ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ им. В.С. СОБОЛЕВА СО РАН (ИГМ СО РАН)
ИНСТИТУТ НЕФТЕГАЗОВОЙ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ им. А.А. ТРОФИМУКА СО РАН (ИНГГ СО РАН)
НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НГУ)

IX СИБИРСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ПО НАУКАМ О ЗЕМЛЕ

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

19-23 НОЯБРЯ ❄ НОВОСИБИРСК ❄ 2018

ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ
им. В. С. СОБОЛЕВА СО РАН (ИГМ СО РАН)
ИНСТИТУТ НЕФТЕГАЗОВОЙ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ
им. А. А. ТРОФИМУКА СО РАН (ИНГГ СО РАН)
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НГУ)

IX Сибирская конференция молодых ученых по наукам о Земле

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

Новосибирск

19–23 ноября 2018

ББК Д.я431
УДК 55(063)
Д 259

ОРГКОМИТЕТ

Сопредседатели:

д-р геол.-минерал. наук, директор ИГМ СО РАН ***Н. Н. Крук***,
д-р техн. наук, профессор, директор ИНГГ СО РАН ***И. Н. Ельцов***,
д-р геол.-минерал. наук, академик РАН,
декан геолого-геофизического факультета НГУ
В. А. Верниковский

Секретари:

Е. В. Кукарина, Е. А. Овдина, В. С. Секисова, М. В. Черданцева, М. О. Шаповалова

Редакционная группа:

Е. В. Кукарина, И. Р. Низаметдинов, М. В. Черданцева, М. О. Шаповалова

Сборник издан при финансовой поддержке ИГМ СО РАН, ИНГГ СО РАН, НГУ, ООО «ГАЗПРОМНЕФТЬ НТЦ», ООО «Дата Ист», РФФИ (№ 18-35-10040), проекта № 14.Y26.31.0018 Программы № 220 Министерства образования и науки РФ.

Д 259 IX Сибирская конференция молодых ученых по наукам о Земле: материалы конференции / Ин-т геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Ин-т нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2018. – 740 с.

ISBN 978-5-4437-0838-6

Сборник содержит тезисы докладов конференции молодых ученых по наукам о Земле, включающим в себя такие разделы, как петрология, минералогия, металлогения, минерагения и рудогенез, геохимия, геохронология, региональная геология и тектоника, палеонтология и стратиграфия, геоморфология и четвертичная геология, геофизика, геоэкология, гидрогеология, инженерная геология и природопользование, геология и геохимия нефти и газа, геомеханика и технологии для разработки месторождений полезных ископаемых, новые информационные и геоинформационные технологии в геологии и экономическая геология.

УДК 55(063)
ББК Д.я431

ISBN 978-5-4437-0838-6

© Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, 2018
© Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, 2018
© Новосибирский государственный университет, 2018

УДК 550.89:548

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА $Ca_{2-x}Cd_xSb_2O_7$ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА

Реутова О.В.[1], Редькин А.Ф.[2]

[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, reutova.olia@yandex.ru
[2]Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Россия

Аннотация. Соединения состава Cd2Sb2O7 и CaCdSb2O7 со структурой пирохлора были получены гидротермальным синтезом. Для полученных кристаллов проведён рентгенофазовый анализ, определены параметры элементарной ячейки и получены снимки на электронном сканирующем микроскопе. Установлено, что из смесей, содержащих Ca2+ при 800oC и давлении 2 кбар устойчиво образуется веберит. Подобные соединения (ромеиты и вебериты) рассматриваются в качестве перспективных материалов для изготовления полупроводников (Biao-Rong 1988, Zarbin & Alves 1994), в связи с чем они интересны для изучения.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, структура пирохлора, группа ромеита

HYDROTERMAL SYNTHESIS OF $Ca_{2-x}Cd_xSb_2O_7$ COMPOUNDS WITH PYROCHLORE STRUCTURE

Reutova O.V.[1], Redkin A.F.[2]

[1]M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, reutova.olia@yandex.ru
[2]Institute of Experimental Mineralogy Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia, redkin@iem.ac.ru

Abstract. Compounds of the composition Ca2Sb2O7 and CaCdSb2O7 with pyrochlore structure, were obtained by the hydrothermal synthesis. For the crystals obtained, the XRD analysis was performed, the parameters of the unit cell were determined and the images were obtained on an electronic scanning microscope. It was found that weberite stably forms from Ca2+ bearing mixtures at 800 oC and 2 Kb. Such compounds (romeite and weberite) are considered as promising materials for semiconductor production (Biao-Rong 1988, Zarbin & Alves 1994), and they are interesting for study.

