

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

DOI <https://doi.org/10.30695/zrmo/2019.1483.06>© Д. чл. М. Г. КРЖИЖАНОВСКАЯ,* В. А. ФИРСОВА,** д. чл. Р. С. БУБНОВА,***
д. чл. С. Н. БРИТВИН,* О. Г. БУБНОВА,* д. чл. И. В. ПЕКОВ***ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ АКСИНИТА-(Mn),
КОРНЕРУПИНА И ЛЕЙКОСФЕНИТА* Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9;email: mariya.krzhizhanovskaya@spbu.ru

** Институт химии силикатов РАН,

199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

*** Московский государственный университет, геологический факультет,
119991, Москва, Воробьевы горы

Термическое поведение трех природных боросиликатов изучено методами высокотемпературной рентгенографии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) в интервале 25—1200 °С. Аксинит-(Mn) плавится инконгруэнтно при температуре 900 °С с образованием анортита и бустамита. Лейкосфенит выше 850 °С разлагается с образованием фресноита и кристобалита. При высокотемпературном разложении корнерупина (1177 °С — данные ДСК) после охлаждения фиксируются сапфирин, индиалит и шпинель. По данным высокотемпературной терморентгенографии определены ориентация и главные значения тензора термического расширения. Все три боросиликата при нагревании расширяются слабо и почти изотропно. Средние объемные коэффициенты термического расширения составляют 21.3 , 22.7 и $32.9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ для аксинита-(Mn), корнерупина и лейкосфенита соответственно. Лейкосфенит имеет максимальное объемное расширение. Максимальной анизотропией термического расширения обладает наименее симметричная структура аксинита-(Mn) в области температур 600—900 °С.

Ключевые слова: аксинит, корнерупин, лейкосфенит, боросиликат, термическое расширение, высокотемпературная рентгенография, термический анализ.

M. G. KRZHIZHANOVSKAYA,* V. A. FIRSOVA,** R. S. BUBNOVA,***

S. N. BRITVIN,* O. G. BUBNOVA,* I. V. PEKOV*** HIGH-TEMPERATURE BEHAVIOR
OF AXINITE-(Mn), KORNERUPINE AND LEUCOSPHEINITE

* Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

** Institute of Silicate Chemistry RAS, Saint Petersburg, Russia

*** Moscow State University, Moscow, Russia

In situ high-temperature powder X-ray diffraction (HTPXRD) and differential scanning calorimetry (DSC) of three natural borosilicates have been performed in the temperature range of 25—1200 °C. Axinite-(Mn) melts incongruently at 900 °C forming anorthite and bustamite. Leucospheinite decomposes at 850 °C to fresnoite and cristobalite. According to DSC data, kornerupine decomposes at 1177 °C and sapphirine, indialite, and spinel were observed as the products of kornerupine heating. The calculation and orientation of thermal expansion tensor have been performed using HTPXRD data. The study showed that the borosilicates expand weakly and almost isotropically. The av-

erage volumetric thermal expansion coefficients are 21.3, 22.7, and $32.9 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ for axinite-(Mn), kornerupine, and leucosphenite, respectively. Leucosphenite has a maximum volumetric expansion most likely due to the pronounced layered character of the crystal structure. The least symmetric structure of axinite-(Mn) has the maximal anisotropy of thermal expansion in the temperature range of 600—900 °C.

Key words: axinite, kornerupine, leucosphenite, borosilicate, thermal expansion, high-temperature X-ray diffraction, thermal analysis.

ВВЕДЕНИЕ

Объектами настоящего исследования были три природных боросиликата — аксинит-(Mn) (манганаксинит) $\text{Ca}_2(\text{Mn,Fe})^{2+}\text{Al}_2\text{BSi}_4\text{O}_{15}(\text{OH})$ из известковых скарнов (карьер Бор, Дальнегорское боросиликатное месторождение, Дальнегорск, Приморье, Россия), корнерупин $\text{Mg}_3\text{Al}_6(\text{Si,Al,B})_5\text{O}_{21}(\text{OH})$ из магнезиальных скарнов (Дарай-Стаж, ЮЗ Памир, Таджикистан) и лейкофенит $\text{Na}_4\text{BaTi}_2[\text{B}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{28}]\text{O}_2$ из специфических агпаитовых пегматитов щелочного массива Дарай-Пиоз (Алайский хр., Таджикистан). Аксинит-(Mn) относится к широко распространенным минералам, корнерупин тоже распространен в природе, тогда как лейкофенит редок (Grew et al., 2017).

