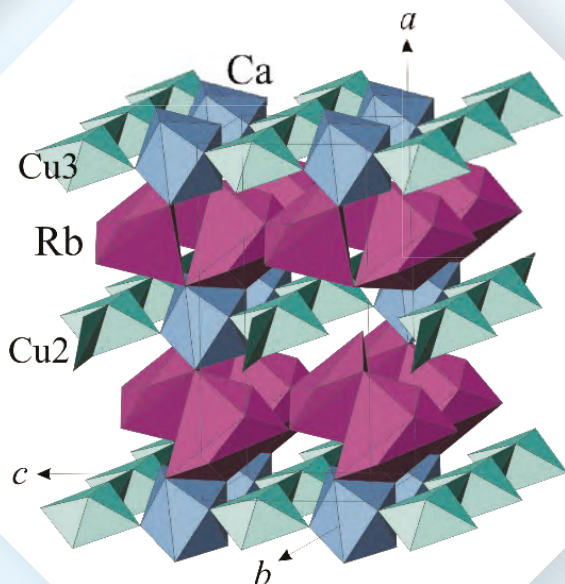


ТРУДЫ ВСЕРОССИЙСКОГО ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ (ВЕСЭМПГ-2018)



Москва, 18–19 апреля 2018 г.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Отделение наук о Земле

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
(ГЕОХИ РАН)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт экспериментальной минералогии
(ИЭМ РАН)

Российское минералогическое общество

ТРУДЫ
ВСЕРОССИЙСКОГО
ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ
И ГЕОХИМИИ
(ВЕСЭМПГ-2018)

Москва, 18–19 апреля 2018 г.



Москва

**RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES
Branch of Earth Sciences**

**Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry
of the Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS)**

Institute of Experimental Mineralogy (IEM RAS)

Russian mineralogical society

**PROCEEDINGS
OF RUSSIAN ANNUAL SEMINAR
ON EXPERIMENTAL MINERALOGY,
PETROLOGY AND GEOCHEMISTRY
(RASEMPG - 2018)**

Moscow, 18–19 April 2018



УДК 550.4:550.4.02:550.426:550.3:552.6:523.3:502.1
ББК 26.30 26.31
Т782

Ответственный редактор
проф. дгмн О.А. Луканин

**Заместитель
ответственного редактора**
проф. дгмн О.Г. Сафонов

Ответственный секретарь
Е.Л. Тихомирова

Редакционная коллегия

академик Л.Н. Когарко
чл.-корр. дхн О.Л. Кусков
чл.-корр. дгмн Ю.Б. Шаповалов
проф., дгмн А.А. Аriskин
дгмн А.Р. Котельников

проф. дхн Ю.А. Литвин
дхн Е.Г. Осадчий
дгмн Ю.Н. Пальянов
дхн Б.Н. Рыженко
кгмн О.И. Яковлев

Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 18–19 апреля 2018 года. / Отв. редактор О.А. Луканин, - М: ГЕОХИ РАН, 2018, 472 с. ISBN 978-5-905049-22-4.

Представлены краткие статьи по материалам докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2018 года с описанием результатов оригинальных научных исследований, новых методов и идей, ориентированных на практическое решение широкого спектра проблем современной экспериментальной геохимии.

Editor-in-Chief

prof. Dr of Geol.-Min. Sci. O.A. Lukanin

**Deputy
Editor-in-Chief**

Prof. Dr of Geol.-Min. Sci. O.G. Safonov

**Executive
Secretary**

E.L. Tikhomirova

Editorial Board

Academician, Dr of Geol.-Min.Sci. L.N. Kogarko
Corr.memb, Dr of Chem.Sci. O.L. Kuskov
Corr.memb, Dr of Geol.-Min.Sci. Yu.B. Shapovalov
Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.A. Ariskin
Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.R. Kotel'nikov

Prof., Dr of Chem.Sci. Yu.A. Litvin
Dr of Chem.Sci. Eu.G. Osadchii
Dr of Geol.-Min.Sci. Yu.N. Pal'yanov
Dr of Chem.Sci. B.N. Ryzhenko
Cand.of Geol.-Min.Sci. O.I. Yakovlev

Proceedings of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Moscow, 2018 April 18–19. / Ed. O.A. Lukanin, M.: GEOKHI RAS, 2018, 472 p. ISBN 978-5-905049-22-4.

