
**Московский ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени
Государственный университет имени М.В.Ломоносова**

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра кристаллографии и кристаллохимии

Курсовая работа

**Синтез и рентгенографические исследования фаз,
полученных в боросиликатных системах с барием**

выполнила студентка 314 группы

Сафронова Е.Г.

Научные руководители

доцент, доктор химических наук,

профессор

Е.Л. Белоконева,

ведущий научный сотрудник,

доктор геолого-минералогических наук

О.В. Димитрова

Рецензент

кандидат геолого-минералогических наук

старший научный сотрудник

Н.А.Ямнова

Москва 2009

Оглавление

Введение	3
Краткие сведения о химии и геохимии боросиликатов..	4
Структурные особенности боросиликатов	4
<i>Изолированные анионные группировки</i>	4
<i>Цепочечные и ленточные анионные группировки</i>	5
<i>Слоистые анионные группировки</i>	5
<i>Каркасные анионные группировки</i>	6
Условия образования природных боросиликатов и их месторождения	12
Практическое применение боросиликатов	14
Краткие сведения о химии и геохимии бария	15
Получение бария	15
Практическое применение бария	15
Краткие сведения о методе гидротермального синтеза новых соединений	16
Оборудование	17
Приготовление шихты и методика проведения опытов	18
Способы получения порошковых рентгенограмм	18
Устройство порошкового дифрактометра	19
Отбор кристаллов и съемка порошковых дифрактограмм	20
Фазовая диагностика на основе базы данных PDF	21
Характеристика полученных фаз	24
Выводы	27
Список литературы	28
Приложение	29

Введение

Данная курсовая работа посвящена синтезу и рентгенографическому исследованию кристаллических фаз, бариевых боросиликатов и других соединений. Синтез в гидротермальных условиях - это один из распространенных методов получения новых соединений, именно этот метод был использован в работе. Наряду с овладением методикой гидротермального синтеза, целью курсовой работы является освоение метода рентгенографического исследования, а также ознакомление с общими кристаллохимическими и минералогическими особенностями боросиликатов.

Бораты - сравнительно широко распространенные соединения при достаточно низкой концентрации бора в земной коре. Известно более двухсот минеральных видов природных боратов и большое количество синтетических соединений. В последние годы на кафедре кристаллографии и кристаллохимии проводились исследования бариевых боратов. В целом, бораты – достаточно хорошо изученный класс соединений с большим количеством полезных свойств для оптической и полупроводниковой техники, микроэлектроники, стекольной и керамической промышленности, медицины и многих других областей науки и техники. Поэтому с целью расширения круга новых фаз при выборе компонентов для синтеза соединений в боратные системы вводили кремнезем, что предполагало образование боросиликатов бария. Боросиликаты насчитывают около сорока соединений. Кремний в боросиликатах способен образовывать собственные постройки, вплоть до сложных слоев и каркасов. В природе боросиликаты образуются в открытых системах, поэтому интересна возможность воссоздания природных условий в закрытых системах с целью получения синтетических аналогов и новых соединений класса боросиликатов.

Работа выполнялась на кафедре кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ лаборатории роста кристаллов и рентгеноструктурного анализа.

Выражается благодарность научным руководителям, доценту, доктору химических наук, профессору Е.Л. Белоконевой и доктору геолого-минералогических наук О.В. Димитровой за помощь в процессе создания курсовой работы, а также кандидату геолого-минералогических наук доценту Н.В.Зубковой за помощь в определении параметров монокристаллов.

Краткие сведения о химии и геохимии боросиликатов

Большинство неорганических кристаллов, минералов или синтетических соединений относятся к классам с однородными анионными радикалами: карбонаты содержат CO_3 -группы, нитраты – NO_3 , бораты – BO_3 и BO_4 , силикаты – SiO_4 , сульфаты SO_4 , фосфаты PO_4 и т.д. Группа соединений с комплексными анионными радикалами из BO_3 , BO_4 и SiO_4 – класс боросиликатов. Боросиликаты насчитывают около 40 соединений, однако распространенность их в природе достаточно высока, только три боросиликата – синтетические соединения, дающие оригинальные радикалы. Структуры боросиликатов имеют много общего со структурами силикатов. Кремний в боросиликатах образует собственные постройки, вплоть до сложных слоев и каркасов. В основе структур лежат единые Si—B-кислородные анионные мотивы, приспособляющиеся к мотивам из катионных полиэдров. Высокозарядные анионообразующие ионы Si^{+4} комбинируются с низкозарядным B^{+3} , что приводит к образованию необычных конденсированных анионных группировок. Среди боросиликатов оказываются как структурные аналоги известных силикатов, примерами чего являются ридмержерит $\text{Na}[\text{Si}_3\text{BO}_8]$ — структурный аналог альбита, данбурит $\text{Ca}[(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{B}_2\text{O}]$ — структурный аналог парацельзиана $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, синтетические В-слюды – $\text{K}\{\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_{1,5}\text{Bo}_{0,5}\text{O}_5]_2\}$, $\{\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_{1,5}\text{Bo}_{0,5}\text{O}_5]_2\}$, $\text{K}\{\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_{1,5}\text{Bo}_{0,5}\text{O}_5]_2\}$, аналог калиевого полевого шпата – $\text{K}[\text{Si}_3\text{BO}_8]$, так и боросиликаты с оригинальными структурами от островных (род аксинита), до сеточных (серлизит).

Содержание атомов В и Si и их соотношение в боросиликатах может быть различно: от минералов с резким преобладанием кремния – лейкосфенита, тяньшанита, до почти чисто борных соединений – хоулита, гаррельсита.

Существует общепринятая в систематика боросиликатов и других классов расположение соединений в порядке усложнения смешанного (В+Si) анионного радикала: изолированные, цепочечные, слоистые и каркасные.

Структурные особенности боросиликатов

Изолированные анионные группировки

В островных боросиликатах значительная часть анионных построек представлена изолированными $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдрами и $[\text{BO}_3]$ -треугольниками. Анионные радикалы синтетических боросиликатов $\text{Eu}_3(\text{BSi}_2\text{O}_{10})$ и $\text{Gd}_3(\text{BSi}_2\text{O}_{10})$ представляют собой изолированные ди-группы - тетраэдр ($[\text{SiO}_4]$ или $[\text{BO}_3]$ -треугольник, помимо них в структурах имеются и изолированные тетраэдры $[\text{SiO}_4]$). В минерале хоулите группировка

$[B_4Si_2O_{12}(OH)_6]$ (рис. 1а) соединяет коллеманитовые цепочки $[B_3O_8(OH)_2]$ в слои. В структуре слоистого боросиликата датолита, так же как и каркасного данбурита, можно выделить не только $[B_2Si_4O_{16}(OH)_2]$ -группы, но и $[Si_2B_4O_{14}(OH)_4]$ - группы, что говорит о равноправии $[BO_4]$ - и $[SiO_4]$ -тетраэдров в данных структурах (рис. 1б, 1в). В структуре гаррельсита можно выделить только блоки с двумя $[SiO_4]$ - и четырьмя $[BO_4]$ - тетраэдрами.

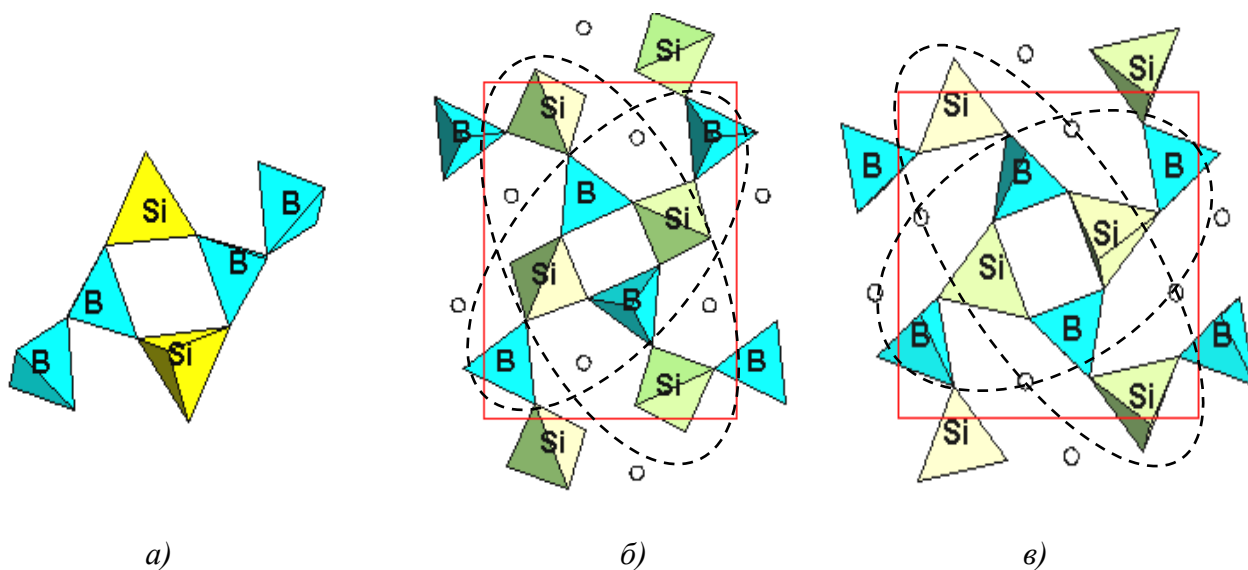


Рис.1. а)- группировка в хоулите, б) - группировки двух типов в датолите, в) - группировки двух типов в данбурите

