

Экспериментальные исследования и синтез силикатных и алюмосиликатных фаз в системе Ga-Ca-Al-Fe-Si-O-H

Т. Н. Ковальская¹, Д. А. Варламов¹, А. Р. Котельников¹, Г. М. Калинин¹,
Т. П. Майорова², А. А. Соболева²

¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка; *tatiana76@iem.ac.ru*

²Институт Геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, *mayorova@geo.komisc.ru*

Потребность в экспериментальном изучении (алюмо)силикатных систем с участием галлия в качестве базового компонента при различных *P-T*-параметрах возникла у коллектива отнюдь не случайно. Уникальные высокогаллиевые силикатные минеральные фазы, отвечающие по составу новому конечному члену группы эпидота — «эпидоту-(Ga)» с идеальной формулой $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Ga}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH})$ (а также алланиты близкого состава), были обнаружены авторами в виде включений в различные минералы (преимущественно сульфиды) в рудной ассоциации пирит-сфалерит-галенит на золото-сульфидном рудопроявлении Тыкатлова (Приполярный Урал) [1]. Уникальность фаз обуславливается ультрадисперсным характером распределения галлия в земной коре и крайне малым количеством собственных минералов галлия (включая полное отсутствие силикатных фаз). Задачи изучения осложнены малыми размерами галлиевых фаз и их сложной зональностью.

С целью определения параметров элементарной ячейки, получения корректных данных ИК-спектроскопии, оптических и физических свойств, термодинамических функций твердых растворов ряда эпидот — «эпидот-(Ga)» а также для установления возможного механизма замещения железа галлием в силикатных структурах была поставлена задача по синтезу «эпидота-(Ga)» и промежуточных членов его твердого раствора с эпидотом, а также возможных галлийсодержащих силикатных и алюмосиликатных фаз с замещением галлием алюминия и трехвалентного железа в системе Ga-Ca-Al-Fe-Si-O-H.

Синтез эпидотоподобных фаз проходил в 3 этапа: 1-й этап — синтез конечных членов ряда эпидот-«эпидот-(Ga)»; 2-й — синтез стехиометричных стекол с различным содержанием галлия с шагом в ряду Ga-Fe³⁺ в 0.25 ф. е.; 3-й — раскристаллизация полученных в ходе второго этапа стекол. На основе «чисто галлиевой» системы при выполнении первого

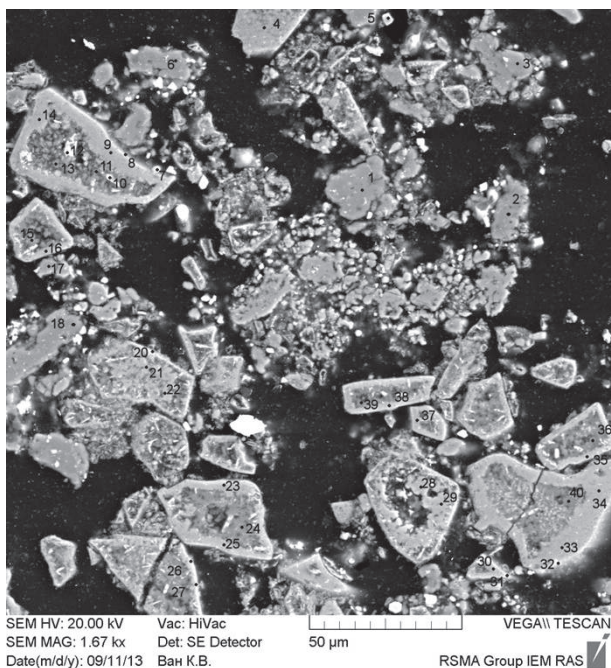


Рис. 1. Продукты синтеза эпидота без Ga

этапа исследований были получены однородные кристаллиты от 5–10 до 50–60 мкм (редко – с ядрами затравочного эпидота), с составами, полностью отвечающими идеализированной формуле «эпидота-(Ga)». В этом опыте выявлены достаточно крупные (для того, чтобы определить реальные составы) зерна «анортита-(Ga)» и «эпидота-(Ga)» (рис. 2). По данным РСА были рассчитаны параметры элементарной ячейки галлиевого эпидота: $a = 8.90417$ [Å], $b = 5.57098$ [Å], $c = 10.24057$ [Å], β , ° = 116.11780, $V_{\text{эл.яч.}} = 456.1129$ Å³. При этом собственно эпидот оказалось синтезировать значительно сложнее ввиду его неустойчивости по окислительному буферу и «развала» на ассоциацию магнетит+плаггиоклаз+гранат.

