

УДК 548.734.32: 548.736.63

## ДИФРАКЦИОННАЯ КАРТИНА ЧАРОИТА ПО РЕНТГЕНОВСКИМ ПОРОШКОВЫМ ДАННЫМ

<sup>1</sup>Рождественская И.В., <sup>2</sup>Шишелова Т.И., <sup>2</sup>Шульга В.В.

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,  
e-mail: ivrozhdestvenska@mail.ru;

<sup>2</sup>Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск,  
e-mail: tamara.shishelova@gmail.com; shulga@istu.edu

В работе рассматривается исследование порошковой дифракционной картины чароита. Чароит – уникальный самоцвет (сиреневое чудо Сибири), единственное в мире месторождение, открытое сибирскими геологами, является главным символом Сибири и всей России. В зоне развития чароитовой минерализации часто присутствуют новые, необычные минералы, вследствие этого минерал чароит представляет собой непростой объект для любого рода исследований. Поэтому получение надежных и достоверных результатов по порошковой дифракционной картине является необходимой и актуальной задачей. Электронномикроскопическое исследование тонкого среза образца чароита показало, что он представляет отдельные волокна около 200 нм в диаметре (азимутально разориентированные). В работе показано, что на XRPD картине чароита можно выделить два набора *hkl* рефлексов, имеющих различное диагностическое значение. Один из них содержит *hkl* рефлексы с  $l = 2n$ , которые не могут быть использованы для идентификации индивидуальных полиморфов или их смеси. Для решения этой задачи могут быть использованы *hkl* рефлексы с  $l = 2n + 1$ , если исследуемый образец содержит минимальное количество примесей.

**Ключевые слова:** чароит, порошковая рентгеновская дифракция, фазовый анализ

## THE CHAROITE POWDER DIFFRACTION PATTERN

<sup>1</sup>Rozhdestvenskaya I.V., <sup>2</sup>Shishelova T.I., <sup>2</sup>Shulga V.V.

<sup>1</sup>St. Petersburg State University, St. Petersburg, e-mail: ivrozhdestvenska@mail.ru;

<sup>2</sup>Irkutsk national research technical university, Irkutsk,  
e-mail: tamara.shishelova@gmail.com; shulga@istu.edu

The paper deals with the study of powder diffraction pattern charoite. Charoite – a unique gem (purple miracle of Siberia), the world's only field discovered by Siberian geologists, is the main symbol of Siberia and Russia. In the zone of mineralization charoite often present new, unusual minerals, in consequence, mineral Charoite is a difficult subject for any kind of research. Therefore, to obtain reliable and accurate results in a powder diffraction pattern is a necessary and urgent task. Electron microscopic study of thin sections charoite sample. To show that it is the individual fibers, about 200 nm in diameter (azimuth razororientorvannye). It is shown that in the XRPD pattern charoite two sets of *hkl* reflections can be identified with a different diagnostic value. One contains *hkl* reflections with  $l = 2n$ , which can not be used to identify individual polytypes or mixtures thereof. To solve this problem *hkl* reflections with  $l = 2n + 1$  may be used if the sample contains the minimum amount of impurities.

**Keywords:** charoite, powder diffraction, phase analysis

В последние годы возрос интерес к трубчатым природным структурам, что связано с развитием науки о наноструктуре, которым прочат статус технологической революции. В работе [6] дано описание и систематика трубчатых фрагментов в структурах природных и синтетических силикатов. Чароит относится к минералам, в структуре которых выделяются трубчатые кремнекислородные радикалы – одномерные силикатные анионы, имеющие форму трубки и обладающие внутренними «каналами-стволами». Чароит – сиренево-фиолетовый поделочный камень, широко известен среди минералогов, ювелиров и любителей камня. Он был открыт геологами Ю.Г. и В.П. Роговыми в середине 50-х годов XX в. на единственном в мире чароитовом месторождении Мурунского

щелочного массива, на границе Якутии и Иркутской области [1; 2]. Чароит утвержден как новый минерал в 1978 г. [4].