Цепочечные и ленточные анионные группировки

В структурах цепочечных боросиликатов атомы бора находятся в тетраэдрах, сконденсированных в диортогруппы и цепочки, а $[SiO_4]$ -тетраэдры дополняют и усложняют эти радикалы. Стержень этих гетерогенных, составленных разносортными тетраэдрами, радикалов образуют непрерывные (иногда разорванные) тетраэдрические цепочки из малозарядных ионов Al, B, Be, Zn.

Слоистые анионные группировки

Среди слоистых боросиликатов можно выделить две группы минералов: с относительно простым сеточным радикалом и со сложными гетерогенными слоями-сетками. К первой группе относятся: датолит и изоструктурные ему минералы и сирлезит. Ко второй –

тяньшанит, лейкофенит, капеленит, гаррельсит, хоулит. Особенность двух последних – наличие в анионном радикале $[\text{BO}_3]$ -треугольников. Анионные радикалы этих структур почти нацело борокислородные с присущими боратам полианионами: $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_2]$ и $[\text{B}_5\text{O}_{12}]$ и формально островными $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдрами. В то же время, обе структуры содержат изолированные радикалы с топологией, подобной группе $[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$ - элемент, чрезвычайно характерный для боросиликатов и найденный в датолите, каркасных данбурите и риджмерджерните. В сирлезите и тяньшаните наоборот: основной анионный мотив выполнен кремнекислородными радикалами, $[\text{BO}_4]$ служит связующим элементом.

Каркасные анионные группировки

Каркасными боросиликатами являются: рассмотренные выше данбурит, ридмерджернит, пудреттит, $\text{Li}_4[\text{B}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}]$, а также минерал калборсит и синтетический цеолит $\text{Si}_{30.72}\text{B}_{1.28}\text{O}_{64}$. В боросиликатах можно выделить блок $[\text{B}(\text{SiO}_4)_4]$ и, например, в $\text{Li}_4[\text{B}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}]$ (рис.2), здесь имеет место как обобществление концевых $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров соседних блоков, так и их конденсация по вершинам с образованием диортогрупп, что приводит к каркасной анионной постройке. В минерале пудреттите аналогичные блоки объединяются только через общие вершины $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров без их обобществления, также образуя каркас (О.А. Гурбанова, Е.Л. Белоконева, 2006).

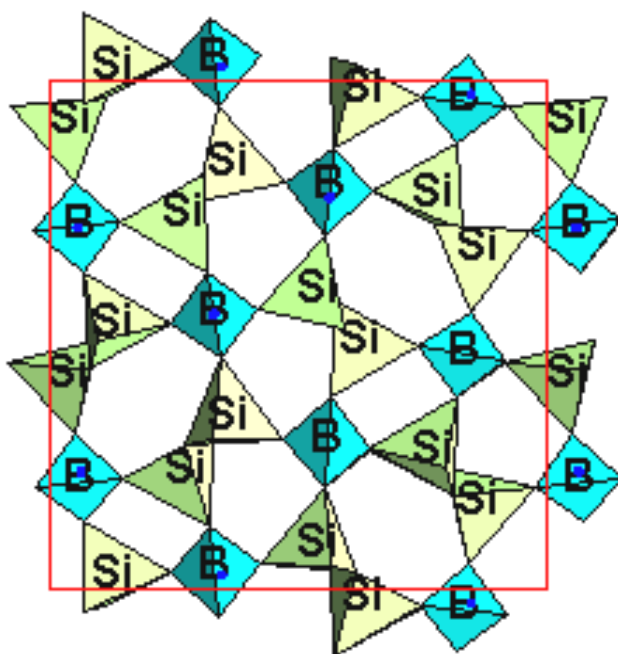


Рис.2. Каркас из блоков $[\text{B}(\text{SiO}_4)_4]$ в структуре $\text{Li}_4\text{B}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}$

Таблица 1. Боросиликаты

	Название и формула соединения	Параметры (Å, град)	Пр. гр	Si:B	Тип радикала		
					Si-O	B-O	Si-B-O
ОСТРОВНЫЕ	Боралсилит $Al_8(Al_8B_6Si_2O_{37})$	$a=14.767$ $b=5.574$ $\beta=92.0$ $c=15.079$	$C2/m$	1:3	[SiO ₄] тетр. и [Si ₂ O ₇] диортогруппы	[BO ₃]треуг.	не образуют
	Харкерит $Ca_{12}Mg_4AlSi_4B_4C_4O_{24}(O,OH)_{16} \cdot 0.5(H_2O,Cl)$	$a=18.131$ $\alpha=33.46$	$R-3m$	1:2	[SiO ₄]тетр.	[BO ₃]треуг.	не образуют
	Грандидьерит $(Mg_{0.9},Fe_{0.1})AlSiBO_9$	$a=10.335$ $b=10.987$ $c=5.760$	$Pbnm$	1:1	[SiO ₄]тетр.	[BO ₃]треуг.	не образуют
	Дюмортьерит $(Al,Fe)_7BSi_3O_{18}$	$a=11.79$ $b=20.209$ $c=4.701$	$Pmcsn$	3:1	[SiO ₄] тетр.	[BO ₃]треуг.	не образуют
	Холтит $(Al_6Ta)BSi_3O_{15}(O,OH)_2$	$a=11.92$ $b=20.35$ $c=4.67$	$Pnma$	3:1	[SiO ₄] тетр	[BO ₃]треуг.	не образуют
	Турмалин $(Na,Ca)(Li,Al)_3(Al,Fe)_6 \cdot B_3Si_6O_{27}(OH)_4$	$a=b=16.0$ $c=7.17$	$R3m$	2:1	[Si ₆ O ₁₈] кольца	[BO ₃]треуг.	не образуют
	Визерит $Mn_{14}Mg_{0.5}(B_2O_5)_4(Si_{0.5}O_{2.2}) \cdot (OH)_{9.8}Cl_{0.8}$	$a=b=20.192$ $c=3.281$	$P4/n$	1:4	[SiO ₄] тетр.	[B ₂ O ₅] группы	не образуют