В работе Й. Такеучи с соавторами (Takéuchi et al., 1974) кристаллическая структура аксинита описана как переслаивание тетраэдрических и октаэдрических слоев. Тетраэдрический псевдослой образован сложными изолированными боросиликатными анионами $[\text{B}_2\text{Si}_8\text{O}_{30}]$, построенными шестерными кольцами из Si- и B-центрированных тетраэдров, декорированных группами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. В структуре корнерупина группы из двух и трех тетраэдров, центрированных B, Si и Al, также формируют псевдослои (Cooper, Hawthorne, 2009). Лейкофенит имеет сложный слоистый Si,B-O анион (Малиновский и др., 1981). Катионы Ca, Mn, Mg, Al, Ti имеют октаэдрическую координацию и, связываясь с боросиликатным анионом, образуют плотные каркасы в структурах аксинита и корнерупина. В лейкофените B,Si-O сдвоенные слои, содержащие в полостях атомы бария, чередуются со слоями из полиэдров натрия и титана. Кристаллохимия и химическое разнообразие аксинитов изучены комплексом методов рентгеноструктурного анализа (РСА), термогравиметрии (ТГ), электронной микроскопии (ЭМ), мессбауэровской спектроскопии и др. для шести десятков образцов из 24 месторождений, в том числе из Дальнегорского месторождения, в работе Г. Б. Андреозци с соавторами (Andreozzi et al., 2000). Подобное кристаллохимическое исследование минералов корнерупин-призматиновой серии представлено в серии работ М. Купера и Ф. К. Хоторна, в частности в работе (Cooper, Hawthorne, 2009), где приводятся данные по химическому составу и кристаллическим структурам для 47 кристаллов из различных месторождений, в том числе из месторождения Дарай-Стаж.

Термическое поведение исследуемых в данной работе минералов изучено слабее. Высокотемпературные превращения и распад аксинита охарактеризованы по данным термоанализа в работе (Waclawska et al., 1997), где показано, что минерал распадается выше 900 °C с образованием анортита и ранкинита. По данным терморентгенографии, термические превращения и температурные зависимости параметров элементарной ячейки для манганаксинита и корнерупина опубликованы в работе (Hemingway et al., 1996) в интервале 25—1200 °C. А. Пабст и Ч. Милтон (Pabst, Milton, 1972), проведя последова-

тельные термообработки, показали, что лейкофенит плавится инконгруэнтно при температурах около 800 °С с образованием фресноита.

Целью настоящей работы являлось исследование методами высокотемпературной терморентгенографии, ДСК и ТГ термического поведения аксинита-(Mn), корнерупина и лейкофенита, в частности, определение для них температур плавления/разложения и фазовых переходов, а также расчет коэффициентов термического расширения (КТР).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Электронно-зондовый анализ был проведен с помощью электронного микроскопа Hitachi S-3400N, оснащенного энергодисперсионным спектрометром AZtecEnergy 350 (Oxford Instruments). Усредненные эмпирические формулы аксинита-(Mn), $\text{Ca}_{2.01}(\text{Mn}^{2+}_{0.63}\text{Fe}^{2+}_{0.25})_{0.88}\text{Al}_2(\text{BO}_3)_{0.99}\text{Si}_{4.06}\text{O}_{12.11}(\text{OH})_{0.92}$, и лейкофенита, $\text{Na}_{4.05}\text{Ba}_{0.97}\text{Ti}_{1.96}\text{O}_2(\text{B}_{2.06}\text{Si}_{10}\text{O}_{28})$, приведены из расчета на 16 и 30 атомов кислорода соответственно и с учетом количества (OH) в аксините, определенного по данным термогравиметрии. Состав исследуемого нами аксинита-(Mn) из Дальнегорского месторождения близок к составу образца из этого же месторождения, приведенному в работе (Andreozzi et al., 2000). Корнерупин из месторождения Дарай-Стаж практически не содержит железа, что подтверждается его почти бесцветной окраской. По количествам Mg, Al, Si и параметрам элементарной ячейки наш образец очень близок к монокристаллам корнерупина из того же месторождения, изученным в цитированной выше работе М. Купера и Ф. К. Хоторна (образцы № 30 и 31), и по аналогии можно считать, что он содержит немного бора (0.5—1.5 мас. % B_2O_3).

