

SINGLE CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS OF Sr-BEARING CHABAZITE FROM KAYRYAKA QUARRY, BOURGAS REGION, BULGARIA, AND ITS Sr-EXCHANGED FORM

Rosica Petrova^[1], Alexander Ivanov, Milen Kadiyski, Ognyan Petrov, Vladislav Kostov-Kytin, Mihail Tarassov

Central Laboratory for Mineralogy and Crystallography "Acad. Ivan Kostov"; e-mail: rosica.pn@clmc.bas.bg,

Keywords: chabazite, single crystal structure determination, ion exchange, electron microprobe analysis

Introduction

Chabazite, a known mineral from the zeolite group, has rhombohedral structure ($R\bar{3}m$, $a=13.78\text{\AA}$, $c=14.97\text{\AA}$) and idealized crystal chemical formula $(Ca,Na_2,K_2)_2Al_4Si_8O_{24}\cdot 12H_2O$. Strontium has also been proved to occupy part of the cation positions, compensating for the framework charge of this zeolite. Occurrences of natural Sr-containing chabazite are rare (Passaglia, 1970; Ulrych and Rychly, 1981; Livingstone, 1986; Robert, 1988). Sr-chabazite has been described in Kayryaka quarry, Bourgas region, Bulgaria during a previous study (Kamenov et al., 1999). The aim of the present study is to prepare a Sr rich chabazite via cation exchange and to study the location and coordination of the extra-framework Sr by single-crystal X-ray methods.

Kayryaka quarry is located at about 2 km SW of Chernomorets village, Bourgas region. It is build up of monzonites, part of the Rossen pluton (Dimitrov and Dimitrova, 1961). The monzonites contain pegmatite bodies, having central hydrothermal zones build up of quartz, albite, epidote, calcite, chalcopryrite, chlorite, laumontite, chabazite, etc (Rashkova and Kirov, 1980).

Materials and methods

The investigated chabazite samples were collected from the hydrothermal zone of the pegmatites. The morphology, color and size of the crystals were determined macroscopically and under binocular microscope. For the single crystal X-ray experiments, specimens with maximum transparency and suitable sizes and shapes (nearly cubic fragments, approximately $0.066 \times 0.066 \times 0.066$ mm long) were selected. Part of the crystals was subjected to ion exchange with Sr^{2+} aiming to increase the strontium quantity and localize it in the structure. The exchange was performed in water solution of strontium nitrate $Sr(NO_3)_2$ for three days at $60^\circ C$ and four days at room temperature.

The chemical composition of the natural and exchanged Sr-chabazite was quantitatively analyzed with a Philips SEM-515 equipped with an EDAX PV 9100/70 analytical system. X-ray data collection of natural and exchanged chabazite crystals was performed at room temperature with monochromatic Mo radiation ($\lambda=0.710730\text{\AA}$) using single crystal diffractometer Enraf-Nonius CAD-4 where diffracted intensities are detected with scintillation counter.

Structure refinement of natural and exchanged Sr-chabazite was carried out with the program SHELX-97 (Sheldrick, 1997). Cation sites and positions of oxygen atoms from water molecules were localized by analysis of difference Fourier maps.

Results and discussion

The studied chabazite crystals are well-shaped rhombohedra $\{10\bar{1}1\}$ (Fig. 1) or twinnings along $\{10\bar{1}1\}$ and $\{0001\}$. The crystals reach up to 20 mm in size. Most of them display two distinct zones: inner zone, with rusty-brown coloration, ranging from yellowish-brown to dark brown; and outer zone, which is yellowish or colorless.

The electron microprobe analysis yielded $(Ca_{1.44}Na_{0.29}K_{0.18}Sr_{0.12}Cu_{0.04})_{12}(Si_{8.32}Al_{3.61}Fe_{0.06})O_{24}$ and $(Ca_{0.87}K_{0.18}Sr_{0.68}Cu_{0.04})_{12}(Si_{8.24}Al_{3.70}Fe_{0.06})O_{24}$ for natural and Sr-exchanged chabazite, respectively,



Fig. 1. Chabazite crystal from Kayryaka quarry, Bourgas region, Bulgaria.

based on 24 oxygen atoms. It appears that after seven days of ion exchange the sodium cations have completely abandoned the structure, being carried out in the solution, as confirmed by chemical analysis. Ca atoms are just partly substituted by Sr. Data also show increase of SrO content from 1.53 wt.% in natural chabazite to 8.57 wt.% after the exchange.