	Гиалотекит (Pb,Ba) ₄ Ca ₂ (B ₂ (Si,Be) ₂ Si ₈ O ₂₈)F	$a=11.310$ $b=10.955$ $c=10.317$ $\alpha=90.4$ $\beta=90.0$ $\gamma=90.2$	<i>P-1</i>	5:1	[Si ₃ O ₁₀] группы	[BO ₄]тетр.	[B ₂ Si ₂ O ₁₂]-кольцо с четырьмя концевыми [SiO ₄] тетр.
	Варвикит (Mg,Fe) ₂ (Mg,Fe,Cr,Ti) ₄ O · (B _{0.98} Si _{0.2})O ₃	$a=9.226$ $b=3.086$ $c=9.369$	<i>Pnma</i>	4:1	[(B,Si)O ₃] треуг.	[(B,Si)O ₃] треуг.	не образуют
	Eu ₃ (BSi ₂ O ₁₀)	$a=9.673$ $b=6.992$ $c=22.867$	<i>Pbca</i>	2:1	[SiO ₄] тетр.	[BO ₃]треуг.	[BSiO ₆] изолированные группы (тетр.+треуг.)
	Gd ₃ (BSi ₂ O ₁₀)	$a=9.63$ $b=6.959$ $c=22.792$	<i>Pbca</i>	2:1	[SiO ₄] тетр.	[BO ₃]треуг.	[BSiO ₆] изолированные группы (тетр.+треуг.)
	Аксинит Ca ₂ (Fe,Mn)Al ₂ BSi ₄ O ₁₅ OH	$a=7.157$ $b=10.987$ $c=5.760$ $\alpha=91.75$ $\beta=98.14$ $\gamma=77.30$	<i>P-1</i>	4:1	[Si ₂ O ₇] диортогруппы	[BO ₄] тетр.	[Si ₈ B ₂ O ₃₀] Островной центросимметричный радикал
	Тарамелит Ba ₄ Fe ₃ Ti(B ₂ Si ₈ O ₂₇)O ₂ Cl _{0.89}	$a=12.150$ $b=13.946$ $c=7.129$	<i>Pmnn</i>	4:1	[Si ₄ O ₁₂] четырёхчленн ое кольцо	[B ₂ O ₇] диортогруп пы	[B ₂ Si ₈ O ₂₈] сдвоенный сорорадикал – усеченная цепочка
	Нагашималит Ba ₄ (V,Ti) ₄ (B ₂ Si ₈ O ₂₈)(O,OH)Cl	$a=13.937$ $b=12.122$ $c=7.116$	<i>Pmnn</i>	4:1	[Si ₄ O ₁₂] четырёхчленн ое кольцо	[B ₂ O ₇] диортогруп пы	[B ₂ Si ₈ O ₂₈] сдвоенный сорорадикал – усеченная цепочка
ЦЕПОЧЕЧНЫЕ	Стилвеллит CeBSiO ₅	$a=6.85$ $c=6.70$	<i>P3₁</i>	1:1	[SiO ₄] тетр.	[BO ₃] цепочки	[BSiO ₅] цепочки из тройных колец

	Гелландит (Ca,RE*) ₆ (Al,Fe)Si ₄ B ₄ O ₂₀ (OH) ₄	$a=18.99$ $b=4.715$ $\beta=111.4$ $c=10.30$	$P2/a$	1:1	[SiO ₄] тетр.	[B ₂ O ₇] диортогруп пы	[Si ₄ B ₄ O ₂₀ (OH ₂)] цепочки из пятичленных звеньев
	Таджикит (Ca,RE*) ₆ (Ti,Al,Fe)Si ₄ B ₄ O ₂₄	$a=18.97$ $b=4.71$ $\beta=111.8$ $c=10.39$	$P2/a$	1:1	[SiO ₄] тетр.	[B ₂ O ₇] диортогруп пы	[Si ₄ B ₄ O ₂₁] цепочки из пятичленных звеньев
	Серендибит (Ca,Fe,Mg,Al) ₈ O ₂ [Si ₃ (Al,B) ₃ O ₁₈	$a=8.63$ $\alpha=64.17$ $b=9.532$ $\beta=83.94$ $c=10.019$ $\gamma=65.29$	$P-1$	1:1	[Si ₂ O ₇] диортогруппы	[(Al,B) ₂ O ₇] диортогруп пы	[Si ₃ (Al,B) ₃ O ₁₈] зигзаго-образная цепь с зубцами
	Вистепит SnMn ₄ (B ₂ Si ₄ O ₁₆ (OH) ₂	$a=6.973$ $\alpha=89.9$ $b=7.365$ $\beta=62.9$ $c=7.665$ $\gamma=76.9$	$P-1$	2:1	[Si ₂ O ₇] диортогруппы	[BO ₄] тетр.	[Si ₂ BO ₁₀] цепочка
СЛОИСТЫЕ	Датолит CaBSiO ₄ (OH)	$a=4.832$ $b=7.608$ $\beta=90.4$ $c=9.636$	$P2_1/c$	1:1	[SiO ₄] тетр.	[BO ₃ (OH)] тетр.	[BSiO ₄ (OH)] апофиллитовая сетка с четверными и восьмерными петлями
	Гомилит Ca ₂ FeB ₂ Si ₂ O ₁₀	$a=4.74$ $b=7.57$ $\beta=90.37$ $c=9.67$	$P2_1/c$	1:1	[SiO ₄] тетр.	[BO ₄] тетр.	[BSiO ₅] апофиллитовая сетка с четверными и восьмерными петлями
	Бакерит Ca ₄ B ₅ Si ₃ O ₁₆ (OH) ₃ ·H ₂ O	$a=4.82$ $b=7.60$ $\beta=90.2$ $c=9.60$	$P2_1/c$	3:5	[SiO ₄] тетр.	[BO ₃ (OH)] тетр.	[BSiO ₄ (OH)] апофиллитовая сетка с четверными и восьмерными петлями

Сирлезит $\text{NaBSi}_2\text{O}_{15}(\text{OH})_5$	$a=7.9814$ $b=7.0657$ $\beta=93.95$ $c=4.9054$	$P2_1$	2:1	$[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ слюдная сетка с шестерными петлями	$[\text{BO}_2(\text{OH})_2]$ тетр.	$[\text{BSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_2]$ сетка с пятерными петлями
Гаррельсит $\text{NaBa}_3\text{Si}_2\text{B}_7\text{O}_{16}(\text{OH})_4$	$a=14.639$ $b=8.466$ $\beta=114.21$ $c=14.438$	$C2/c$	2:7	$[\text{SiO}_4]$ тетр.	$[\text{B}_5\text{O}_{12}]$ островной полианион (3тетр. +2треуг.)	$[\text{Si}_2\text{B}_7\text{O}_{16}(\text{OH})]$ сложный гофрированный слой
Лейкосфенит $\text{Na}_4\text{BaTi}_2\text{Si}_{10}\text{B}_2\text{O}_{20}$	$a=9.799$ $b=16.84$ $\beta=93.37$ $c=7.199$	$C2/m$	5:1	$[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ островные четверные кольца	$[\text{Si}_2\text{B}_2\text{O}_{12}]$ островные четверные кольца	$[\text{Si}_{20}\text{B}_4\text{O}_{56}]$ сдвоенная сетка (слой)
Тяньшанит $\text{KNa}_9\text{Ca}_2\text{Ba}_6(\text{Mn,Fe})_6(\text{Ti,Nb})$ $\cdot \text{Si}_{36}\text{B}_{12}\text{O}_{123}(\text{OH})_2$	$a=16.772$ $b=10.434$	$P6/m$	3:1	$[\text{Si}_{18}\text{O}_{54}]$ островные шестичленны е кольца с зубцами	$[\text{B}_2\text{O}_7]$ диортогруп- пы	$[\text{Si}_{18}\text{B}_6\text{O}_{57}]$ двухэтажный слюдopodobный слой
Хоулит $\text{Ca}_2\text{SiB}_5\text{O}_9(\text{OH})_5$	$a=12.87$ $b=9.33$ $\beta=104.83$ $c=8.60$	$P2_1/c$	1:5	$[\text{SiO}_4]$ тетр.	$[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$ цепочка и $[\text{B}_2\text{O}_7]$ диортогруп- пы	$[\text{Si}_2\text{B}_{10}\text{O}_{18}]$ сложный гофрированный слой