Рентгенография и терморентгенография. Рентгенография в комнатных условиях проводилась на порошковом дифрактометре Ultima IV (излучение CuK_α) с целью подтверждения идентификации минералов перед терморентгеновским исследованием. Высокотемпературную съемку осуществляли с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV (излучение CoK_α), оснащенного высокотемпературной камерой. Образец растирался в ступке и осаждался из гексановой суспензии на платиновую подложку. Исследование проводилось на воздухе в интервале 30—1050 °С с шагом по температуре 30 °С и скоростью нагрева 5 °/мин между температурными точками. Рефлексы регистрировались в диапазоне угла 2Θ 5—90°. Параметры элементарной ячейки уточнялись для порошковых рентгенограмм при каждой температуре методом Паули с использованием пакета программ Toras 5.0 (Bruker AXS, 2014). Коэффициенты тензора теплового расширения были определены с помощью программы RietveldtoTensor — RTT (Бубнова и др., 2018), при помощи которой были также построены проекции поверхности тензоров на координатные плоскости или вдоль определенных направлений в структуре.

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА). Кривые ДСК и ТГА были записаны для аксинита-(Mn) и корнерупина с помощью прибора синхронного термического анализа DSC/TG Netzsch STA 449 F3 в интервале температур 25—1200 °С в атмосфере аргон—воздух; скорость нагрева 10 К/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Параметры и объемы элементарных ячеек аксинита-(Mn), корнерупина и лейкофенита по данным порошковой дифракции при 25 °С приведены в табл. 1. Они близки по значениям к таковым, приведенным в базах структурных ICSD (2016) и порошковых PDF-2 (2016) данных.

При исследовании аксинита-(Mn) методами терморентгенографии и термического анализа в интервале 25—870 °С особых изменений не отмечалось. При дальнейшем нагревании в интервале 870—900 °С наблюдается процесс распада/инконгруэнтного плавления аксинита-(Mn), сопровождающийся дегидроксилацией с дальнейшим образованием анортита $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (рис. 1, а, б). В образце после охлаждения от 1050 °С фиксируется анортит с примесью около 15 мас. % бустамита $\text{Ca}_3\text{Mn}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]_2$ (Shchipalkina et al., 2019). Возможна также примесь рентгеноаморфной составляющей. Перед распадом в интервале 700—870 °С изменяется характер термического расширения: дифракционные пики начинают смещаться более заметно и в разные стороны, что говорит о повышении анизотропии термического расширения структуры (см. ниже раздел Обсуждение).

В связи с малым количеством доступного вещества исследование лейкофенита проводили только методом терморентгенографии. При нагревании

Таблица 1

Симметрия и параметры элементарной ячейки изученных образцов аксинита-(Mn), корнерупина и лейкофенита при 25 °С, по данным порошковой дифракции
Symmetry and unit cell parameters of the examined samples of axinite-(Mn), kornerupine and leucosphenite at 25 °С, from powder X-ray diffraction data

Минерал	Аксинит-(Mn)	Лейкофенит	Корнерупин
Сингония	Триклинная	Моноклиная	Ромбическая
Пространственная группа	<i>P1</i>	<i>C2/m</i>	<i>Cmcm</i>
<i>a</i> , Å	7.1671(2)	9.7989(6)	16.0656(9)
<i>b</i> , Å	9.1984(2)	16.8367(6)	13.7286(7)
<i>c</i> , Å	8.9601(2)	7.2004(3)	6.7321(3)
α , °	91.784(1)	90	90
β , °	98.112(2)	93.357(4)	90
γ , °	77.202(7)	90	90
<i>V</i> , Å ³	570.27(8)	1185.9(1)	1484.8(1)

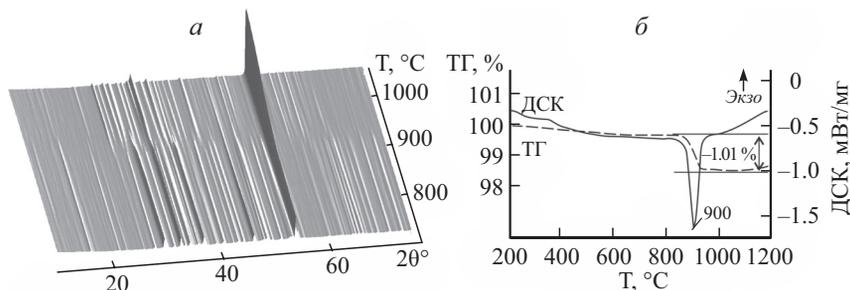


Рис. 1. Термическое поведение аксинита-(Mn): а — терморентгенография, б — ДСК и ТГ исследование (подробнее см. в тексте).

Fig. 1. Thermal behavior of axinite-(Mn): а — HTXRD, б — DSC and TG (for details see text).