Электронномикроскопические (ЭМ) исследования образца чароита показали, что образец представляет собой отдельные асбестоподобные волокна около 200 нм в диаметре, вытянутые вдоль оси *z*, но различно ориентированные в (*x* – *y*) плоскости [9; 10; 11]. Волокна скрепляются аморфноподобным и мелкокристаллическим материалом. В этой же работе показано, что чароит имеет несколько полиморфных модификаций, часто сросшихся или проросших друг в друга. Указанные выше особенности образцов чароита усложняют порошковую дифракционную картину, которая фактически не является монофазной.

В базе данных PDF-2 ICDD имеется несколько карточек с данными чароита (29-1040, 35-0470, 42-1402), полученными в разные годы по порошковым дифракционным спектрам. К сожалению, все они содержат неточные данные о параметрах элементарной ячейки, пространственной группе и кристаллохимической формуле. Кроме того, приведенные дифракционные картины содержат дополнительные линии примесных фаз.

Методами ЭМ была определена пространственная группа и решена структура двух политипных модификаций чароит-90 [10] и чароит-96 [10; 11]. Однако параметры элементарных ячеек определяются методами ЭМ довольно грубо. Уточнение параметров элементарных ячеек было проведено по данным синхротронной порошковой дифракционной картины высокого разрешения для тех же образцов чароита, которые исследовались методами ЭМ [5].

Поскольку чаще всего изучение порошковых дифракционных картин проводится с помощью рентгеновского излучения

(XRPD), мы провели исследование образцов чароита методами XRPD с целью выяснения возможностей этого метода для исследования такого сложного объекта, как чароит.

### Материалы и методы исследования

Дифракционные спектры XRPD были получены при изучении в Ресурсном Центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» на дифрактометре Stoe STADI P, 20 кВ, 5 мА,  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  излучение,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , изогнутый Ge монохроматор (111), линейный PSD детектор, шаг  $0,01^\circ 2\theta$ , время измерения на каждом шаге 630 с, в интервале углов  $2,0 < 2\theta < 70^\circ$  ( $45,0 > d > 1,344 \text{ \AA}$ ). Обработку дифрактограммы, качественный анализ картины, индентирование и уточнение параметров проводили по комплексу программ PDWIN [5]. Для уточнения параметров использованы рефлексы в интервале углов  $2,5 < 2\theta < 70^\circ$  ( $32,4 > d > 1,344 \text{ \AA}$ ), интенсивность которых  $(I/I_0)_{\text{эсп}} \geq 2$  и разность углов  $\Delta 2\theta = |2\theta_{\text{эсп}} - 2\theta_{\text{расч}}| \leq 0,04^\circ$ . Расчет параметров проведен по 53 рефлексам для чароита-90 и 56 рефлексам для чароита-96. Расчетные дифракционные картины получены по уточненным параметрам и структурным данным (координаты атомов, заселенности, изотропные параметры смещения атомов) для обоих политипов [5; 6; 9; 10] с помощью программы PowderCell [7]. Результаты приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Экспериментальные и рассчитанные XRPD данные двух политипов чароита для рефлексов с индексами  $hk_0$  и  $hk_2$