Unit cell parameters ($a=b=c=9.388\text{\AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=94.395^\circ$) were established from 22 reflections in the range $20.08<\theta<21.81$. The structure refinement of natural and Sr-exchanged crystals was based on 1224 unique reflections in the range $2.18<\theta<25.96$, defining the $R\bar{3}m$ symmetry group with $Z=4$.

After the last refinement the reliability factors were as follows: $R=0.1022$, $wR=0.3166$ and $\text{GooF}=1.1430$ for the natural chabazite and $R=0.1055$, $wR=0.3637$ and $\text{GooF}=1.401$ for Sr-exchanged chabazite, respectively.

Main cation sites (coding is according to Calligaris et al., 1982) remain the same in both natural and Sr-exchanged form of chabazite (Fig. 2). Occupancy factors have changed as follows: after ion exchange Sr occupies preferably position I and some Sr ions go to position II; Ca quantity in position III (the double hexagonal cage) slightly increases in Sr-exchanged chabazite.

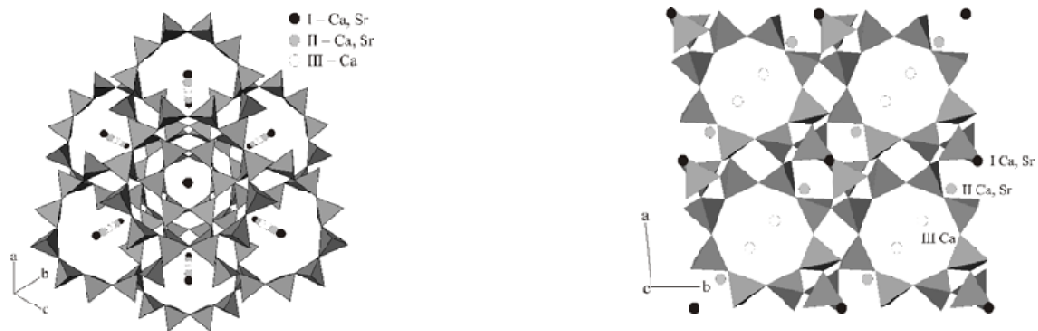


Figure 2. Crystal structure representation of chabazite, a) perspective projection along the pseudo-triad axis [111]; b) projection along [001], small spheres represent extra framework cation sites.

Table 1. Atomic coordinates and occupancy factor values for natural (left) and Sr-exchanged (right) chabazite.

Pos	Atom	Occ.	x	y	z	Pos	Atom	Occ.	x	y	z
12i	Si	0.70	0.8954	0.6670	0.1230	12i	Si	0.70	0.8752	0.6663	0.1045
12i	Al	0.30	0.8954	0.6670	0.1230	12i	Al	0.30	0.8752	0.6663	0.1045
6h	O1	1.00	0.7471	0.7471	0.1064	6h	O1	1.00	0.7475	0.7475	0.1059
6h	O2	1.00	0.9737	0.9737	0.6752	6h	O2	1.00	0.9739	0.9739	0.6749
6h	O3	1.00	0.7397	0.7397	0.0000	6h	O3	1.00	0.7475	0.7475	0.1059
6h	O4	1.00	0.8488	0.8488	0.5000	6h	O4	1.00	0.8469	0.8469	0.5000
2c	Ca1	0.55	0.7751	0.7751	0.7751	2c	Ca1	0.05	0.7831	0.7831	0.7831
2c	Na1	0.14	0.7751	0.7751	0.7751	2c	Sr1	0.29	0.7831	0.7831	0.7831
2c	Sr1	0.06	0.7751	0.7751	0.7751	2c	Ca2	0.10	0.5949	0.5949	0.5949
2c	Ca2	0.28	0.5937	0.5937	0.5937	2c	Sr2	0.12	0.5949	0.5949	0.5949
1a	Ca3	0.21	0	0	0	2c	Ca3	0.27	0	0	0
3e	Ow1	0.46	0.5	0.5	0	2c	Ow1	0.46	0.5	0.5	0
6h	Ow2	0.79	0.5801	0.5801	0.2448	1a	Ow2	0.79	0.5800	0.5800	0.2559
2e	Ow3	0.58	0.2150	0.2150	0.2150	6h	Ow3	0.58	0.1932	0.1932	0.1932

Table 2. Selected interatomic distances (\AA) and angles ($^\circ$) for atoms of natural (left) and Sr-exchanged (right) chabazite.

