

Кристаллизация соединений в фосфатных гидротермальных системах с переходными элементами

Волков Анатолий Сергеевич

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Геологический факультет, Кафедра кристаллографии и кристаллохимии, Москва, Россия

E-mail: toljha@yandex.ru

Поскольку образование фосфатов в природе приурочено к постмагматическим процессам, протекающим в присутствии H_2O и в присутствии большого числа разнообразных катионов, гидротермальный метод является оптимальным, для изучения особенностей кристаллизации природных фосфатов, что позволяет расширить представления о фазообразовании и механизме роста кристаллов в природных растворах при повышенных температурах и давлениях.

Целью работы является изучение влияния минерализаторов на кристаллизацию фосфатных и ванадатных соединений с переходными элементами в гидротермальных условиях.

В опытах по изучению условий кристаллизации соединений переходных элементов (Mn, Co, Cu, Ni, Fe) в фосфатных и фосфато-ванадатных гидротермальных системах при температурах 260-280°C и давлениях 70-100 атм концентрация минерализаторов была более 20%.

1) Были синтезированы новые соединения, в состав которых входят ионы минерализаторов: $Na_2Ni_3(OH)_2(PO_4)_2$, $Na_{2-x}Co_6(OH)_3[HPO_4][H_{x/3}PO_4]_3$ ($x=1.1$), полиморфная разновидность минерала ниахита $NH_4MnPO_4 \cdot H_2O$, фосфато-йодат $Mn_{0.95}I_{0.02}[PO_3(OH)] \cdot 2H_2O$, борфосфат $Fe_{2.5}[BP_2O_7(OH)_2][PO_3(O_{0.5}OH_{0.5})] \cdot H_2O$ и в ванадато-фосфатных системах - $Li_3[(V,P)O_4]$.

2) Синтезированы новые соединения сложного катионного состава $RbCuAl(PO_4)_2$ и $Ca_9(Fe_{0.63}Mg_{0.37})H_{0.37}(PO_4)_7$. Кальциевое железо-магниевое фосфатное соединение обладает структурой витлокита $Ca_3(PO_4)_2$.

3) Рассмотрена возможность изоморфизма кобальта с марганцем, никелем и цинком. В результате были получены соединения смешанного состава $(Co,Ni)_7[HPO_4]_4[PO_4]_2$, аналог минерала маричит $Na(Mn,Co)PO_4$, $(Co,Mn)_7[HPO_4]_4[PO_4]_2K(Mn,Co)PO_4$ и $Na(Co,Zn)PO_4$. Кроме того был синтезирован минерал либитенит $(CuFePO_4(OH))$ в нем 3d-металлы занимают различные кристаллографические позиции. Данные соединения интересны для исследования магнитных свойств.

4) Исследованы условия образования кристаллов $K_2Mn_3(VO_4)_2(CO_3)$ и $NaFe_4Fe_3[PO_4]_6$ пригодных для изучения их магнитных свойств. Установлено что избыток минерализатора B_2O_3 в шихте способствует получению прозрачных кристаллов Na-фосфата железа, размером до 5мм и их 100% выходом в эксперименте, а для K-Mn-ванадато-карбоната размер кристаллов достигал 2 мм с выходом 80%.

Минерализаторы способствуют кристаллизации новых соединений, в состав которых входят щелочные катионы, галогениды и бор, позволяют синтезировать соединения сложных катионных составов и рассмотреть возможность изоморфизма переходных элементов, а также получать кристаллы пригодные для исследования физических свойств.