Раскристаллизация полученных на втором этапе стекол (гомогенность их установлена микрозондовым и рентгенодифракционным анализами) производилась при температуре 600 °С и давлении 4 кбар в платиновых ампулах на высокотемпературной газовой установке. Длительность опытов составляла 7–14 суток. В качестве исходной смеси использовались перемолотые стекла установленных составов, затравочный эпидот (2 вес. % от массы стекла) и дистиллированная вода. Опыты по изучению замещения $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Ga}^{3+}$ (составы с шагом 25 ат. % или 0.25 ф. е.) в эпидоте показали, что галлий достаточно легко входит в кристаллическую решетку граната, плаггиоклаза и эпидота при содержании $\text{Ga} > 0.5$ ф. е.

Для части опытов для облегчения роста кристаллических фаз были использованы затравки эпидота-пушкинита состава $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al}_{0.23-0.27}\text{Fe}_{0.77-0.73})[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH})$ (Ср. Урал).

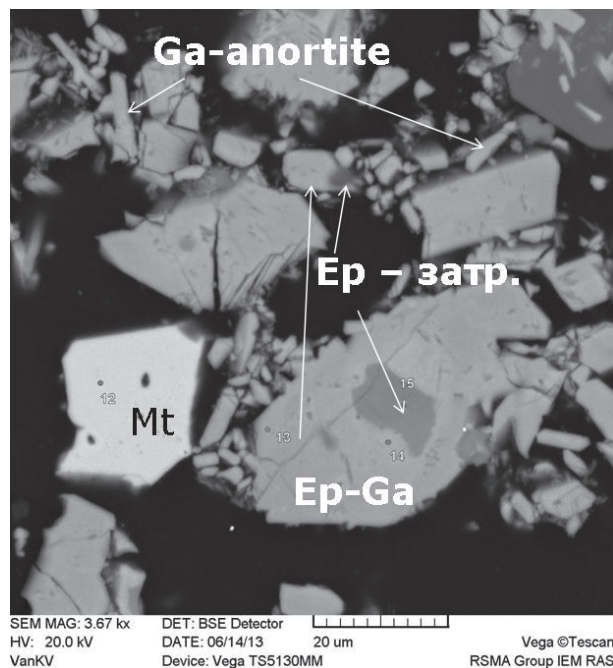


Рис. 2. Продукты синтеза эпидота-(Ga)

Минеральные фазы, полученные в ходе опыта по одновременному замещению $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Ga}^{3+}$ и $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Ga}^{3+}$ [2] в эпидоте отличаются наибольшим разнообразием: в продуктах эксперимента микрозондовым и дифрактометрическим анализами обнаружены Ga-аналоги эпидота, плаггиоклаза (анортита) и граната (гроссуляра) в различных соотношениях. Сильное различие минерального состава продуктов опытов может объясняться тем, что при температурах, близких 500 °С, и давлении 4 кбар происходит распад эпидота с образованием граната, плаггиоклаза и магнетита (примерные поля стабильности рассчитаны с помощью программы winTWQ).

Поэтому, в настоящее время, проводится серия опытов по синтезу твердого раствора эпидот – «эпидот-(Ga)» при варьирующих P - T параметрах, чтобы избежать появления большого количества минеральных фаз. Однако, факт синтеза «галлиевых» анортита и гроссуляра показал возможность вхождения галлия в структуру силикатов и алюмосиликатов и образования стабильных силикатных фаз.

Литература

1. Varlamov D., Soboleva A. & Mayorova T. Galloepidote – New End-Member In Epidote Group // IMA-2010, 20th General Meeting of the Int. Miner. Assoc., 21–27 August, 2010, Budapest, Hungary, p.489
2. Kovalskaya T. N., Varlamov D. A., Kotelnikov A. R., Kalinin G. A. Synthesis Ga-analogs of natural minerals in the system Ca-Ga-Al-Fe-Si-O // VII Int. Symposium «Mineral Diversity: Research and Preservation», 11–14 October, 2013, Sofia, Bulgaria, National Museum «Earth and Man», С. 50.