The results of original research, new methods and idea focused on practiciable decides of wide specra of problems of modern experimental geochemistry are presented in short papers on materials of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology, and Geochemistry 2018.

ISBN 978-5-905049-22-4

© Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), 2018

УДК 548.58

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ВА-СОДЕРЖАЩИХ РОМЕИТОВ

Редькин А.Ф., Некрасов А.Н.

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область
(redkin@iem.ac.ru, alex@iem.ac.ru)

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF Ba-BEARING ROMEITES

Redkin A.F., Nekrasov A.N.

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district (redkin@iem.ac.ru, alex@iem.ac.ru)

Abstract. Using dependence of parameter of an elementary cell (a_0) of pyrochlore on the chemical composition, structures of "stable" romeite of $A_2Sb_2O_7$ containing in position $^{[8]}A$ bivalent cations of Ba^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} are calculated and synthesis of them in water at 800 °C and 200 MPa is carried out. It is established that the Ba-bearing romeite aren't synthesized at the specified parameters, and the compound $BaSb_2O_6$ of a hexagonal structure steadily is formed of all considered mixes. The $BaSb_2O_6$ is also formed on the mixture consisting NaF, BaO, Sb_2O_5 , and NaF completely passes into solution.

Keywords: experiment, pyrochlore, romeite, hydrothermal synthesis

Параметр элементарной ячейки (ПЭЯ $\equiv a_0$) пироксенов – главный кристаллохимический параметр, который определяет не только позиции катионов в структуре, но и придает этому классу соединений особые свойства. Пироксено-оксидные соединения вида $A_2B_2O_6Y$ (где Y – O, OH, F), имеющие структуру $Fd\bar{3}m$, находят широкое применение в качестве катализаторов в органическом синтезе, электрические и оптические свойства пироксенов востребованы в электронной промышленности. Изоморфное замещение катионов может также служить индикатором условий образования пироксенов в природных условиях. Поэтому любые попытки прогнозирования ПЭЯ по химическому составу являются актуальными для синтеза пироксенов с уникальными свойствами.

Для синтетических оксидных соединений со структурой пироксена предложено не менее 6 аналитических уравнений (табл. 1), полученных на основе экспериментальных данных от 100 до 440 соединений различного химического состава. В уравнениях (1) – (6) для оценки ПЭЯ пироксенов сложного состава использовались усредненные величины ионных радиусов катионов и кислорода (R_A , R_B , R_O) или кристаллических ионных радиусов (r_A , r_B) по Шенану [Shannon, 1976], а также усредненные значения электроотрицательностей по Полингу (CRC, 2005). Усредненные величины радиусов рассчитывались как сумма произведений радиуса на мольную долю этого катиона в соответствующей позиции $^{[8]}A$ или $^{[6]}B$. Аналогично рассчитывались усредненные значения электроотрицательностей.

Таблица 1. Влияние радиусов катионов $^{[8]}A$ и $^{[6]}B$ на размер ПЭЯ пироксенов.