	Каппеленит $BaY_6(Si_3B_6O_{24})F_2$	$a=b=10.67$ $c=4.86$ $\gamma=120$	$P3$	1:2	$[SiO_4]$ тетр.	$[B_6O_{18}]$ шестичлен ные кольца	слой из $[Si_3B_6O_{27}]$ девятичленных колец
КАРКАСНЫЕ	Данбурит $CaB_2Si_2O_8$	$a=8.038$ $b=8.752$ $c=7.730$	$Pnam$	1:1	$[Si_2O_7]$ диортогруппы	$[B_2O_7]$ диортогруппы	$[Si_2B_2O_8]$ каркас анортитового типа
	Ридмерджерит $NaBSi_3O_8$	$a=7.833$ $\alpha=93.30$ $b=12.360$ $\beta=116.36$ $c=6.803$ $\gamma=92.05$	$C-1$	3:1	$[Si_3O_8]$ ажурный сдвоенный слой	$[BO_4]$ тетр.	$[Si_3BO_8]$ альбитовый каркас
	Пудреттит $KNa_2(B_3Si_{12}O_{30})$	$a=b=10.253$ $c=13.503$ $\gamma=120$	$P6/mcc$	4:1	сдвоенные шестичленные кольца $[Si_{12}O_{36}]$	$[BO_4]$ тетр.	$[Si_4BO_{16}]$ каркас
	Калборсит $K_6(Al_4Si_6BO_{24}H_4)Cl$	$a=b=9.851$ $c=13.06$ $\gamma=120$	$P-42_1c$	6:1	$[Si_3Al_2O_{16}]$ каркас	$[BO_4]$ тетр.	не образуют
	$Si_{30,72}B_{1,28}O_{64}$	$a=9.659$ $b=20.461$ $\beta=96.6$ $c=9.831$	$C2/m$	Si>>B	$[(Si,B)O_2]$ каркас		$[Si_{30,72}B_{1,28}O_{64}]$ цеолитовый каркас
	$Li_4(B_4Si_8O_{24})$	$a=5.045$ $b=13.169$ $\beta=90.1$ $c=13.393$	$P2_1$	2:1	$[Si_2O_7]$ диортогруппы	$[BO_4]$ тетр.	каркас
	Боролейцит $K(BSi_2)O_6$	$a=12.618$	$I-43d$	2:1	$[(BSi_2)O_5]$ тетраэдры		каркас

* RE-rare earth –редкоземельные элементы

Условия образования природных боросиликатов и их месторождения

Боросиликаты характерны для наиболее высокотемпературных ассоциаций, возникающих в условиях повышенных давлений. При высокой активности SiO_2 образуются многочисленные боросиликаты, крупные скопления которых известны в некоторых скарнах (датолит, данбурит, аксиниты). Единичные боросиликаты встречаются в связи с эвапоритовыми ассоциациями, образованию которых благоприятствуют повышенные рН (серлизит в слоях троны и глины), либо вторичные метаморфические процессы (данбурит в метаморфизованной кизерит-карналлит-ангидритовой породе – хартальце Южного Гарца, Германия). Турмалины характерны для гранитов, гранитных пегматитов, грейзенов, некоторых скарнов и гидротермальных жил, метаморфических ассоциаций средних ступеней метаморфизма; для вторичных кварцитов, некоторых пегматитов, гранитов, кварцевых жил в метаморфических породах характерен дюмортьерит $\text{Al}_7\text{O}_3[\text{SiO}_4]_3[\text{BO}_3]$.

Для боросиликатов, возникающих из содовых озер, типична ассоциация с карбонатами натрия, сульфидами и галогенидами Na, K, в меньшей степени Mg, гипсом (ангидритом), доломитом.

Образование многих боросиликатов связано с эвапоритами (низкотемпературными парогазовыми струями и фумаролами), образующимися при упаривании морской воды и соленых озер в условиях аридного климата термальных вод вулканического происхождения. Здесь боросиликаты и бораты находятся ассоциации с галитом, сульфидам, галогенидами K и Mg. Этим путем образуются наиболее крупные залежи боросиликатов и боратов в Калифорнии, Аргентине, Тибете, Турции.

Наконец, своеобразные скопления боросиликатов и боратов образуются в озерах, возникших при выщелачивании отложившихся ранее солей из диапировых соляных куполов (знаменитые Индерские месторождения, где бораты и боросиликаты находятся в тесной ассоциации с гипсом и ангидритом).

Примерами наиболее распространенными боросиликатов в природе являются датолит и данбурит. Известны многие месторождения с этими минералами и изучены условия их образования.

Датолит генетически связан в основном с 1) шаровыми лавами, 2) базальтами, 3) долеритами и 4) контактово- метаморфическими породами – скарнами и скарноидами. Ассоциации последнего типа образуют иногда промышленные месторождения. Минералогический интерес представляют находки датолита в гидротермальных жилах, метаморфических породах; имеются указания на аутигенный датолит.

Жеоды и жилки с датолитом известны в диабазовых порфирах (окрестности села Партизанского, Бахчисарайского района и др., Крым), прожилки и вкрапленники датолита – в габбро, диоритах Средней Азии, миндалины с цеолитами, пренитом, халцедоном, кальцитом, гематитом – в андезито-базальтах Кавказа.

Во всех случаях датолит является гидротермальным, поздним минералом. Поздним, развивающимся за счет ксенолитов известняков, является и датолит кимберлитов.

Датолит – характерный минерал миндалины некоторых эффузивных пород, где ассоциирует с кварцем, халцедоном, цеолитами, пренитом, кальцитом (гора Карадак в Крыму; Уэст-Патерсон, Нью-Джерси и районе озера Верхнего в США). В траппах Мерилене (Коннектикут, США) датолит ассоциирует с кальцитом, кварцем, халцедоном и ангидритом.

В скарнах и скарноидах образование датолита связано в основном со стадией гидротермального замещения волластонита, причем геденбергит в этих условиях сохраняется. Зонально-концентрические датолит-волластонит-геденбергитовые скарны этого типа с шаровой текстурой (сферы до 1 м и более) известны в Приморье. В полостях между такими сферами встречались кристаллы датолита до 8 см в поперечнике и их друзы. Вместе с ними обычны поздние кристаллы кварца, апофиллита; данбурит чаще пространственно обособлен. В средней Азии и Приморье подобные скарны генетически тесно связаны с галенит-сфалеритовыми жилами, накладывающимися на скарны и по времени образования близкими к датолиту; в Японии – с сульфидами меди, пирротинном (Акагаме, префектуре Ивата; Шишибу, префектуре Сайтама и др. на острове Хонсю). В США это магнетит-гранатовые скарны с эпидотом и роговой обманкой (Хоурвел, Пенсильвания).

Датолит установлен в отложениях современных гидротерм на Камчатке и в различных кварц-карбонатных гидротермальных жилах, приуроченных к эффузивам и скарнам. Датолит обнаружен в гипсо-ангидритовой надсолевой толще Хатангского залива; в некоторых осадочных породах в Корее. Этот датолит, трактуемый как аутигенный, возможно связан с ранним метаморфизмом соляных отложений и может быть распространен гораздо шире, чем принято считать. Датолит установлен также в некоторых метаморфических породах (кальцифиры Алданского района Южной Якутии; кембрийские мраморы Сибири; хлорит-актинолит-эпидот-кварцевые сланцы формации Самбагава в Хоино, Япония).

Данбурит в гранат-волластонитовых скарнах обычно обособляется от датолита. Для данбурита более характерна ассоциация с кварцем, кальцитом, гранатом, тогда как

для датолита – с волластонитом, геденбергитом, аксинитом. Подобный данбурит иногда образует скопления, имеющие промышленный интерес. В некоторых магнезиальных скарнах с боратами обнаружены кальцитовые прожилки с данбуритом (T образования данбурита $\sim 570\text{K}$), в том числе в виде шестовато-лучистых сферолитовых агрегатов (Восточная Сибирь). Условия образования в скарнах датолита (чаще) или данбурита определяется реакциями типа: $\text{Ca}_2 [(\text{SiO}_4)_2(\text{BOH})_2] + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{Ca}[(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{BO}_2] + \text{Ca}(\text{CO}_3) + \text{H}_2\text{O}$, направление которых зависит в первую очередь от pH и активности CO_2 . Желваки данбурита установлены в ангидритовых толщах Южного Брандербурга (Германия), датолит-ангидритовых породах у Прославы (Болгария), гипсо-ангидритовых сероносных толщах Средней Азии. Их образование связывают с повышением концентрации бора в лагунах и реакцией этих растворов с глинистыми минералами сульфатных толщ в стадии диагенеза – катагенеза (А.А. Годовиков, 1983).

Практическое применение боросиликатов

Прозрачные разновидности данбурита используются как ювелирное сырье и как коллекционный материал. Датолит и данбурит используются для получения бора и его соединений с полезными свойствами, которые кратко описаны в введении. Прозрачные окрашенные (розовые, зеленые) турмалины – драгоценные камни первого класса; специфические типоморфные особенности турмалина широко используются при геологопоисковых и съемочных работах; в последнее время турмалины привлекли к себе внимание как превосходные пьезоэлектрики, что вызвало обилие работ по выращиванию их монокристаллов (А.А. Годовиков, 1983).