T-O1	1.635(3)	O3-T-O1	111.0(3)	T-O1	1.637(4)	O3-T-O1	111.0(5)
T-O2	1.636(3)	O3-T-O2	111.5(4)	T-O2	1.647(4)	O3-T-O2	111.1(5)
T-O3	1.631(3)	O1-T-O2	108.3(4)	T-O3	1.631(4)	O1-T-O2	108.2(5)
T-O4	1.642(3)	O3-T-O4	108.6(3)	T-O4	1.646(4)	O3-T-O4	108.6(4)
Ca1-Ca2	2.710(3)	O1-T-O4	106.6(3)	Ca1-Ca2	2.480(5)	O1-T-O4	105.9(4)
Ca1-O2	2.800(15)	O2-T-O4	110.8(4)	Ca1-O2	2.930(3)	O2-T-O4	111.1(5)
Na1-O2	2.800(15)	T-O1-T	148.4(5)	O2-Sr1	2.930(3)	T-O1-T	148.9(8)
Ca1-Ca3	3.370(2)	T-O2-T	146.8(6)	Ca1-Ca3	3.580(5)	T-O2-T	147.2(8)
Ca2-Ow2	2.820(3)	T-O3-T	148.3(6)	Ca2-Ow	2.860(3)	T-O3-T	148.9(8)
Ca3-O2	3.030(8)	T-O4-T	143.4(5)	Ca3-O2	3.031(11)	T-O4-T	141.8(6)

Conclusions

Single crystal X-Ray diffraction method was used to investigate natural Sr-bearing chabazite and its Sr-exchanged form. Results are comparable with previous studies (e.g. Calligaris et al, 1983) and show incomplete substitution of Ca atoms by Sr. After the exchange Sr ions are incorporated preferably in

References

- Calligaris, M., G. Nardin, L. Randaccio. 1983. Cation Site Location in Hydrated Chabazites. Crystal Structure of Potassium- and Silver- Exchanged Chabazites. – *Zeolites*, 3, 205-208.
- Kamenov, G., V. Kostov-Kytin, O. Petrov. 1999. Sr-bearing Chabazite from the Kayryaka Quarry, Bourgas Region, Bulgari. – *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 52, 59-62.
- Livingstone, A. 1986. A Note on Strontian Chabazite from Kaiserstuhl, Baden, West Germany. – *Mineral. Magaz.*, 50, 348-349.
- Passaglia, E. 1970. The Crystal Chemistry of Cha-

position I (at the top of the big chabazite cage) and position II in the centre of the big cavity. Although not fully exchanged the chabazite structure shows ion exchange selectivity for Sr^{2+} at the expense of Na^+ and Ca^{2+} . Other exchange forms of chabazite from Kayryaka quarry are under preparation and structural investigation.

- bazites. – *Amer. Mineral.*, 55, 1278-1301.
- Rashkova, D., G. N. Kirov. 1980. Alkaline Feldspars from Pegmatites near the Village of Cernomorec, Burgas District. – *Geochem., Mineral and Petrol.*, 12, 48-55.
- Robert, C. 1988. Barian Phillipsite and Strontian Chabazite from the Plateau des Coirons, Ardeche, France. – *Bull. Mineral.*, 111, 671-677.
- Sheldrick, G. M. 1997. *SHELX-97*, Computer Program, Univ. Göttingen, Germany.
- Ulrych, J., R. Rychly. 1981. Strontian Chabazite from Repcice, Bohemia. – *Chem. Erde*, 40, 68-71.

МОНОКРИСТАЛЕН СТРУКТУРЕН АНАЛИЗ НА Sr-СЪДЪРЖАЩ ХАБАЗИТ ОТ КАРИЕРА КАЙРЯКА, БУРГАСКА ОБЛАСТ И ОБМЕНЕНАТА МУ СЪС Sr ФОРМА

Росица Петрова, Александър Иванов, Милен Кадийски, Огнян Петров, Владислав Костов-Китин, Михаил Тарасов

Хабазитът, познат минерал от групата на зеолитите, притежава ромбоедрична структура ($R\bar{3}m$, $a=13,78\text{Å}$, $c=14,97\text{Å}$) и идеализирана кристалохимична формула:



Част от катионните позиции в структурата му могат да се заемат от Sr^{2+} , компенсиращ заряда на решетката на този зеолит. Находките на природни Sr-съдържащи хабазити са редки. В България Sr-хабазит е описан в кариерата Кайряка, Бургаска област при предишно изследване на авторите.