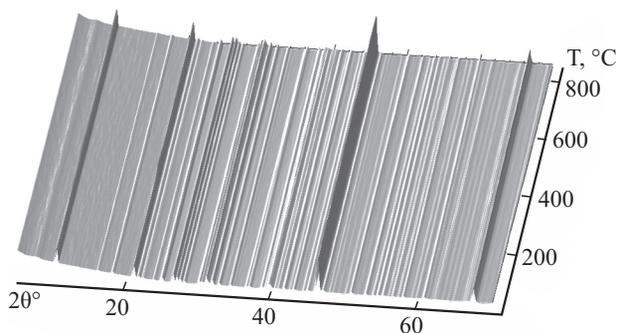


Рис. 2. 3D-изображение изменения дифракционной картины лейкоspfенита в зависимости от температуры.

Fig. 2. 3D-plot of XRD pattern of leucosphenite depending on temperature.

в интервале 25—875 °С изменения дифракционной картины соответствуют исключительно термическому расширению лейкоspfенита (рис. 2). При 900 °С происходит его инконгруэнтное плавление. Образец после остывания имеет признаки частичного плавления и содержит небольшие количества кристаллической составляющей в виде фресноита $\text{Ba}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}$, кристобалита SiO_2 и неидентифицируемой фазы.

Образец корнерупина исходно содержал небольшую (не более 10 мас. %) примесь клинохлора $\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$, который образует тонкие сростания с корнерупином и очень плохо отделяется от последнего под бинокляром. При нагреве в области 560—600 °С клинохлор испытывает дегидроксиляцию. На рентгенограммах в интервале 570—600 °С исчезают максимумы, соответствующие данной примеси (рис. 3, а), и также наблюдается эндоэффект на кривой ДСК, сопровождающийся потерей массы (~1.0 мас. %) при 565 °С (рис. 3, б). При этом рефлекс [001], соответствовавший межслоевому расстоянию (~14.2 Å), наоборот, увеличивается и единственный сохраняется до температуры 840 °С, а в интервале 840—870 °С клинохлор полностью исчезает. По-видимому, экзотермический эффект, наблюдаемый на кривой ДСК при 859 °С, сопровождает этот процесс. По данным Ф. Вилльераса и соавторов, дегидроксиляция других образцов Mg-хлоритов при нагреве имеет схожую картину: около 600 °С происходят основные потери массы, которые продолжаются до 800 °С, и около 830 °С регистрируется слабоинтенсивный пик кристаллизации шпинели (Villieras et al., 1993). Эндотермический эф-

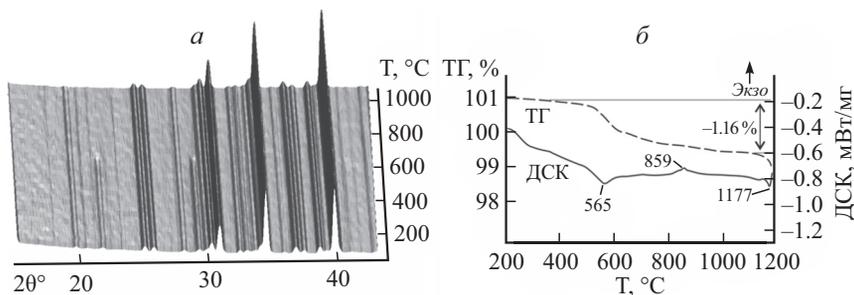


Рис. 3. Термическое поведение корнерупина: а — терморентгенография, б — ДСК и ТГ исследование (подробнее см. в тексте).

Fig. 3. Thermal behavior of kornerupine: а — HTXRD, б — DSC and TG (for details see text).