	Аналитическое выражение	Автор
1	$a_0 (\text{\AA}) = 1.914R_A + 2.910R_B + 6.422$	Chakoumakos, 1984
2	$a_0 (\text{\AA}) = \frac{1}{2}(4.6188r_{YA} + 5.3333r_{BO})$	Сідей, Штейфан, 2011
3	$a_0 (\text{\AA}) = 1.99818(R_A + R_O) + 2.64756(R_B + R_O) - 0.02238(\chi_A - \chi_O) - 0.06215(\chi_B - \chi_O) - 0.07432$	Brik & Srivastava, 2012
4	$a_0 (\text{\AA}) = 4.6188 \cdot (R_A + R_O) \cdot t; t = 1.43373 - 0.42931 \cdot \left(\frac{R_A + R_O}{R_B + R_O} \right)$	Mouta et al., 2013
5	$a_0 (\text{\AA}) = 6.035263 + 2.298669R_A + 2.872774R_B$	Nickolsky, 2015
6	$a_0 (\text{\AA}) = 7.24534 + 0.4953 \times r_A + 0.547587 \times r_B + 2.173033 \times r_A \times r_B$	Редькин и др., 2015

Статистический анализ, выполненный нами (Редькин, 2015) для выборки из более чем 800 данных, показал, что двухпараметрическое нелинейное уравнение (6) дает лучшее соответствие экспериментальным значениям ПЭЯ. Поэтому, для оценки ПЭЯ от состава было использовано

уравнение (6). Для пироксенов характерна ограниченная область синтеза. Существует, так называемый *tolerance factor* (t - допустимый показатель), ограничивающий отношения расстояний катионов А и В с анионом (кислородом). Согласно статистическому расчету (Mouta et al., 2013), пироксеновая структура устойчива с вероятностью 95 %, если $t = 0.91 \pm 0.03$. На рис. 1 в координатах параметры элементарной ячейки – усредненные кристаллические ионные радиусы катиона ^{8}A представлены соединения, имеющие пироксеновую структуру. Для большинства соединений радиус катиона в восьмерной позиции находится в пределах от 1.1 до 1.3 ± 0.03 Å.

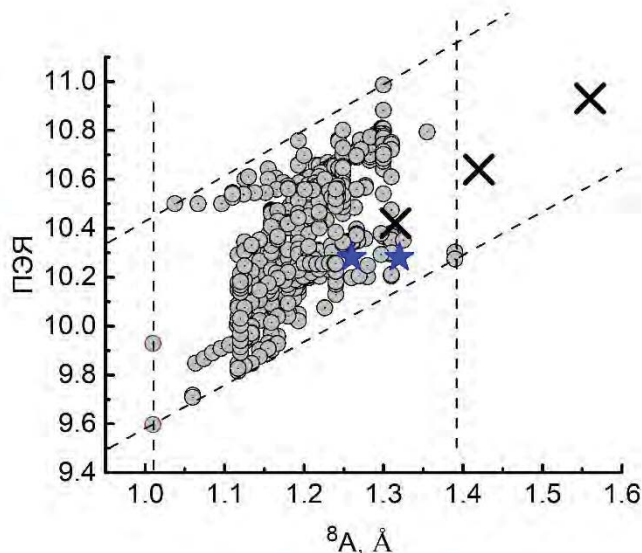
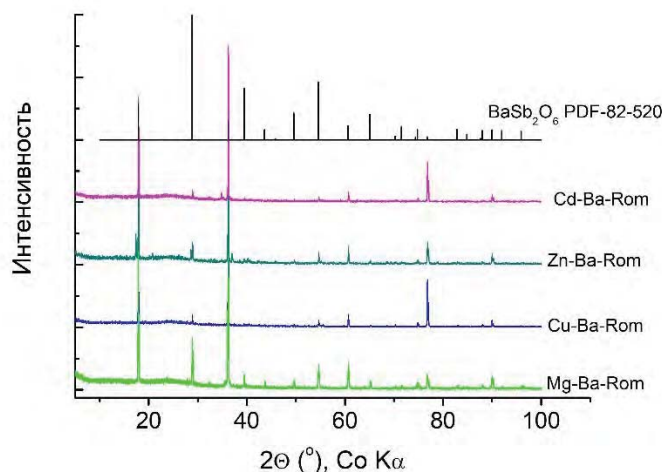


Рис. 1. Зависимость ПЭЯ и области устойчивости пироксеновой структуры от кристаллических ионных радиусов катиона ^{8}A . Условные обозначения: ○-оксидные пироксены (869 обр.); ☆-ромеиты ($(NaCa)Sb_2O_6F$ и $Ca_2Sb_2O_7$); ×- Ва-содержащие смеси, использованные в экспериментах.