Кариерата се намира на около 2 km югозападно от село Черноморец. Тя е изградена от монзонити, които са част от Росенския плутон. Скалите съдържат пегматитови тела, чиито централни части са изградени от кварц, албит, епидот, калцит, халкопирит, хлорит, ломонтит и хабазит, образувани при хидротермални условия.

Изследваните хабазитови образци са взети от централните части на пегматитите. Морфологията,

цветът и размерите на кристалите са определени макроскопски и под бинокулярен микроскоп. За монокристалните рентгенови експерименти са подбрани образци с максимална прозрачност и с подходящи форми и размери (почти кубични частици с големина около $0,066 \times 0,066 \times 0,066 \text{ mm}$). Част от кристалите са подложени на йонен обмен във воден разтвор на $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ в период от 3 дни при 60°C и 4 дни при стайна температура.

Химичният състав на природния и обменения Sr-хабазит е определен количествено с помощта на Philips SEM-515, снабден със система EDAX PV 9100/70. Монокристалните рентгенови експерименти върху природен и обменен хабазит са извършени при стайна температура под монохроматно Mo-лъчение ($\lambda=0,710730\text{Å}$) с дифрактометър Enraf-Nonius CAD-4 със сцинтилационен брояч.

Структурното уточняване на природния и обменения Sr-хабазит е извършено с програмата SHELX-97. Позициите на катионите и на кислород-

ните атоми от водните молекули са установени с анализ на картите на остатъчната електронна плътност.

Изследваните хабазитови кристали представляват добре оформени ромбедри $\{10\bar{1}1\}$ или срастъци по $\{10\bar{1}1\}$ и $\{0001\}$. Кристалите достигат 20 mm големина. Повечето от тях притежават две ясно изразени зони: вътрешна, с ръждивокафяв цвят, преминаващ от жълтокафяв до тъмнокафяв и външна зона, която е жълтеникава до безцветна.

Получените данни от електронния микросондов анализ са:

$(\text{Ca}_{1.44}\text{Na}_{0.29}\text{K}_{0.18}\text{Sr}_{0.12}\text{Cu}_{0.04})_{12}(\text{Si}_{8.32}\text{Al}_{3.61}\text{Fe}_{0.06})\text{O}_{24}$
и $(\text{Ca}_{0.87}\text{K}_{0.18}\text{Sr}_{0.68}\text{Cu}_{0.04})_{12}(\text{Si}_{8.24}\text{Al}_{3.70}\text{Fe}_{0.06})\text{O}_{24}$
съответно за природния и за обменения със стронций хабазит, изчислени на основата на 24 кислородни атома. От химичния анализ се потвърждава, че след седемдневен йонообмен, Na катиони са изнесени напълно от структурата в разтвора. Ca атоми са частично заместени от Sr. Данните също посочват повишаване съдържанието на SrO от 1,53 тегл. % в природния хабазит до 8,57 тегл. % след йонообмена.

Параметрите на елементарната клетка ($a=b=c=9,388\text{E}$, $\alpha=\beta=\gamma=94,395^\circ$) са установени от 22 рефлекса в интервала $20,08<\theta<21,81$. Уточняването на структурите на природните и обменените със Sr кристали е направено въз основа на 1224 рефлекса в интервала $2,18<\theta<25,96$, определящо пространствена група и $Z=4$.

След последните уточнения, факторите на достоверност са: $R=0,1022$, $wR=0,3166$ и $\text{Goof}=1,1430$ за природния хабазит и $R=0,1055$, $wR=0,3637$ и $\text{Goof}=1,401$ за обменения със Sr хабазит.

Главните катионни позиции остават непроменени след йонообмена, като се променят само факторите на заетост на позициите: заселеността в позиция I нараства от 49 на 61%; в позиция II има лек спад от 33,4 на 29,3%; Ca в позиция III се увеличава от 2,11 на 5,35 в обменения хабазит.

При анализа на картите на остатъчната електронна плътност е установена допълнителна позиция на водна молекула (W3) в обменената на Sr форма на хабазита. Тя има много ниска заетост, сравнима със загубата на вода в позиция W1.