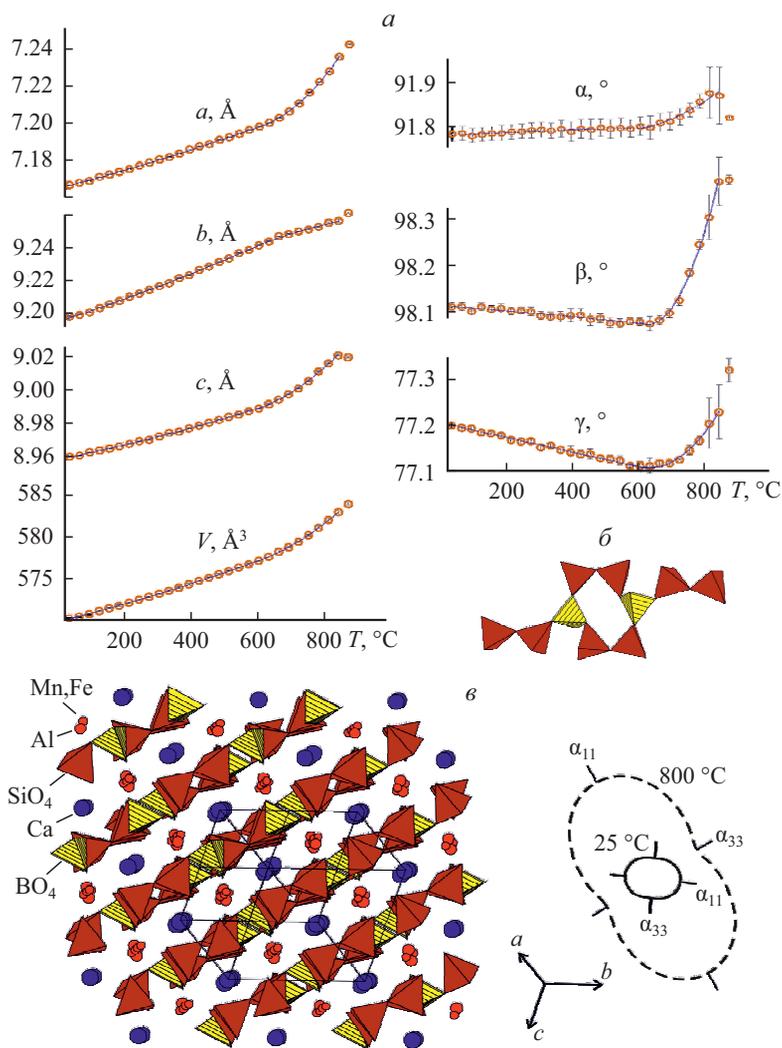


Рис. 4. Параметры элементарной ячейки аксинита-(Mn) в зависимости от температуры (а), изолированный боросиликатный анион (б) и кристаллическая структура аксинита-(Mn) в сопоставлении с сечением фигуры коэффициентов термического расширения при 25 и 800 °С (в).

Fig. 4. Temperature dependences of the unit cell parameters of axinite-(Mn) (a), isolated borosilicate anion (b), and the pole figure of thermal expansion coefficients compared to the crystal structure of axinite-(Mn) (c).

фekt, наблюдаемый при исследовании методом ДСК при 1177 °С (рис. 3, б), очевидно, соответствует распаду корнерупина, рентгенограмма которого после охлаждения от 1200 °С не имеет рефлексов корнерупина, но указывает на то, что в составе пробы появляются сапфирин $Mg_4(Mg_3Al_9)O_4[Si_3Al_9O_{36}]$ (29.0 мас. %), индиалит $Mg_2Al_3(AlSi_5O_{18})$ (47.5 мас. %) и шпинель $MgAl_2O_4$ (23.5 мас. %).

Зависимости величин параметров элементарной ячейки от температуры и сечения фигур коэффициентов термического расширения (КТР) в сопоставлении с кристаллическими структурами даны на рисунках 4—6 для аксини-

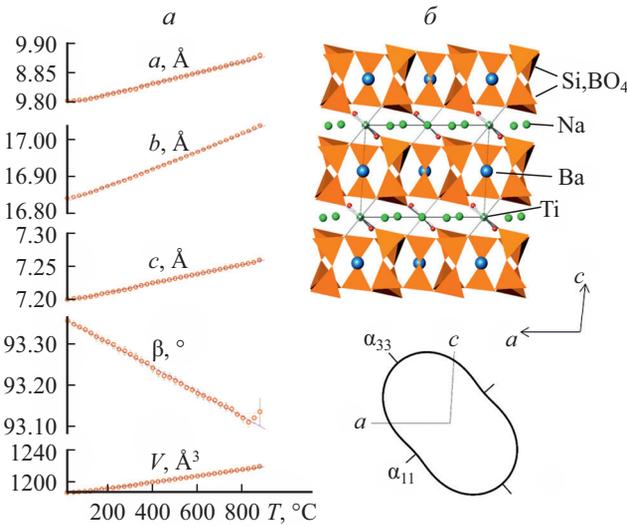


Рис. 5. Параметры элементарной ячейки лейкоspfенита в зависимости от температуры (а) и сечение фигуры коэффициентов термического расширения в сопоставлении с проекцией кристаллической структуры на плоскость ac (б).

Fig. 5. Temperature dependences of the unit cell parameters of leucosphenite (a) and the pole figure of thermal expansion coefficients compared to the ac projection of the crystal structure (b).

