

Синтетические аналоги и разновидности минералов – продукты гидротермальной кристаллизации в борато-фосфатных системах.

Кирюхина Галина Викторовна

Студент

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Москва, Россия
E-mail: g-biralo@yandex.ru*

Методами микронзондового анализа и рентгеновской дифрактометрии изучены продукты гидротермальной кристаллизации в борато-фосфатных системах с катионами щелочных и переходных металлов в присутствии минерализаторов: Cl^- , F^- , CO_3^- . Синтез кристаллов проводился в условиях ($T = 280^\circ \text{C}$, $P = 70 \text{ атм.}$) О.В. Димитровой и А. Волковым при варьировании соотношения основных компонентов системы: $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{B}_2\text{O}_3 = 1:1, 2:1 \text{ и } 1:2$, и постоянной концентрации минерализаторов, равной 10%.

Были изучены результаты фазообразования в 21-ом опыте. Продукты кристаллизации анализировались под бинокулярным микроскопом, визуально разделялись на фазы – объекты последующего исследования состава, параметров элементарных ячеек, симметрии и идентификации с использованием базы структурных данных ICSD.

В процессе работы было идентифицировано 19 фаз: это синтетические аналоги минералов - литиофосфата Li_3PO_4 , сантита $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4](\text{H}_2\text{O})_2$, гаспеита NiCO_3 , берлинита AlPO_4 , Li-борацита $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$; синтетические разновидности минералов: Zn-бериллонит NaZnPO_4 , Ni-содержащий сферокобальтит $(\text{Co,Ni})\text{CO}_3$, Co-марицит NaCoPO_4 и Mn/Co-марицит $\text{Na}(\text{Mn,Co})\text{PO}_4$, «минисодалит» $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_2)_6$, Rb-эльпасолит $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{AlF}_6)$, KZnPO_4 со структурой, производной от структуры тридимита, RbCl со структурным типом галита, а также синтетические фосфаты $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KZn}_4(\text{PO}_4)_3$, $(\text{Co,Mn})_7$

$[\text{HPO}_4]_4[\text{PO}_4]_2$ и $(\text{Co,Ni})_7[\text{HPO}_4]_4[\text{PO}_4]_2$, $\text{Na}_5\text{Cu}_3[\text{PO}_4]_2[\text{PO}_4\text{HPO}_4]$, $\text{Na}_2\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$, ванадат RbV_3O_8 и борат CuB_2O_4 , не имеющие в настоящий момент минеральных аналогов. Для двух фаз - Rb-эльпасолита $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{AlF}_6)$ и $\text{Na}_2\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ - были выполнены полные рентгеноструктурные исследования.

Результаты проведенных исследований показали, что:

1. Большинство синтезированных соединений относится к классу фосфатов (10 фаз); число полученных боратов существенно меньше (4 фазы). Этот факт свидетельствует о большей активности фосфора в этих системах в заданных условиях температуры, давления, типа и концентрации минерализаторов.

2. Отсутствие борофосфатов в продуктах кристаллизации, коррелирует с тем фактом, что в природе борофосфаты весьма редки, являются экзотическими минералами и представлены лишь двумя фазами: это борато-фосфат симанит и борофосфат люнебургит. Важно подчеркнуть, что в рамках используемых систем и условий синтеза фосфаты и бораты могут формироваться в одном и том же опыте (например, сантит $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4](\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{KZn}_4(\text{PO}_4)_3$), но смешанных борато-фосфатных фаз при этом не образуется.

3. Влияние минерализаторов проявляется большей частью косвенно. Высокая растворимость борной кислоты способствует ее миграции, что допускает ее присутствие

в естественных фосфатных системах, где она часто выполняет роль минерализатора, поддерживая близким к нейтральному pH растворов. Летучие компоненты Cl^- и F^- в некоторых случаях вошли в состав синтезированных кристаллов в качестве основных компонентов при формировании хлоридов, фторидов, или боратов (RbCl , $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{AlF}_6)$, $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$). Две карбонатные фазы – синтетические аналоги минералов гаспеита NiCO_3 и сферокобальтита $(\text{Co},\text{Ni})\text{CO}_3$ образовались лишь в тех опытах, где не было хлора, что может свидетельствовать о большей активности ионов Cl^- в качестве минерализатора в сравнении с ионами CO_3^{2-} .

4. Щелочные катионы при заданных P/T параметрах и концентрациях основных компонентов и минерализаторов могут формировать собственные фазы (литофосфат Li_3PO_4 , сантит $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4](\text{H}_2\text{O})_2$, Li-борацит $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$, Rb-эльпасолит $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{AlF}_6)$, RbCl), участвовать в составе кристаллов вместе с катионами переходных металлов (NaZnPO_4 , NaCoPO_4 , $\text{Na}(\text{Mn},\text{Co})\text{PO}_4$, KZnPO_4 , $\text{KZn}_4(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_5\text{Cu}_3[\text{PO}_4]_2[\text{PO}_4\text{HPO}_4]$, $\text{Na}_2\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$, RbV_3O_8), а также оказывать лишь косвенное влияние, регулируя щелочность системы при формировании не содержащих эти катионы фосфатов, боратов и карбонатов.

Слова благодарности

Благодарю научного руководителя О.В. Якубович за сотрудничество в исследовательской работе, а также О.В. Димитрову за предоставление кристаллов для исследования, В.О. Япаскурта и Н.Н. Каратаеву - за помощь в изучении состава фаз.