Эксперимент		Рассчитанные значения				
		Чароит-90			Чароит-96	
$d \text{ (\AA)}$	$I/I_0$	$d \text{ (\AA)}$	$hkl$	$I/I_0$	$hkl$	$I/I_0$
1	2	3	4	5	6	7
32,38	100	32,070	<b>1 0 0</b>	100	<b>1 0 0</b>	100
12,46	5	12,426	<b>2 1 0</b>	38	<b>2 1 0</b>	38
9,880	13	9,830	<b>0 2 0</b>	12,5	<b>0 2 0</b>	12,5
9,411	15	9,391	<b>3 1 0</b>	11,2	<b>3 1 0</b>	11,2
7,442	5	7,424	<b>4 1 0</b>	4,9	<b>4 1 0</b>	4,9
6,226	8	6,213	<b>4 2 0</b>	5,9	<b>4 2 0</b>	5,9
6,086	3	6,098	<b>5 1 0</b>	2,4	<b>5 1 0</b>	2,4
6,086	4	6,066	<b>2 3 0</b>	2,4	<b>2 3 0</b>	2,4
5,381	5	5,372	<b>5 2 0</b>	2,3	<b>5 2 0</b>	2,3
5,169	7	5,158	<b>6 1 0</b>	2,6	<b>6 1 0</b>	2,6
5,078	1	5,074	4 3 0	1	4 3 0	1
4,875	6	4,858	<b>1 4 0</b>	3,4	<b>1 4 0</b>	3,4
4,596	3	4,584	<b>5 3 0</b>	1,6	<b>5 3 0</b>	1,6
4,470	3	4,466	<b>3 4 0</b>	0,7	<b>3 4 0</b>	0,8
		4,462	7 1 0	0,6	7 1 0	0,6
4,155	3	4,142	<b>6 3 0</b>	1,2	<b>6 3 0</b>	1,2
3,753	2	3,755	<b>7 3 0</b>	1	<b>7 3 0</b>	1
3,720	3	3,712	<b>8 2 0</b>	0,7	<b>8 2 0</b>	0,7
3,627	7	3,618	<b>6 4 0</b>	2,8	<b>6 4 0</b>	2,9
3,420***	37	3,352	5 5 0	8,9	5 5 0	8,9
		3,350	<b>9 2 0</b>	1,6	<b>9 2 0</b>	1,6

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7
3,270	5	3,277	<b>0 6 0</b>	1,4	<b>0 6 0</b>	1,4
3,212	62	3,207	<b>10 0 0</b>	2,6	<b>10 0 0</b>	2,6
		3,206	<b>3 2 2</b>	8,3	<b>2 2 2</b>	8,3
3,131	46	3,124	<b>1 3 2</b>	2,1	<b>0 3 2</b>	2,1
		3,124	5 0 2	4,5	4 0 2	4,4
3,105	3	3,100	4 2 2	0,7	3 2 2	0,7
3,085 <sup>+</sup>	100	3,081	<b>2 3 2</b>	2,7	<b>1 3 2</b>	2,7
2,985	16	2,9844	<b>7 5 0</b>	2,7	<b>7 5 0</b>	2,7
		2,977	5 2 2	0,6	4 2 2	0,5
		2,972	6 0 2	1,4	5 0 2	1,3
2,821	14	2,820	<b>7 0 2</b>	1,6	<b>6 0 2</b>	1,6
2,807	7	2,807	<b>8 5 0</b>	2,4	<b>8 5 0</b>	2,4
		2,798	1 7 0	1,1	<b>1 7 0</b>	1,1
2,797	13	2,795	<b>11 2 0</b>	2,7	<b>11 2 0</b>	2,7
2,748	5	2,794	<b>6 6 0</b>	1,0	<b>6 6 0</b>	1,0
2,670 <sup>**#</sup>	16	2,669	<b>8 0 2</b>	2,2	<b>7 0 2</b>	2,2
		2,665	<b>7 6 0</b>	0,6	<b>7 6 0</b>	0,6
2,640	19	2,637	<b>1 5 2</b>	1	<b>0 5 2</b>	0,9
		2,636	<b>5 4 2</b>	2,1	<b>4 4 2</b>	2,1
2,576	12	2,579	<b>12 2 0</b>	0,7	<b>12 2 0</b>	0,7
		2,576	8 2 2	1,2	<b>7 2 2</b>	1,5
		2,573	5 7 0	0,5	5 7 0	0,5
2,511	10	2,512	<b>4 5 2</b>	1,5	<b>3 5 2</b>	1,5
2,484 <sup>**</sup>	7	2,485	<b>10 5 0</b>	1,0	<b>10 5 0</b>	1,0
2,411	5	2,395	<b>3 8 0</b>	0,9	<b>3 8 0</b>	0,9
		2,393	13 2 0	0,5	13 2 0	0,5
2,293 <sup>+</sup>	42	2,292	<b>10 6 0</b>	1	<b>10 6 0</b>	1,0
		2,291	<b>14 0 0</b>	0,4	<b>14 0 0</b>	0,4
2,2369 <sup>*</sup>	17	2,2309	14 2 0	0,5	<b>14 2 0</b>	0,5
2,1813	9	2,1794	<b>1 9 0</b>	0,3	<b>1 9 0</b>	1
2,1634 <sup>+</sup>	24	2,1632	<b>3 7 2</b>	0,7	<b>2 7 2</b>	0,7
2,1267 <sup>*</sup>	34	2,1282	<b>12 1 2</b>	1,2	<b>11 1 2</b>	1,2
2,0710	7	2,0693	<b>8 6 2</b>	1,0	<b>7 6 2</b>	1,0
2,0087	11	2,0095	<b>2 8 2</b>	1,0	<b>1 8 2</b>	1,0
1,9781 <sup>*#</sup>	20	1,9793	<b>14 5 0</b>	0,5	<b>14 5 0</b>	0,5
1,9639	1	1,9660	0 10 0	0,5	0 10 0	0,5
1,9547	1	1,9592	11 5 2	0,4	10 5 2	0,4
1,9386	7	1,9397	<b>13 3 2</b>	0,5	<b>12 3 2</b>	0,5
1,8770	5	1,8783	<b>15 5 0</b>	0,3	<b>15 5 0</b>	0,3
1,8590	3	1,8560	16 4 0	0,6	16 4 0	0,6
1,7865	38	1,7882	<b>0 0 4</b>	5,8	<b>2 0 4</b>	5,8
1,7754	7	1,7762	<b>2 11 0</b>	0,5	<b>2 11 0</b>	0,5
1,6889	6	1,6894	<b>16 3 2</b>	0,7	<b>15 3 2</b>	0,7
1,6623	1	1,6629	15 5 2	0,2	14 5 2	0,2
1,6452	5	1,6456	<b>13 7 2</b>	0,5	<b>12 7 2</b>	0,5
1,5365	4	1,5360	17 5 2	0,2	16 5 2	0,2
1,5259 <sup>+</sup>	6	1,5271	<b>21 0 0</b>	0,4	<b>21 0 0</b>	0,4
1,5175	4				17 4 2	0,2
1,4865 <sup>+</sup>	3				7 11 2	0,1
1,4036	3	1,4043	<b>0 14 0</b>	0,3	<b>0 14 0</b>	0,3
1,3889	3	1,3925	<b>20 7 0</b>	0,3	<b>20 7 0</b>	0,3