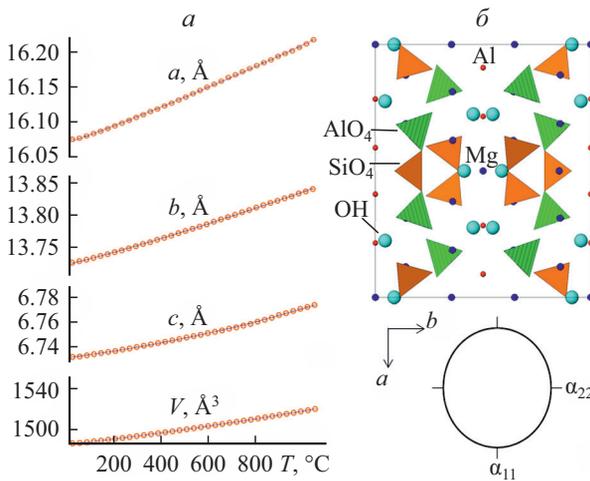


Рис. 6. Параметры элементарной ячейки корнерупина в зависимости от температуры (а) и сечение фигуры коэффициентов термического расширения в сопоставлении с плоскостью кристаллической структуры ab (б).

Fig. 6. Temperature dependences of the unit cell parameters of kornepurine (a) and the pole figure of thermal expansion coefficients compared to the ab projection of the crystal structure (b).

та-(Mn), лейкоspfенита и корнерупина соответственно. Для расчета тензоров термического расширения зависимости параметров ячейки от температуры аппроксимировали полиномами 1-го (лейкоspfенит) и 2-го порядков [аксинит-(Mn) и корнерупин]. Рассчитанные коэффициенты термического расширения и ориентация тензора термического расширения относительно кристаллографических осей для всех трех изучаемых минералов даны в табл. 2.

Коэффициенты термического расширения ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) $\cdot 10^{-6}$ и углы для ориентировки тензора термического расширения
 Thermal expansion coefficients ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) $\cdot 10^{-6}$ and the angles used for orientation of tensor relative to crystallographic axes

$T, ^{\circ}\text{C}$	α_{11}	α_{22}	α_{33}	$\langle\alpha_{11}a$	$\langle\alpha_{22}b$	$\langle\alpha_{33}c$	α_a	α_b	α_c	α_r
Аксинит-(Mn)										
20	5.5(1)	8.0(1)	4.2(1)	56.9	33.1	28.9	6.5(2)	7.2(2)	4.5(1)	17.7(3)
200	6.3(1)	8.8(1)	4.9(1)	58	33.2	30	7.2(1)	7.9(1)	5.3(1)	20.0(2)
400	7.1(1)	9.6(2)	5.8(1)	59.3	33.3	31.2	8.1(1)	8.8(1)	6.13(5)	22.5(1)
600	7.9(2)	10.5(2)	6.6(1)	60.6	33.5	32.4	8.9(2)	9.6(2)	7.0(1)	25.0(3)
800*	36.3(5)	-1.1(1)	13.5(3)	24.5	47	54.3	30(2)	7(1)	13(4)	49(4)
Лейкосфенит										
20	7.0(1)	13.8(2)	12.2(2)	41.5		44.8	9.24(1)	13.8(1)	9.57(7)	32.9(2)
Корнерупин										
20	7.6	7	3.5				7.6(1)	6.98(1)	3.5(1)	18.1(2)
200	8	7.4	4.3				8.1(1)	7.41(6)	4.35(8)	19.8(1)
400	8.4	7.9	5.3				8.44(5)	7.89(4)	5.31(4)	21.64(7)
600	8.9	8.4	6.3				8.85(4)	8.37(3)	6.27(3)	23.49(6)
800	9.3	8.8	7.2				9.26(8)	8.84(6)	7.22(6)	25.3(1)
1000	9.7	9.3	8.2				9.6(1)	9.3(1)	8.2(1)	27.2(2)

ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из табл. 2 и рис. 4, a , термическое расширение аксинита-(Mn) отчетливо делится на две области: 20—600 и 630—840 $^{\circ}\text{C}$, а выше наблюдается начало распада, и погрешности определения параметров элементарной ячейки возрастают в несколько раз. При более низких температурах минерал расширяется довольно слабо: усредненные КТР на интервале 20—600 $^{\circ}\text{C}$ $\langle\alpha_{11}\rangle = 6.7$, $\langle\alpha_{22}\rangle = 9.2$, $\langle\alpha_{33}\rangle = 5.4$; объемное расширение меняется от 17.7 до $25 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ($\langle\alpha_r\rangle = 21.3$) направление максимального расширения (α_{22}) приблизительно совпадает с пространственной диагональю триклинной ячейки (рис. 4, δ). При высоких температурах тензор термического расширения значительно меняет свою форму и ориентировку. В интервале 660—840 $^{\circ}\text{C}$ вдоль пространственной диагонали наблюдается резкое понижение расширения вплоть до сжатия ($\alpha_{22} = -1 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$), а направление максимального расширения теперь наблюдается приблизительно в направлении [001]. По данным работ (Hemingway et al., 1996; Zhitova et al., 2018), изменение характера термической зависимости может быть обусловлено процессом окисления железа, а в нашем случае — железа и марганца. При этом может наблюдаться уменьшение объема элементарной ячейки. Однако у исследованного нами аксинита-(Mn) наблюдается лишь сжатие вдоль одного кристаллографического направления. Необходимо отметить, что приблизительно вдоль этого направления в структуре расположены колонки октаэдров AlO_6 и $(\text{Mn,Fe})\text{O}_6$, соединенные антипризмами CaO_6 . Направление активного расширения при высоких температурах располагается приблизительно перпендикулярно плоскости переслаивания октаэдрических слоев с тетраэдрическими боросиликатными

псевдослоями, образованными изолированными боросиликатными группировками из двух BO_4 - и четырех SiO_4 -тетраэдров, соединенных в кольцо, декорированное дополнительно двумя диортогруппами Si_2O_7 (рис. 4, б). Следует заметить, что в работе (Lumpkin, Ribbe, 1979) авторы связывают ориентировку спайности аксинита с направлением тетраэдрических боросиликатных псевдослоев. Объемное расширение структуры аксинита-(Mn) при высоких температурах возрастает приблизительно в два раза, что вряд ли можно было бы объяснить только процессами окисления. Другим возможным объяснением резкому изменению термических зависимостей могло бы быть полиморфное превращение. Однако, исходя из полученных порошковых дифракционных данных, утверждать последнее с уверенностью мы не можем.

Параметры элементарной ячейки лейкофенита ведут себя достаточно однообразно на всем температурном участке исследования: вдоль трех кристаллографических направлений наблюдается монотонное тепловое расширение, при этом угол моноклинности β незначительно уменьшается, стремясь с повышением температуры к 90 градусам (рис. 5). Подобное поведение моноклинной ячейки при нагревании является весьма распространенным и неоднократно описано в литературе, в т. ч. в обзорных статьях по термическому расширению (Филатов, 1990; Бубнова, Филатов, 2008; Bubnova, Filatov, 2013; и др.). Направление минимального расширения ($\langle \alpha_{11} \rangle = 7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) в структуре совпадает с длинной диагональю плоскости моноклинности и обусловлено, очевидно, приближением угла β к величине в 90 градусов. Незначительное изменение параметров элементарной ячейки лейкофенита наблюдается при 840 и 870 $^\circ\text{C}$, что обусловлено началом распада минерала. Среди трех изученных минералов лейкофенит имеет максимальное объемное расширение, что может быть обусловлено выраженным слоистым характером его кристаллической структуры.

Термическое поведение корнерупина выглядит проще, чем у двух других изученных нами минералов. Параметры его ромбической ячейки увеличиваются практически линейно с температурой (рис. 6). При более низких температурах наименьшее расширение отмечается вдоль направления $[001]$ (табл. 2), однако при дальнейшем нагревании до 1000 $^\circ\text{C}$ расширение становится практически изотропным. Средние КТР в интервале температур 20—1000 $^\circ\text{C}$ таковы: $\langle \alpha_{11} \rangle = 8.7$, $\langle \alpha_{22} \rangle = 8.2$, $\langle \alpha_{33} \rangle = 5.8$, $\langle \alpha_V \rangle = 22.7$. Такой характер термического поведения свидетельствует о равномерном распределении химических связей в разных направлениях структуры. Хочется отметить, что потери массы, зарегистрированные при исследовании корнерупина методом ДСК при 600 $^\circ\text{C}$, практически никак не отражаются на характере зависимостей величин параметров элементарной ячейки от температуры. Это является дополнительным свидетельством того, что уменьшение массы пробы связано в данном случае с дегидроксилизацией примесного клинохлора.

Рентгеновские исследования проведены с использованием оборудования Ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования», электронно-зондовый анализ в центре «Геомодель» Научного парка СПбГУ. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 17-03-00887).