Некоторые алюмо- и боросиликаты способны прочно фиксировать в кристаллической решетке радионуклиды, что делает перспективным использование их в качестве твердых матриц для экологически безопасного хранения радиоактивных отходов. Тетраэдрический анионный каркас структур лейцитового семейства формирует каналы вдоль тройных осей с большими полостями, занятыми крупными катионами щелочных металлов K, Rb и Cs в лейцитах и поллуцитах или молекулами воды в анальците. Особенностью соединений этого семейства является способность к широким замещениям катионов в туннельных и тетраэдрических позициях структуры, приводящая к разнообразным фазовым переходам. Исследование преобразования кристаллической структуры в уже известных лейцитоподобных фазах с низким термическим расширением под воздействием температуры и замещения катионов в различных структурных позициях способствует выявлению деформаций гибкого тетраэдрического каркаса, приводящих к

получению фаз с близким к нулевому термическим расширением (Филатов С.К., Бубнова Р.С., Paufler P., 2002).

Краткие сведения о химии и геохимии бария

Барий (Barium), Ba, химический элемент II группы периодической системы Менделеева, атомный номер 56, атомная масса 137,34. Ba - серебристо-белый металл, который состоит из смеси 7 стабильных изотопов, среди которых преобладает Ba (71,66%). При ядерном делении урана и плутония образуется радиоактивный изотоп Ba, используемый как радиоактивный индикатор. Барий был открыт шведским химиком К. Шееле (1774) в виде окиси BaO, названной «тяжёлой землёй», или баритом (от греч. barus — тяжёлый). Металлический Ba в виде амальгамы получил английский химик Х. Дэви (1808) электролизом влажной гидроокиси Ba(OH)₂ с ртутным катодом. Содержание Ba в земной коре 0,05% по массе, в свободном состоянии в природе не встречается.

Получение бария

Основным сырьем для получения бария и его соединений служит барит, который восстанавливают углем в пламенных печах: $BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO$. Образующийся растворимый BaS перерабатывается в другие соли бария. Основной промышленный метод получения металлического Ba — термическое восстановление его окиси порошком алюминия: $4BaO + 2Al = 3Ba + BaO + Al_2O_3$.

Практическое применение бария

Практическое применение металлического бария невелико. Оно ограничено также и тем, что манипуляции с чистым металлом затруднительны. Обычно его или помещают в защитную оболочку из другого металла, или сплавляют с каким-либо металлом, придающим барью стойкость. Иногда металлический барий получают непосредственно в приборах, помещая в них таблетки из смеси окиси бария и алюминия и проводя затем термическое восстановление в вакууме. Барий, а также его сплавы с магнием и алюминием применяют в технике высокого вакуума в качестве поглотителя остаточных газов (геттера). В некоторые антифрикционные материалы добавляют незначительное количество бария. Так, добавка бария к свинцу заметно увеличивает твёрдость сплава, применяемого для типографских шрифтов. Сплавы с никелем применяют при

изготовлении электродов запальных свечей двигателей и в радиолампах (Ерилов М.А., 2008).

Краткие сведения о методе гидротермального синтеза НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Термин «гидротермальный» имеет геологическое происхождение. К минералам гидротермального происхождения относятся минералы, образовавшиеся в постмагматическую стадию минералообразования в присутствии воды при повышенных температурах и давлениях. Гидротермальный способ выращивания кристаллов объединяет разные способы кристаллизации веществ из водных растворов при температуре выше 100°C и давлениях выше атмосферного. К настоящему времени гидротермальный синтез позволяет исследовать процессы природного минералообразования и смоделировать некоторые из них, а также является эффективным способом получения новых, неизвестных в природе соединений.

Рост кристаллов из водных растворов происходит при достижении концентрации пересыщения, при этом из раствора осаждается растворенное вещество. Концентрация пересыщения достигается разными путями. Основными являются три: (1) снижение температуры водных растворов; (2) испарение растворителя; (3) тепловая конвекция раствора (гидротермальный метод). В нашем случае кристаллы были получены гидротермальным методом.

Методы получения кристаллов в гидротермальных условиях, как и все другие методы выращивания из раствора, основаны на использовании зависимости равновесной концентрации (СА) кристаллизующего вещества и термодинамических параметров, определяющих состояние системы: давления, температуры, концентрации растворителя (СВ). Особенностью гидротермального способа получения кристаллов является применение кристаллизатора В, который вводят в систему А-Н₂О для увеличения растворимости трудно растворимого компонента А. Минерализатор часто называют растворителем, но растворителем является раствор минерализатора В-Н₂О. Ростовые системы являются минимум трехкомпонентными, типа А - В - Н₂О, где А- соединения, содержащие компоненты, которые должны входить в кристаллы, которые нужно получить; В- хорошо растворимое соединение - минерализатор.

Таким образом, сущность гидротермального метода получения кристаллов состоит в создании условий (за счет высоких температур, давлений и добавлений минерализатора), позволяющих перевести в растворимое состояние вещества, обеспечив

необходимое пересыщение раствора и кристаллизацию нового вещества. Величиной пересыщения можно управлять, изменяя параметры системы, определяющие растворимость исследуемого вещества (температуру, давление, тип и концентрацию минерализатора), а также перепад температур между зоной растворения и зоной роста. Гидротермальный метод позволяет получать при низких температурах кристаллы соединений, обладающих высокими температурами плавления, а также соединений, получение которых другими методами невозможно.

В зависимости от того, какой параметр определяет изменение растворимости данного соединения, выбирается метод выращивания кристаллов. Среди методов гидротермального выращивания кристаллов, выделяется метод температурного перепада, метод общего понижения температуры, метод «метастабильной фазы» и метод спонтанной кристаллизации, который используется нами для получения кристаллов.

В данной работе были проведены эксперименты по получению кристаллов боросиликатов бария в сложных боросиликатных системах. В этих экспериментах были созданы условия, аналогичные природным.

Оборудование

Устройство печи

В ходе эксперимента использовалась установка с печью сопротивления, которая представляет собой огнеупорную трубу с намотанным на нее нихромовым ленточным нагревателем, отделенным от корпуса печи слоем асбеста. Печь рассчитана на температуру не выше 700°C. Температура регулировалась с помощью хромельалюмелевой термопары, которая выводилась на потенциометр РИФ-101.

Устройство автоклава

Автоклавы, или сосуды высокого давления, в которых происходит кристаллизация, должны удовлетворять ряду требований:

- а) выдерживать одновременно высокие температуры и давления в течение длительного времени;
- б) быть удобным и безопасным в эксплуатации и достаточно простым в изготовлении;
- в) материал автоклава должен быть инертным по отношению к растворителям.

Автоклавы, использованные для проведения опытов, были стандартными и представляли собой толстостенный стальной цилиндр с внешней упорной гайкой и сменной футеровкой. Синтез требует специальных мер защиты стенок автоклава от

коррозии, вызываемой большинством растворов. Для предотвращения загрязнений кристаллизационной сред применялись специальные защитные вкладыши – футеровки. В качестве материала для их изготовления использовался фторопласт.

Коэффициент заполнения автоклава выбирали таким образом, чтобы давление оставалось постоянным. Для достижения нужного давления автоклаве объемом раствора рассчитывался по таблицам Кеннеди, определяющим зависимость от коэффициента заполнения автоклава при данной температуре.

Формула для расчета коэффициента заполнения:

$$f = V_p / (V_a - V_m), \text{ где}$$

V_p - внутренний объем реактора (в см³),

V_a – суммарный объем шихты, стенок вкладыша и т.д. (в см³),

V_m – объем раствора (в см³),

В опытах использовались автоклавы с объемом ампул 4 см³ с коэффициентом заполнения 0.6 (О.В.Димитрова, 2005)

Приготовление шихты и методика проведения опытов

В качестве исходных компонентов в системе использовались BaO – Ba₂O₃ – SiO₂ – M₂CO₃ – MZ – H₂O, где M = Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺; Z = Cl⁻, Br⁻, IO₃⁻. Весовое соотношение компонентов BaO : Ba₂O₃ : SiO₂ = 1:1:1.

Приготовления шихта засыпалась в автоклав и заливалась растворителем с таким расчетом, чтобы давление составляло 70 атм. Затем герметично закрытые автоклавы помещались в печь, нагревались до 280°C и выдерживались в печи в течение 18 – 20 суток. После выключения печи кристаллы просушивались и отбирались для дальнейшего исследования.