Key words: hydrothermal synthesis, pyrochlore structure, romeite group

По современной минералогической классификации соединения с общей формулой $A_{2-m}B_2X_{6-w}Y_{1-n}$, кристаллизующиеся в структурном типе пирохлора, объединяют в надгруппу пирохлора (Atencio et al. 2010). Структурный тип (пр. группа $Fd\bar{3}m$) в общем виде может быть представлен как две трёхмерных пересекающихся сети из цепей BX_6-октаэдров и AX_8–полиэдров (для катионов в позиции A КЧ=8, в позиции B КЧ=6). В пределах

надгруппы выделяется группа ромеита, включающая соединения, где позицию B занимают катионы Sb^{5+}.

В данном исследовании производился гидротермальный синтез ромеитов с катионами Ca^{2+} и Cd^{2+} в позиции A в различных соотношениях. В ранних публикациях (Zarbin & Alves 1994, Brisse et al. 1972) сообщалось, что эти соединения можно получить путём обменных реакций между сурьмяной кислотой $H_2Sb_2O_6 \cdot 1.5H_2O$ и солями металлов. Также сообщалось об успешном синтезе $Cd_2Sb_2O_7$ со структурой пирохлора путём твердофазной реакции из оксидов CdO и Sb_2O_3, в то время как попытки синтезировать этим методом $Ca_2Sb_2O_7$ приводили к образованию соединения со структурой веберита (Brisse et al. 1972). Использованный в данной работе гидротермальный метод, в отличие от метода твердофазных реакций, создаёт среду для активного массопереноса и позволяет свести к минимуму количество непрореагировавших компонентов, а небольшая продолжительность экспериментов (24 и 12 часов) позволяет предотвратить восстановление Sb^{5+} до Sb^{3+} в образующихся соединениях.

В качестве прекурсоров использовались оксиды CaO, CdO и Sb_2O_5. Было проведено две серии опытов: в первой из порошков оксидов было приготовлено 3 смеси, отвечающих стехиометрии $Ca_2Sb_2O_7$, $CaCdSb_2O_7$ и $Cd_2Sb_2O_7$; во второй серии смеси соответствовали стехиометрии $Ca_2Sb_2O_7$, $CaCdSb_2O_7$, $Ca_{0.5}Cd_{1.5}Sb_2O_7$, $Ca_{1.5}Cd_{0.5}Sb_2O_7$. Синтез кристаллов производился в запаянных платиновых ампулах на гидротермальной установке высокого давления УВД-М. Для первой серии опытов длительность эксперимента составила 22 часа при температуре 800ºC и давлении 2 кбар, для второй серии время эксперимента было сокращено до 12 часов.

Продукты опытов представлены мелкими кристаллами 2-10 мкм бледно-зелёного цвета для $Cd_2Sb_2O_7$ и белого цвета для соединений, содержащих Ca^{2+} и Cd^{2+}. Рентгенофазовый анализ образцов (рис.1) проведен на порошковом дифрактометре Bruker D2 PHASER в ИЭМ РАН инженером-исследователем Докиной Татьяной Николаевной. Съёмка велась на излучении Co-Kα при θ=5-40º. На основании данных рентгенограмм были рассчитаны параметры элементарной ячейки (ПЭЯ) для этих соединений (Табл. 1).

Таблица 1. ПЭЯ соединений, полученных в системе $Ca_{2-x}Cd_xSb_2O_7$ при 800ºC и 2 кбар в воде. Длительность опытов составляла 22 (номера без метки) и 12 (метка - *) часов.

№	Состав	a_0	b_0	c_0
R3	$Cd_2Sb_2O_7$	10.264(3)		
R31*	$Cd_2Sb_2O_7$	10.267(3)		
R5	$Cd_{1.5}Ca_{0.5}Sb_2O_7$	10.28(2) 7.263(3)	10.230(3)	7.444(3)
R1; T<800ºC?	$CdCaSb_2O_7$	10.277(4)		
R11	$CdCaSb_2O_7$	7.281(3)	10.252(3)	7.459(3)
R12*	$CdCaSb_2O_7$	7.272(3)	10.250(3)	7.447(2)
R6	$Cd_{0.5}Ca_{1.5}Sb_2O_7$	7.276(3)	10.248(3)	7.455(3)
R41*	$Ca_2Sb_2O_7$	7.248(3)	10.307(3)	7.458(3)
R411*	$Ca_2Sb_2O_7$	7.284(3)	10.296(3)	7.433(3)