Список литературы

- Малиновский Ю. А., Ямнова Н. А., Белов Н. В. Уточненная структура лейкофенита // ДАН СССР. **1981**. Т. 257. С. 1128—1132.
- Бубнова Р. С., Филатов С. К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб.: Наука, **2008**. 760 с.
- Филатов С. К. Высокотемпературная кристаллохимия. Теория, методы и результаты исследований. Л.: Недра, **1990**, 288 с.
- Бубнова Р. С., Фирсова В. А., Филатов С. К., Волков С. Н. RietveldToTensor: программа для обработки больших массивов порошковых рентгендифракционных данных, полученных в переменных условиях // Физика и химия стекла. **2018**. Т. 44. С. 48—60.

References

- Andreozzi G. B., Ottolini L., Lu S. Crystal chemistry of the axinite-group minerals: A multi-analytical approach. *Amer. Miner.* **2000**. Vol. 85. P. 698—706.
- Bruker AXS. Topas 5.0. General profile and structure analysis software for powder diffraction data. Karlsruhe, Germany, **2014**.
- Bubnova R. S., Filatov S. K. High-temperature borate and borosilicate crystal chemistry. Saint Petersburg: Nauka, **2008**. 760 p. (*in Russian*).
- Bubnova R. S., Filatov S. K. High-temperature borate crystal chemistry. *Z. Krist.* **2013**. Vol. 228. P. 395—428.
- Bubnova R. S., Firsova V. A., Volkov S. N., Filatov S. K. RietveldToTensor: Program for processing powder X-ray diffraction data under variable conditions. *Glass Phys. Chem.* **2018**. Vol. 44. P. 33—40.
- Cooper M. A., Hawthorne F. C. The crystal chemistry of the kornerupine—prismatine series. I. Crystal structure and site populations. *Canad. Miner.* **2009**. Vol. 47. P. 233—262.
- Filatov S. K. High-temperature crystal chemistry. Leningrad: Nedra, **1990**. 288 p. (*in Russian*).
- Grew E. S., Hystad G., Hazen R. M., Krivovichev S. V., Gorelova L. A. How many boron minerals occur in Earth's upper crust? *Amer. Miner.* **2017**. Vol. 102. P. 1573—1587.
- Hemingway B. S., Evans H. T., jr., Mazd F. K., Anovitz L. M. Thermal expansion of some borate and borosilicate minerals (fluorborite, danburite, sinhalite, datolite, elbaite, dravite, kornerupine, dumortierite, ferro-axinite, and manganaxinite) between 25 and about 1200°C. Open-file Report 96—100 U. S. Dept. of the Interior, U. S. Geological Survey, **1996**.
- Lumpkin G. R., Ribbe P. H. Chemistry and physical properties of axinites. *Amer. Miner.* **1979**. Vol. 64. P. 635—645.
- Malinovskii Y. A., Yamnova N. A., Belov N. V. The refined crystal structure of the leucosphenite. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1981**. Vol. 257. P. 1128—1132 (*in Russian*).
- Pabst A., Milton C. Leucosphenite, and its occurrence in the Green River Formation of Utah and Wyoming. *Amer. Miner.* **1972**. Vol. 57. P. 1801—1822.
- Shchipalkina N. V., Chukanov N. V., Rusakov V. S., Pekov I. V., Koshlyakova N. N., Scholz R. Iron distribution in Fe-rich bustamite-type minerals. *Phys. Chem. Miner.* **2019**. Vol. 46. P. 133—142.
- Takeuchi Y., Ozawa T., Ito T., Araki T., Zoltai T., Finney J. J. The $B_2Si_8O_{30}$ groups of tetrahedra in axinite and comments on the deformation of Si tetrahedra in silicates. *Z. Krist.* **1974**. Vol. 140. P. 289—312.
- Villieras F., Yvon J., Francois M., Cases J. M., Lhote F., Uriot J.-P. Micropore formation due to thermal decomposition of hydroxide layer of Mg-chlorites: interactions with water. *Appl. Clay Sci.* **1993**. Vol. 8. P. 147—168.
- Waclawska L., Pieczka A., Olkiewicz St., Zabinski W. Thermal decomposition of axinite. *J. Therm. Anal.* **1998**. Vol. 52. P. 413—423.
- Zhitova E. S., Krivovichev S. V., Hawthorne F. C., Krzhizhanovskaya M. G., Zolotarev A. A., Abdu Ya. A., Yakovenchuk V. N., Pakhomovsky Ya. A., Goncharov A. G. High-temperature behaviour of astrophyllite, $K_2NaFe^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$: a combined X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopic study. *Phys. Chem. Miner.* **2017**. Vol. 44. P. 595—613.

Поступила в редакцию
13 марта 2019 г.