В настоящей работе мы попытались синтезировать Ва-содержащий ромеит или соединение типа $Ba_{2-x}A_xSb_2O_7$, где А – катионы Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} ($r=1.03$ Å), Cd^{2+} (1.24 Å) заместители Ba^{2+} ($r_{Ba^{2+}}=1.56$ Å) в позиции ^{8}A . Реакционные смеси готовились из BaO_2 , MgO , ZnO , CuO , CdO и Sb_2O_5 . Средний ионный радиус катионов в позиции А и ожидаемые (рассчитанные по уравнению 6) значения ПЭЯ показаны на рис. 1. Синтез проводился в Pt ампулах на гидротермальной УВД при $T=800$ °C, $P = 200$ МПа. Длительность опытов составляла 24-48 час, так что Sb^{5+} не успевал восстановиться до Sb^{3+} .

Продукты опытов тщательно отмывали от водорастворимых соединений и исследовали методами рентгеновской дифракции и на электронном микроскопе. Рентгеновский анализ (XRD) порошков продуктов опытов проводился на аппаратах Дрон-7 при комнатной Т в интервале (2θ) 8 – 100° с шагом 0.02° с Ni-фильтром, Co K α излучении. Состав отдельных, мелких кристаллов определялся на электронных микроскопах CamScan MV2300 (Tescan VEGA 5130MM), Tescan VegaIIXMU (SEM).

Из всех смесей ($2BaO_2+Sb_2O_5$; $1.47BaO_2+0.53MgO+Sb_2O_5$; $1.47BaO_2+0.53CuO+Sb_2O_5$; $1.47BaO_2+0.53ZnO+Sb_2O_5$; $1.13BaO_2+0.87CdO+Sb_2O_5$; $1.058BaO_2+0.942ZnO+Sb_2O_5$; $0.47BaO_2+1.53CdO+Sb_2O_5$, $BaO_2+NaF+Sb_2O_5$) в ходе опыта образовалось соединение $BaSb_2O_6$ гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a=5.3036$, $c=5.7602$ Å, аналог PDF82-0520 или 46-1494.



Продукты синтеза представлены гексагональными кристаллическими образованиями (рис. 3). В зависимости от исходного состава смеси отмечена различная степень эрозии вершин граней гексагональных пластинок. Ни в одном из опытов не обнаруживались октаэдры, типичные пироксеном.

Рис. 2. Рентгенограммы продуктов опытов по синтезу из смесей, содержащих BaO_2 , MgO , ZnO , CuO , CdO и Sb_2O_5 при $T=800$ °C, $P = 200$ МПа.