Способы получения порошковых рентгенограмм

По типу объектов, используемых в эксперименте, рентгенографические методы сбора дифракционных данных принято разделять на порошковые и монокристалльные. С использованием порошковых методов обычно удается получить менее полную структурную характеристику минерала. Вместе с тем при отсутствии достаточно крупных и хорошего качества монокристаллов именно порошковые методы оказываются чрезвычайно полезными для структурных исследований кристаллов. При их использовании удается провести идентификацию фаз, причем уловить примеси, содержания которых не превышают 3-5%. Зная зависимость параметров элементарной

ячейки от присутствия отдельных компонентов, можно оценить состав твердого раствора. При надежном определении пространственной группы порошковые данные позволяют с высокой точностью рассчитать параметры элементарной ячейки. Характер изменения параметров ячейки в зависимости от состава, температуры и давления способствуют расширению научных представлений о химической связи между атомами и выявлению фазовых переходов.

Устройство порошкового дифрактометра

Существует два вида регистрации порошковых рентгенограмм: фотометодом в камере Дебая-Шеррера и в дифрактометре. Для наших целей мы используем порошковый дифрактометр ДРОН УМ-1.

В основе работы дифрактометра лежит получение полной или частичной рентгенограммы путем сканирования образца по углу θ между плоскостью образца и первичным пучком.

При этом для регистрации интенсивности дифрагированного луча счетчик должен повернуться на угол 2θ по отношению к первичному пучку (рис.3). Современные дифрактометры позволяют получать порошковую рентгенограмму в интервале углов 2θ от $6-8^\circ$ до $140-160^\circ$ с минимальным шагом $0,01-0,005^\circ$. Задача расчета межплоскостных расстояний и оценки интенсивностей рефлексов, отраженных от определенных атомных плоскостей в кристалле, при съемке в дифрактометре решается сканированием дифрагированных лучей при изменении угла θ .

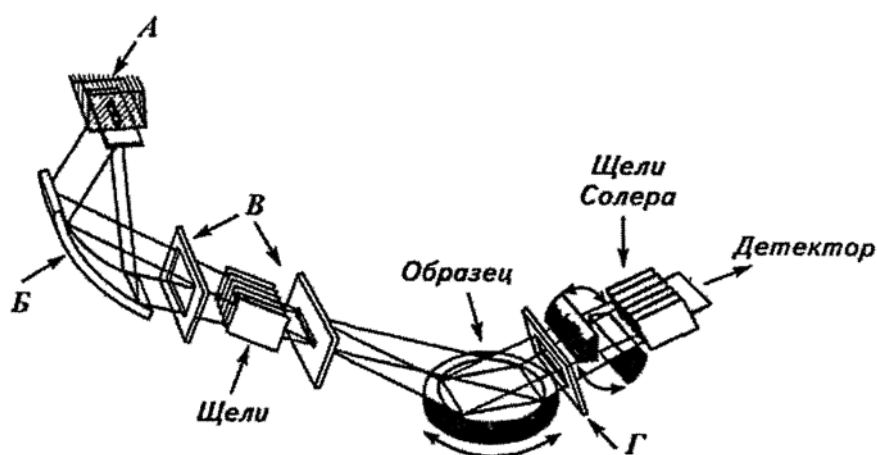


Рис.3. Оптическая схема порошкового рентгеновского дифрактометра
А - рентгеновская трубка; Б - монохроматор; В - ограничивающие щели;
Г - приемная щель

Рентгенооптическая схема дифрактометра (рис. 3) содержит две системы щелей, одна из которых формирует пучок рентгеновских лучей, попадающих на образец, а другая коллимирует дифрагированные лучи, направляемые в счетчик.

От правильного выбора щелей и связанного с ним режима съемки существенно зависит вид дифрактограммы: разрешение пиков, высота максимумов, отношение интенсивностей пика и фона и т.д.

Вертикальная расходимость первичного пучка определяется высотой ограничивающей щели и расстоянием между пластинками в щели Соллера, которая также устанавливается перед образцом (рис.3). Высота ограничивающей щели подбирается с таким расчетом, чтобы расходящийся пучок освещал всю поверхность кюветы с образцом. При диаметре обычной кюветы 25 мм высоты ограничивающей и приемной щелей должны быть одинаковы - 8-10 мм. В этом случае интенсивность дифрагированного луча по отношению к фону будет максимальна. Большая высота ограничивающей щели увеличивает фон и тем самым как бы снижает интенсивность дифракционного максимума. Кроме того, снижение вертикальной расходимости первичного пучка предполагает, что на плоском образце высвечивается меньшая область, которая будет лучше аппроксимироваться фокусирующей окружностью, что позволит добиться лучшей фокусировки всего аппарата.

Ширину приемной щели целесообразно выбирать таким образом, чтобы она была примерно вдвое больше проекции фокуса рентгеновской трубки, т.е. той части анода, на которой тормозится основной поток электронов. При этом узкий фокус, с которым связана малая расходимость выходящего из трубки рентгеновского луча, допускает использование более узких приемных щелей (Д.Ю. Пущаровский, 2000).

Отбор кристаллов и съемка порошковых дифрактограмм

Отбор кристаллических фаз из 14-ти опытов проводился с использованием бинокулярного микроскопа с увеличением $\times 32$. Кристаллы выделялись по внешнему виду и морфологическому облику: в некоторых опытах выделялась одна фаза помимо шихты, в других две и даже три фазы. Результаты визуальной отборки кристаллов приведены в Таблице 2. Отобранные фазы раскладывались в различные пакеты и для каждой разновидности проводились съемки дифрактограмм. Для снятия рентгеновского спектра отобранных фаз порошковым методом необходимо поочередно растереть кристаллы в ступке до мелкого порошка (оптимальный размер частиц $\sim 0,001 - 0,0001$ мм). Далее в ступку добавляют ацетон и продолжают растереть, после этого аккуратно равномерно по всей поверхности кюветы (диаметр - 25мм) наносят приготовленную смесь с растертыми

кристаллами и ожидают полного испарения ацетона, чтобы на поверхности плоской кюветы образовался тонкий слой порошкового мелкодисперсного препарата.

Для съемки дифрактограмм использовался имеющийся в лаборатории кристаллографии и кристаллохимии кафедры порошковый дифрактометр ДРОН УМ-1. Кювета с приготовленным образцом помещалась в дифрактометр и счетчик выставлялся на нужный начальный угол. При этом контролировалось соответствие углов 2θ (угол счетчика) и ω (угол образца). С помощью выдвижного штифта задавалось такое сцепление, чтобы движение счетчика (и соответственно половинное движение образца) отвечало скорости 2° в минуту. Затем закрывался защитный кожух, включалось вращение образца и высокое напряжение с током. Использовалось излучение Co при режиме съемки 35 кВ-20 мА, в качестве фильтра β -излучения использовалась Fe-фольга. Рентгенограммы для фазовой диагностики снимались в интервале углов от 10 до 60° . Для автоматического (компьютерного РС 486) управления процессом съемки использовался комплекс программ GLRDIF.exe. Для этого в ручном режиме вводился начальный угол, а затем в автоматическом режиме задавался начальный и конечный углы, способ съемки как непрерывный при заданной скорости. На экран выводился ход измерений рентгеновского спектра для контроля его качества и работы прибора в целом. По окончании работ файл, содержащий данные спектра, сохранялся в формате .mid с указанием номера каждого образца для его дальнейшего распознавания. Затем этот файл копировали в папку XRAY, где находится программа spectr.exe. Данная программа позволяет провести определение угла отражения через нахождение максимума пика, а затем его интенсивности через подборку кривой, обтягивающей пик. В результате создается файл .lst, содержащий таблицу углов, межплоскостных расстояний и оцененных интегральных интенсивностей отражений в приведенной к 100 шкале. В конце работы в приложении приведены распечатки спектров и таблицы на основе файла .lst для каждой отснятой фазы.

Фазовая диагностика на основе базы данных PDF

В процессе работы удалось получить спектры для большинства опытов, в пяти опытах были определены параметры на монокристаллах.