Таблица 2

Экспериментальные и рассчитанные XRPD данные двух политипов чароита для рефлексов с индексами  $hkl$  ( $l = 2n + 1$ )

Эксперимент		Рассчитанные значения					
		Чароит-90			Чароит-96		
$d$ (Å)	$I/I_0$	$d$ (Å)	$hkl$	$I/I_0$	$d$ (Å)	$hkl$	$I/I_0$
					7,111	0 0 1	1,1
7,012 <sup>+</sup>	12	6,981	1 0 1	0,7	6,687	0 1 1	0,7
4,679 <sup>+</sup>	2	4,640	5 1 1	1,1			
4,470 <sup>**</sup>	6				4,492	4 2 1	1
					4,492	-5 2 1	1
3,720	1				3,706	-4 4 1	1,1
3,627	7	3,616	4 4 1	1,4			
3,502 <sup>+</sup>	30	3,497	<b>8 0 1</b>	0,7			
3,175 <sup>**</sup>	10	3,166	4 5 1	4,3			
3,155 <sup>+</sup>	30	3,148	9 1 1	0,8			
2,985 <sup>**</sup>	9				2,974	-9 3 1	0,9
2,921 <sup>*</sup>	3	2,926	10 0 1	0,9			
		2,896	6 5 1	0,9			
2,809	7	2,805	10 2 1	1,0			
2,747 <sup>+</sup>	7				2,750	-5 6 1	2,0
2,616 <sup>+</sup>	3	2,614	-8 5 1	0,6	2,613	-1 7 1	0,9
2,575	3	2,581	-2 7 1	1,1	2,582	-11 3 1	1,2
2,413 <sup>+#</sup>	8				2,416	11 3 1	1,0

Примечания. Обозначения в табл. 1 и 2:

\* – рефлексы, совпадающие с рефлексами кварца;

