

## ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ С АНИОННЫМИ ГРУППАМИ ТЕТРАЭДРИЧЕСКОЙ КООРДИНАЦИИ.

Волков А.С.

Гидротермальный кристаллогенезис имеет специфические особенности и закономерности, изучение которых позволяет расширить представления о фазообразовании и механизме роста кристаллов в природных растворах при повышенных температурах и давлениях. Прежде всего, это касается сложных систем с летучими компонентами - водой и растворенными в ней солями, щелочами и кислотами, особенно характерными для постмагматических процессов. Несмотря на то, что состав природных систем и формирующихся в них минералов зависит от распространенности отдельных элементов, получаемая в лабораторных условиях информация по изоморфным замещениям дает возможность более адекватно судить о минералообразовании.

Эксперименты по получению кристаллов с анионами тетраэдрической координации в гидротермальных системах проводились при температурах 260–280 °С и давлениях 70–100 атм. Компоненты системы брались в равных весовых соотношениях, а концентрация минерализаторов в галогенидно-карбонатных растворах не превышала 20%. Диагностика синтезированных кристаллов проводилась с помощью рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов.

Роль минерализаторов – карбонатов и галогенидов щелочных металлов заключается в создании и корректировке значений рН раствор, определяющих структурные особенности фосфатных, боратных силикатных и ванадатных соединений, позволяя таким образом получать кристаллы аналогов минералов и новых соединений с заданным составом, структурой и морфологией в многокомпонентных гидротермальных системах.

В боросиликатных системах с катионами  $TR^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$  использование минерализаторов  $M_2CO_3$ ,  $MZ$ , где:  $M - Li^+, Na^+, K^+, Rb^+$ , а  $Z - F^-, Cl^-, I, IO_3^-$  позволило, снизить температуру и давление условий фазообразования, и получить в среднетемпературных гидротермальных условиях (270°-280°С) ряд силикатов  $Bi$ ,  $Pb$  и  $REE$ , например  $K_8REE_3[Si_6O_{16}]_2(OH)$ .

По идее Н.В.Белова, основная роль при формировании минералов принадлежит катионам, к которым приспосабливаются кремнекислородные радикалы силикатной части минерала. Эта способность объясняется свойствами кремнезема создавать разнообразные новые радикалы, отвечая на заданные условия. Поэтому помимо внешних факторов (Т, Р, рН, состав и концентрация минерализаторов) при синтезе соединений учитывались и такие «внутренние» факторы, как например ионный радиус. Выявлено, что в боросиликатных системах элементы середины редкоземельного ряда, а так же галлий и скандий более склонны к образованию силикатов с общей

формулой  $K_8REE_3[Si_6O_{16}]_2(OH)$ , в то время как TR-элементы конца ряда чаще образуют боратные соединения  $TmH(B_2O_5)$ ,  $NaTmB_6O_9(OH)_4$ .

Известно, что во вмещающих породах фосфатных месторождений часто присутствуют минералы бора. Следовательно, можно предположить, что летучие соединения этого элемента были и в материнских растворах. Кроме того высокая растворимость борной кислоты, способствует ее активной миграции, предполагает ее присутствие в естественных фосфатных системах.[1] В условиях лабораторного гидротермального синтеза, крайне сложно получить соединения с изоморфизмом элементов в одной позиции. Поэтому в фосфатных системах большая часть опытов была направлена на синтез в смешанных системах с двумя различными катионами переходных элементов при среднетемпературных гидротермальных условиях. Для решения поставленной задачи, в системах в качестве дополнительного минерализатора был использован борный ангидрит ( $B_2O_3$ ), помимо солей щелочных металлов.

В итоге были получены аналог минерала сфэрокобальтит  $(Co,Ni)CO_3$  с изоморфизмом Ni-Co, аналог минерала маричит  $Na(Mn,Co)PO_4$  Mn-Co, а также соединение  $Na(Co,Zn)PO_4$  с изоморфизмом Zn-Co. Кроме того был получен минерал либитенит  $(CuFePO_4(OH))$  в нем 3d-металлы занимают различные кристаллографические позиции.

При исследовании ванадатных систем, перед нами была поставлена задача подобрать минерализаторы и оптимальные условия роста, для синтеза соединения  $K_2Mn_3(VO_4)_2(CO_3)$ . В результате было установлено, что на синтез данного соединения положительно влияет присутствие в растворе кремния в качестве минерализатора, который выступает в роли буфера.

Синтез в ванадатных системах в присутствии  $B_2O_3$  в качестве минерализатора позволяет получить безводный марганцевый фосфат  $\gamma-Mn_3(PO_4)_2$ , который является членом гомологического ряда свитцерита  $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$ , и может быть обнаружен в природе в качестве нового минерального вида как продукт дальнейшей дегидратации метасвитцерита  $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ .

В многокомпонентных системах была установлена зависимость структурных особенностей, РТ-условий образования синтетических соединений и минералов от типа используемого минерализатора. Данные исследования позволяют расширить возможности получения монокристаллов, как аналогов минералов, таки и искусственных соединений.

1. Горбов А.Ф. Геохимия бора. Л.: Недра, 1976. 207с.