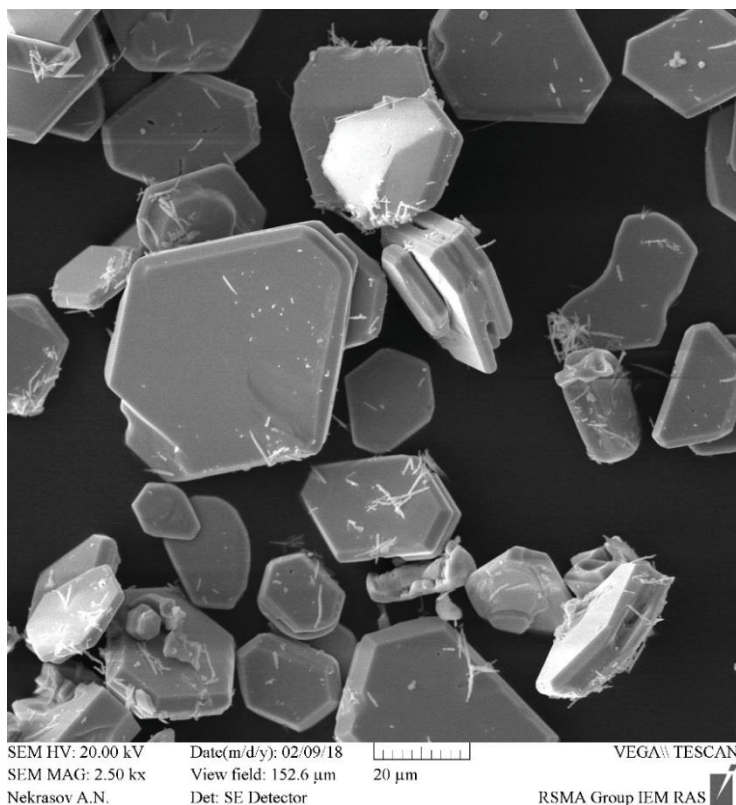
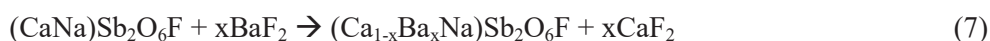


Рис. 3. Изображение продуктов опытов из смеси $1.47\text{BaO}_2 + 0.53\text{MgO} + \text{Sb}_2\text{O}_5$ в электронном микроскопе.

Интерес представляют опыты по изоморфному замещению катионов А в структуре пирохлора. Известно, что такое замещение ограничено, как зарядами катионов (сохранение электронейтральности), так и их ионными радиусами (правило Гримма–Гольдшмидта). Для замещения Ca^{2+} или Na^+ в ромеите на Ba^{2+} использованы синтетический ромеит и смесь оксидов. Изучаемыми реакциями были:



В продуктах опытов, согласно XRD и SEM анализам, отмечены ромеит и BaF_2 . Параметры элементарной ячейки ромеита, как исходного, так и после опытов, не изменился и составлял $a_0 = 10.283 \pm 0.003$ Å. Вхождение заметных количеств Ba^{2+} в ромеитовую структуру не наблюдалось.

Таким образом, ромеиты, содержащие значимые количества Ba^{2+} не устойчивы. Стабильной фазой при 800°C , 200 МПа является соединение BaSb_2O_6 . Проведенные исследования указывают на то, что для ионного радиуса катионов в позиции А пирохлоров существуют ограничения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ N 18-05-01001-а.

Литература

- Brik M.G. and Srivastava A.M. (2012). Pyrochlore structural chemistry: predicting the lattice constant by the ionic radii and electronegativities of the constituting ions. // J. Am. Ceram. Soc., v. 95 (4), p. 1454–1460. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2012.05115.x
- Chakoumakos B.C. (1984). Systematics of the pyrochlore structure type, ideal $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$. // J Sol State Chem 53: 120–129. DOI: 10.1016/0022-4596(84)90234-2
- Mouta R., Silva R.X., Paschoal C.W.A. (2013). Tolerance factor for pyrochlores and related structures. // Acta Cryst B69: 439–445. DOI:10.1107/S2052519213020514
- Nickolsky M.S. (2015). Predicting the lattice constants of the ternary pyrochlores $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$. Acta Cryst.. B71, 235–240. <http://dx.doi.org/10.1107/S2052520615001973>
- Shannon R.D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Cryst., A32, p. 751–767.
- Редькин А.Ф., Ионов А.М., Некрасов А.Н., Можиль Р.Н. (2015). Влияние химического состава на параметр элементарной ячейки пирохлоров. // Тезисы XVII Всероссийское совещание по экспериментальной минералогии. Секция II. Рост и свойства кристаллов. Новосибирск, 2015, с. 73.
- Сідей В.І., Штейфан А.Я. (2011) Прогнозування пирохлорних структур $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$: Модель зв'язкової валентності // Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія), No 1(25). С. 17-21.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics (2005). (Lide D.R., ed.) 86th Edition–CRC Press. P. 1299.