\*\* – рефлексы, совпадающие с рефлексами апофиллита;

+ – рефлексы, совпадающие с рефлексами пектолита;

# – рефлексы, совпадающие с рефлексами федорита.

### Результаты исследований и их обсуждение

Так же, как и для эксперимента, полученного на синхротронном излучении, качественный анализ рентгеновской дифракционной картины показал, что кроме чароита образец содержит еще четыре фазы: кварц (в базе PDF-2 № 46-1045), апофиллит (№ 30-920), пектолит (№ 33-1223) и федорит (№ 19-466). Острые рефлексы принадлежат кварцу и хорошо прослеживаются во всем интервале углов  $2\theta$ . Рефлексы остальных минералов широкие и более слабые и пропадают к углам  $2\theta \geq 70^\circ$  ( $d \approx 1,344$  Å). В качестве держателя образца использовалась плоская кювета, что не позволило получить полностью разориентированный образец.

В табл. 1 и 2 в первых двух столбцах даны экспериментальные данные:  $d$  (Å) и  $I/I_0$  (самая сильная линия чароита принята

за 100). В примечании к табл. 1 приведены значки, присвоенные линиям, совпадающим с другими фазами. Экспериментальные линии, не использованные при расчете параметров, выделены курсивом. В следующих столбцах приведены рассчитанные межплоскостные расстояния  $d$  (Å), индексы  $hkl$  и относительные интенсивности  $I/I_0$  для чароита-90 и чароита-96. Жирным шрифтом выделены индексы рефлексов, использованные при уточнении параметров элементарной ячейки. В табл. 1 и 2 до  $d = 2,292$  (Å) приведены рассчитанные межплоскостные расстояния лишь для тех рефлексов, интенсивность которых  $(I/I_0)_{\text{расч}} \geq 0,5$ . Для  $d < 2,292$  (Å) приводятся данные так же для рефлексов с  $(I/I_0)_{\text{расч}} < 0,5$ , так как часто несколько рефлексов имеют одинаковые или близкие значения  $d$ , так что в сумме они дают  $(I/I_0)_{\text{расч}} \geq 0,5$ .

В результате уточнения получены следующие параметры элементарной ячейки для чароита-90:  $a = 32,07$  (1);  $b = 19,66$  (8);  $c = 7,153$  (5) Å;  $\beta = 90,01$  (7)°, для чароита-96:  $a = 32,30$  (1);  $b = 19,671$  (8);  $c = 7,155$ (5) Å;  $\beta = 96,4$  (2).

Параметры элементарной ячейки, полученные по XRPD данным, в пределах 3σ совпадают с результатами, полученными по данным синхротронного порошкового эксперимента:  $a = 32,072$  (2);  $b = 19,671$  (1);  $c = 7,155$  (1) Å;  $\beta = 90,00$  (1)°, для чароита-96:  $a = 32,271$  (1);  $b = 19,671$  (2);  $c = 7,155$  (1) Å;  $\beta = 96,36$  (2)°. Меньшая точность полученных значений связана с тем, что XRPD имеет несколько худшее разрешение и содержит меньше рефлексов.

Как было отмечено выше, отдельные волокна чароита скрепляются мелкокристаллическими (размером менее 20 нм), почти аморфными образованиями. На исследованном образце показано, что мелкокристаллическая фаза представляет собой смесь четырех фаз: кварц, апофиллит, пектолит и федорит.

Особенности структуры политипов чароит-90 и чароит-96 [9] проявляются в особенностях их общей дифракционной картины. Следует отметить, что для обоих политипов рефлексы  $hkl$  с  $l = 2n$  более сильные, чем рефлексы  $hkl$  с  $l = 2n + 1$ . На дифракционной картине рефлексы  $hkl$  с  $l = 2n$  совпадают для обоих политипов, а рефлексы  $hkl$  с  $l = 2n + 1$  одного политипа располагаются посередине между рефлексами другого политипа. Таким образом, рефлексы  $hkl$  с  $l = 2n$  дополнительно усиливаются.