Для выполнения диагностики с использованием базы данных, содержащей неорганические соединения и минералы до 38-го блока картотеки JCPDF (ASTM), осуществлялась следующая процедура. Формировался файл .dsp, для этого в него вводились межплоскостные расстояния и интенсивности отражений. Затем с допуском в 0.5° для 5-7 пиков искались соединения, похожие на исследуемое. Их список вносился в таблицу .fom. Далее из него в первую очередь выбирались фазы с химическим

формулами, отвечающими соединениям, образование которых возможно в нашей системе, а затем все другие. Спектр исследуемого соединения выставлялся в верхнюю часть экрана, а спектры предполагаемых фаз - в нижнюю половину указанием их номера в картотеке. Сходство спектров позволяло нам найти либо точный аналог, либо соединение, обладающее сходной кристаллической решеткой, т.е. близким структурным типом. Все результаты выполненной работы приведены в таблице 2.

Таблица 2. Проведенные опыты и полученные фазы

№	Фаза	Диагностика (формула, название, параметры)	Концентрации минерализаторов	№ опыта	Метод диагностики	Описание образца
1	I	α -SiO ₂ -кварц (низкий) a = 4,921, c = 5,416, P3 ₁ 21	3% NaCl 10% Na ₂ CO ₃	5703	d/n	Крупные хрупкие бесцв. корки из мелких кристаллы
2	II	BaCO ₃ родственный кальциту- норсетиту a=5.205, c=10.550 R-3m	3% KCl 10% K ₂ CO ₃	5685	d/n	Очень мелкие прозр изометричн. Как песок.: бесцв., блест., тонкозерн., прозр., есть корки
3			3% KCl 15% K ₂ CO ₃	5684		
4				5693		
5	III	KB ₃ O ₆ (OH) ₄ .2H ₂ O, определены параметры a= 14.639, b = 8.466, c-13.438 β=114.2 C 1 2/c 1	15% KCl 10% K ₂ CO ₃	5647	монокрист.	Крупные оплавленные
6			15% KBr 10% K ₂ CO ₃	5709		Крупные прозр., бесцв., кристаллы плоские
7	IV	Курчатовит Ca(Mg,Mn)B ₂ O ₅ ?	10% KBr 10% K ₂ CO ₃	5721	d/n	Сахаровидные полупрозрачные корочки
8	V	Гаррельсит NaBa ₃ Si ₂ B ₇ O ₁₆ (OH) ₄ a = 14,639 b = 8,466 c = 13,438 β = 114,2 C 1 2/c 1	15% RbCl 10% RbCO ₃	5637	d/n	Тонкозернистые, прозрачные, очень мелкие. Есть отдельные сростки, где видна ромбичность формы
5			15% KCl 10% K ₂ CO ₃	5647		Мутные изометрич- ные, есть шаровидные сростки
9	VI	K(BSi ₂)O ₆ боролейцит a=12.618 I-43d Определены параметры	20% KCl 10% K ₂ CO ₃	5667	K, Si монокристалл	«Виноград»- мелкие прозрачные кристаллы, бесцветные, сростки и корки, огранка кубическая на фото
10	VII	Гелландит (Ca,Y) ₂ (Si,B) ₃ O ₈ .H ₂ O a = 19,068 b = 4,745 c = 10,289 β = 111,2 P 1 2/a 1	10% KCl 10% K ₂ CO ₃	5672	d/n	Мелкие тонко- игольчатые крист. дают сростки веером
11			20% KCl 10% K ₂ CO ₃	5675		Веерообразные сростки игольчатых кристаллов
12	VIII	Определить параметры Новая фаза?	15% CsCl 10% Na ₂ CO ₃	5638	монокрист.	Мелкие ромбовидные кристаллы
13	IX	Определить параметры Новая фаза? Оси монокл, но кристалл – сросток Близка к боролейциту, анортиту, цеолит	8% KCl 10% K ₂ CO ₃	5648	монокрист. K,Si	Бесцветные изо- метричные блестящие, щетки сростки, есть хорошие, не монофазный опыт
14	X	Новая фаза ?	15% LiIO ₃ 10% Li ₂ CO ₃	5706	d/n	Полупрозрачные изометричные и сростки хор. Кристаллов
6	XI	Определить параметры Новая фаза?	15% KBr 10% K ₂ CO ₃	5709	монокрист.	Корки, сростки прозр. кристаллов

Характеристика полученных фаз

В результате проведенной работы были получены 11 различных фаз из 14-ти опытов, некоторые из них не получили в настоящий момент однозначной интерпретации и будут исследоваться далее. Синтезированные соединения принадлежат к различным классам: оксиды, карбонаты, бораты и боросиликаты.

В опыте 5703 были получены крупные бесцветные хрупкие корки низкотемпературного α - SiO_2 -кварца. Синтетический аналог витерита BaCO_3 со структурным типом кальцита определен в нескольких опытах 5684, 5685, 5693. Минералогия витерита хорошо изучена и описана в литературе. Структура BaCO_3 содержит изолированные треугольники и описывается как производная от структуры NaCl .

Как и ранее, в новых сложных системах были получены бораты: $\text{KB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с известной структурой и, вероятно, аналог минерала курчатовита $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Mn})\text{B}_2\text{O}_5$, где вместо кальция в структуру входит барий, а позиция более мелкого катиона занята, предположительно, железом из автоклава.

В новых опытах, выполненных в сложных комплексных системах нами, как предполагалось, получен ряд синтетических аналогов боросиликатов, это гаррельсит $\text{NaBa}_3\text{Si}_2\text{B}_7\text{O}_{16}(\text{OH})_4$, боролейцит $\text{K}(\text{BSi}_2)\text{O}_6$ и гелландит $(\text{Ca},\text{Y})_2(\text{Si},\text{B})_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в котором крупные катионные позиции заняты атомами бария.

Помимо тех фаз, которые нам удалось отождествить, в опытах получены кристаллы еще четырех фаз, которые предполагаются новыми (боратами или боросиликатами), исследования данных соединений будут продолжены.

Рассмотрим структуры гаррельсита, боролейцита и гелландита.

Структура гаррельсита изображена на рис.4. Крупные катионы бария показаны более крупными шарами, натрия – более мелкими. Видим, что структура представляет собой каркас из бор-тетраэдров и кремний-тетраэдров, часть атомов имеет треугольную координацию. Каркас сложный и имеет крупные полости, в которых находятся катионы бария и натрия.

Структура боролейцита показана на рис.5. Расположение вдоль тройной оси позволяет увидеть в тетраэдрическом каркасе из B,Si -тетраэдров каналы, в которых расположены катионы калия, показанные шарами.

Структура гелландита изображена на рис.6. Она имеет слоистый характер, слои перпендикулярны оси b , соединяются в каркас октаэдрами, и в их пустотах находятся крупные катионы.

Можно сделать вывод о том, что введение кремния в боратную систему привело к образованию вместо слоистых бариевых боратов – боросиликатов, имеющих преимущественно каркасное строение с цеолитным характером структур.

