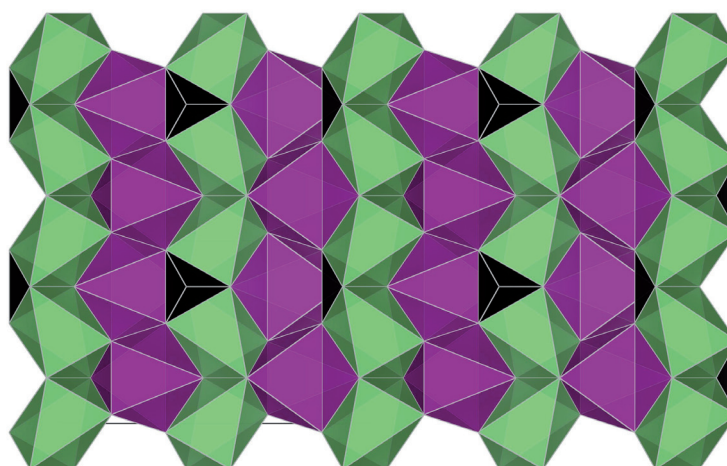


Рис. 1. Кристаллическая структура минералов ряда литиофилит – сиклерит: проекция на плоскость *bc*. Фиолетовым цветом обозначены октаэдры $(\text{Mn}+\text{Fe})\text{O}_6$, черным – тетраэдры PO_4 , зеленым – октаэдры LiO_6 .

Fig. 1. The crystal structure of mineral of the lithiophilite – sicklerite series: projection to the *ab* plane. The $(\text{Mn}+\text{Fe})\text{O}_6$ octahedra are violet, PO_4 tetrahedra are black, the LiO_6 octahedra are green.

Кроме того, более высокое содержание Fe в черной разновидности коррелирует с более высокой степенью окисленности этого образца, по сравнению с бурой высокомарганцевой разновидностью. Данный факт требует серьезных исследований механизмов окисления минералов группы трифилина из сподуменовых пегматитов Колмозерского месторождения.

Работа выполнена в рамках темы НИР №0226-2019-0051 и поддержана грантом Президента РФ для ведущих научных школ НШ-2526.2020.5 .

Литература

1. Якубович О.В., Симонов М.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура синтетического трифилина $\text{LiFe}[\text{PO}_4]$ // ДАН СССР. 1977. 235. 1. С. 93–95.
2. Alberti A. The crystal structure of ferrisicklerite, $\text{Li}_{-1}(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+})\text{PO}_4$ // Acta Crystallogr. 1976. B32. P. 2761-2764.
3. Bruker-AXS. APEX2; Version 2014.11-0; Bruker-AXS: Madison, WI, USA, 2014.

4. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. 42. P. 339–341.
5. Fransolet A.-M., Antenucci D., Speetjens J.-M., Tarte P. An X-ray determinative method for the divalent cation ratio in the triphylite-lithiophilite series // *Mineral Mag.* 1984. 48. P. 373–381.
6. Hatert F., Ottolini L., Wouters J., Fontan F. A structural study of the lithiophilite-sicklerite series // *The Canadian Mineralogist.* 2012. 50. P. 843–854.
7. Losey A., Rakovan J., Hughes J.M., Francis C.A., Dyar M.D. Structural variation in the lithiophilite-triphylite series and other olivine-group structures // *The Canadian Mineralogist.* 2004. V. 42. P. 1105–1115.
8. Sheldrick G.M. SADABS; University of Goettingen: Goettingen, Germany, 2007.
9. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr.* 2015. V. C71. P. 3–8.