Согласно литературным данным (Brisse, 1972, Irfan, 2018) для ромеита Ca2Sb2O7 даются значения a0=10.321(8)–10.324 Å, а для Cd2Sb2O7 a0=10.18-10.27 Å. Данные ПЭЯ пирохлоров группы ромеита коррелируют с ионными радиусами катионов в позиции A: для Ca2+ r=1.26 Å, для Cd2+ r=1.24 Å (Shannon, 1976). Отметим, что из всех смесей, содержащих Ca2+ при 800oC и 2 кбар образуется веберит с параметрами элементарной

ячейки (a0, b0, c0) представленными в табл. 1. Исключением является опыт, проведенный со смесью $CaCdSb_2O_7$, в котором ампула с реакционной смесью могла находиться при T<800ºC.

Исследования продуктов опытов, выполненные на электронном сканирующем микроскопе TESCAN VEGA II XMU в ИЭМ РАН снс Некрасовым Алексеем Николаевичем, показали, что кристаллы $Cd_2Sb_2O_7$ представлены октаэдрами - типичной формой пирохлоров, тогда как кристаллы Ca-содержащих веберитов имели округлую форму (рёбра октаэров сглажены).

Для образца $Cd_2Sb_2O_7$ проведено исследование методом рентгено-фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в ИФТТ РАН док. фмн Ионовым Андрей Михайловичем. В обзорном спектре присутствуют линии характерные для Cd, Sb и O. Разложение спектров Sb $3d_{5/2}$ состояния (530.0±1.5 эВ) на составляющие (Sb^{3+}, Sb^{5+}) затруднен, т.к. линия кислорода O 1s при энергии связи 531.4 эВ, характерная для адсорбатных соединений (поверхностных загрязнений), и линия при 529.7 эВ, характерная для оксидов, накладываются на линии сурьмы.

Проведенные исследования показали, что оксидные ромеиты, содержащие Ca^{2+}, не устойчивы при 800ºC и 2 кбар и превращаются в вебериты. Мы допускаем, что область устойчивости Ca-Cd ромеитов расположена при более низких температурах и, или, необходимы растворы солей, создающие щелочную среду.

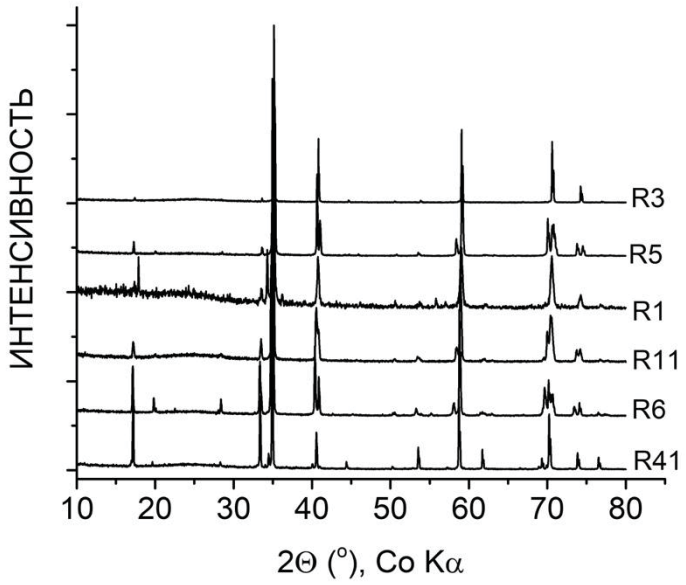

Рисунок 1 - Рентгенограммы продуктов опытов: R41 - $Ca_2Sb_2O_7$; R6 – $Ca_{1.5}Cd_{0.5}Sb_2O_7$; R11 - $CaCdSb_2O_7$; R1 - $CaCdSb_2O_7$; R5 – $Ca_{0.5}Cd_{1.5}Sb_2O_7$; R3 – $Cd_2Sb_2O_7$.

Литература:

1. Atencio D., Andrade M.B., Christy A.G., Gieré R., Kartashov P.M. Can. Mineral. 2010. V.48. P.673-698.
2. Biao-Rong L. J. Am. Ceram. Soc. 1988. V.71. P.78-81.
3. Brisse F., Stewart D.J., Seidl V. and Knop O. Can. J. Chem. 1972. V.50. P.3648-3666.
4. Irfan M., Hussain S., Ayaz Khan H., Goumri-Said S., Azam S. J. Electron. Mater. 2018. V.47. P.1481-1489.
5. Shannon R.D. Acta Cryst. 1976. A32. P.751-767.
6. Zarbin A.J.G., Alves O.L. J. Mater. Sci. Lett. 1994. V.13. P.607-608.