В табл. 1 представлены экспериментальные и расчетные данные для рефлексов  $hkl$  с  $l = 2n$ . Как можно видеть,  $d/n$  для обоих политипов совпадают, поэтому по рефлексам этого типа невозможно определить, какому политипу или их смеси соответствует образец чароита. В табл. 2 представлены экспериментальные и расчетные данные для рефлексов  $hkl$  с  $l = 2n + 1$ . В этом случае  $d/n$  для двух политипов имеют разные значения. По этим рефлексам можно идентифицировать политипы и использовать их для уточнения параметров в монофазных образцах чароита, при минимальном количестве примесей.

### Заключение

Сравнение синхротронной и рентгеновской порошковой XRPD картин чарои-

та показало, что последняя имеет несколько худшее разрешение и содержит меньше рефлексов. Несмотря на это, она позволяет выявить наиболее часто встречающиеся примесные фазы в образцах чароита, проиндексировать дифракционную картину, уточнить параметры элементарных ячеек двух политипных модификаций и рассчитать порошковые дифракционные картины.

В работе показано, что на XRPD картине чароита (как и на синхротронной) можно выделить два набора  $hkl$  рефлексов, имеющих различное диагностическое значение. Один из них содержит  $hkl$  рефлексы с  $l = 2n$  (табл. 1), которые не могут быть использованы для идентификации политипов. Для решения этой задачи могут быть использованы  $hkl$  рефлексы с  $l = 2n + 1$  (табл. 2), если исследуемый образец содержит минимальное количество примесей.

*Работа поддержана внутренним грантом СПбГУ (3.38.243.2015).*

### Список литературы

1. Воробьев Е.И. Чароит. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2008. – 140 с.
2. Конев А.А., Воробьев Е.И., Лазебник К.А. Минералогия Мурунского щелочного массива. – Новосибирск: Научно-издательский центр Объединенного Института Геологии, Геофизики и Минералогии Сибирского отделения РАН, 1996. – 221 с.
3. Лазебник К.А. Все или почти все о чароите // Наука и образование. – 1997. – № 1; [http://sitim.sic.ru/E-books/Journals/sin\\_edu/st197-100.htm](http://sitim.sic.ru/E-books/Journals/sin_edu/st197-100.htm) </h4.
4. Рогова В.П., Рогов Ю.Г., Дриц В.А. Чароит – новый минерал и новый ювелирно-поделочный камень // Зап. ВМО. – 1978. – Вып. 1. – С. 94–100.
5. Рождественская И.В., Дриц В.А. Особенности порошковой дифракционной картины чароита // ЗРМО. – 2013. – Ч. CXLII, № 4. – С. 101–112.
6. Рождественская И.В., Кривовичев С.В. Трубочатые фрагменты в структурах природных и синтетических силикатов // Кристаллография. – 2011. – Т. 56, № 6. – С. 1076–1087.
7. Kraus W. and Nolze G. Powder Cell for Windows. Version 2.4. – Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 2000. – 78 pp.
8. PDWIN. Руководство оператора. – СПб.: НИП «Буревестик», 2009. – 205 с.
9. Rozhdestvenskaya I., Mugnaioli E., Czank M., Depmeier W., Kolb U., Reinholdt A., Weirich T. The structure of charoite, (K, Sr, Ba, Mn)<sub>15–16</sub>(Ca, Na)<sub>32</sub>[(Si<sub>70</sub>(O, OH)<sub>180</sub>](OH,F)<sub>4,0</sub>·nH<sub>2</sub>O, solved by conventional and automated electron diffraction // Mineral. Mag. – 2010. – Vol. 74. – № 1. – P. 159–177.
10. Rozhdestvenskaya I., Mugnaioli E., Czank M., Depmeier W., Kolb U., Merlino S. Essential features of the polytypic charoite-96 structure compared to charoite-90 // Mineral. Mag. – 2011. – Vol. 75. – № 6. – P. 2833–2846.
11. Rozhdestvenskaya I., Mugnaioli E., Czank M., Depmeier W., Kolb U. Polytypes in charoite structure / Crystal Chemistry, X-ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals: Book of Abstracts of the XVII International Conference. – St. Petersburg, 2012. – P. 59–60.