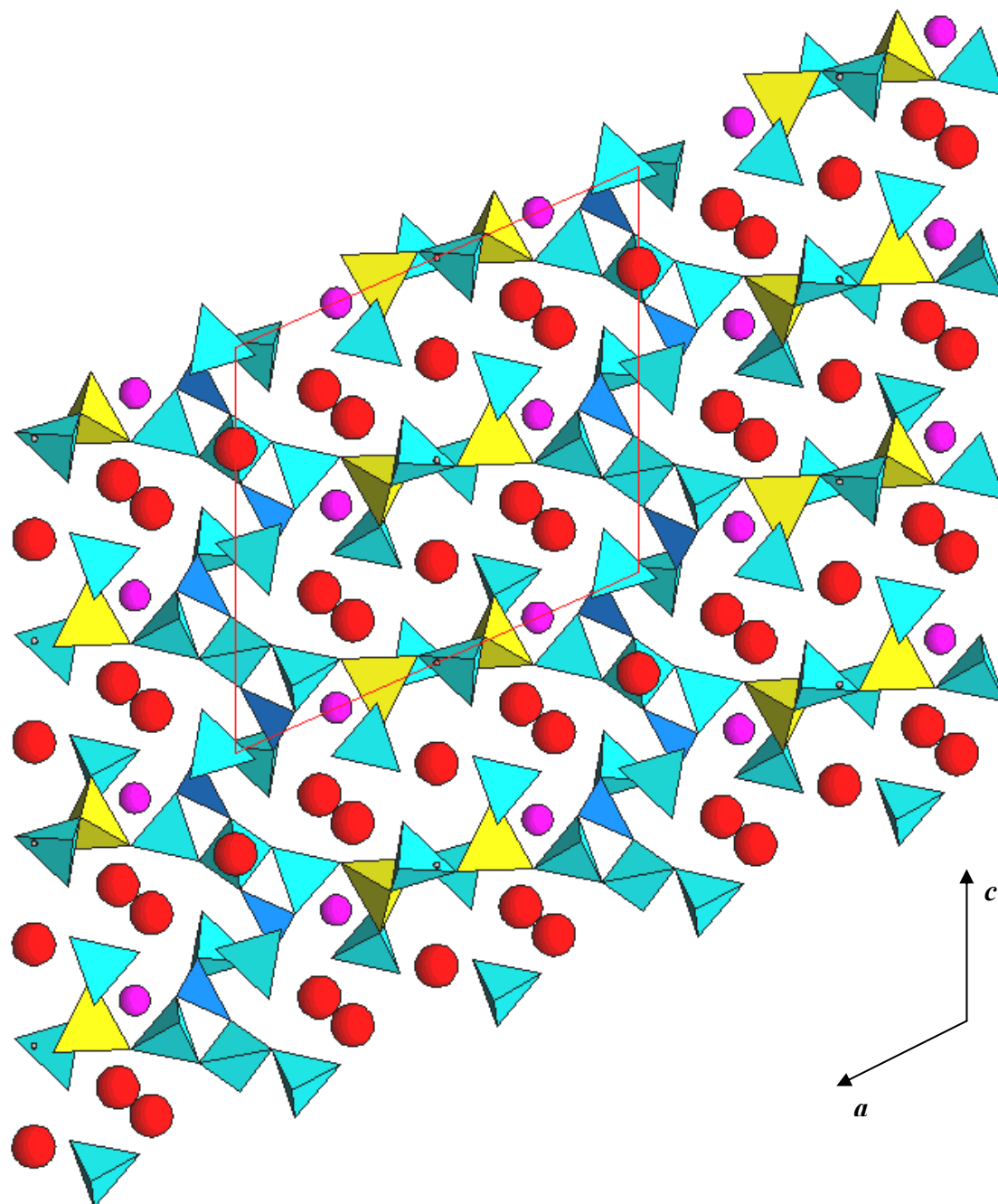


Рис.4. Структура гаррельсита $\text{NaBa}_3\text{Si}_2\text{B}_7\text{O}_{16}(\text{OH})_4$ в проекции ac

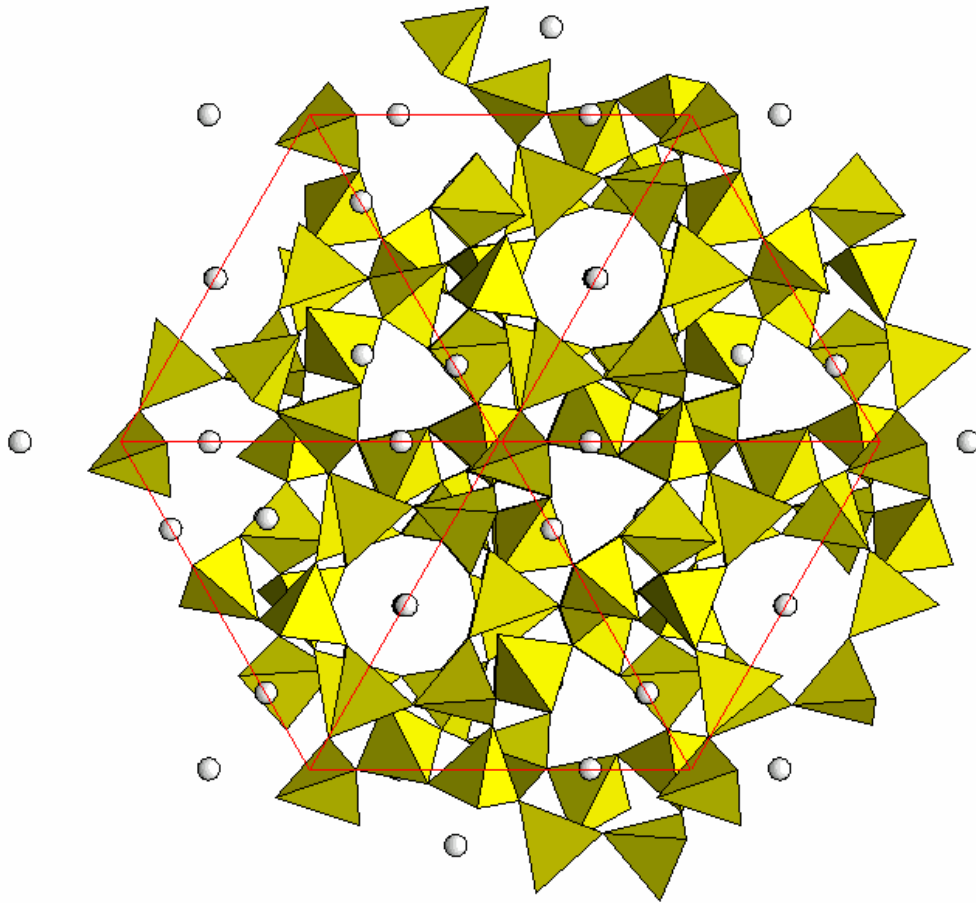


Рис.5. Структура боролейцита $K(BSi_2)O_6$ вдоль тройной оси кубической ячейки

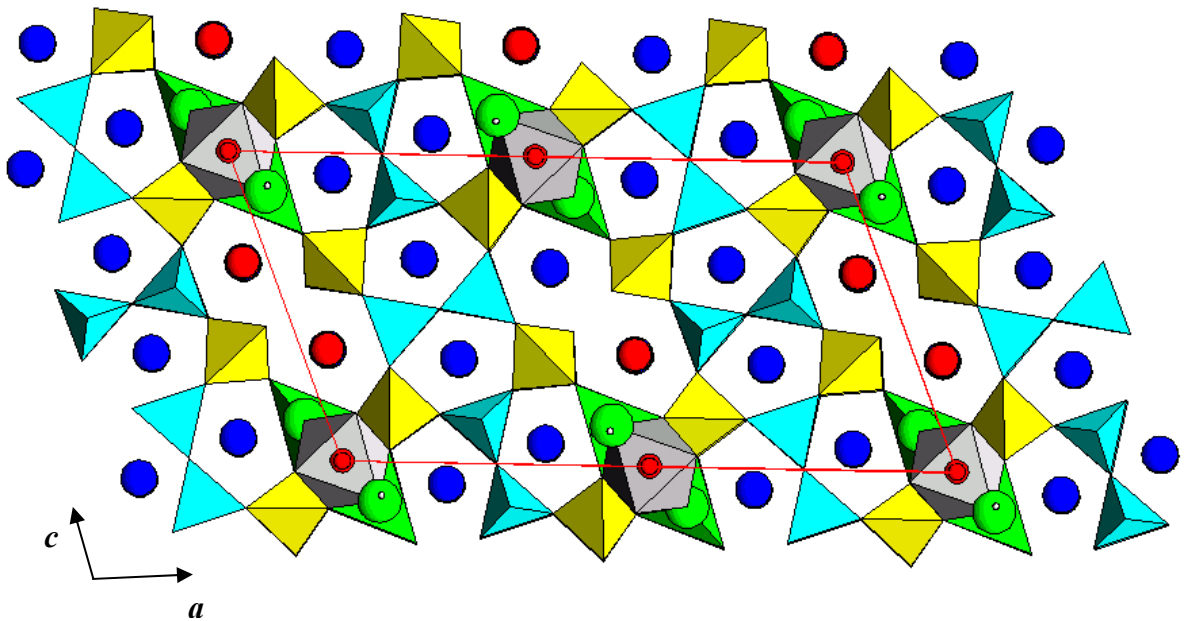


Рис.6. Структура гелландита $(Ca,Y)_2(Si,B)_3O_8 \cdot H_2O$ в проекции ac , показаны тетраэдры бора, кремния и лития с бериллием, а также октаэдры, заполненные магнием, титаном, алюминием и железом. Полная кристаллохимическая формула гелландита согласно структурным данным $(Th,U,Y,La,Ce,Nd,Ca)_2Ca_4Al(Be,Li)_2B_4Si_4O_{22}(OH)_2F_2$

Выводы

1. Рассмотрены краткие сведения о химии, геохимии, минералогии и практическом применении боросиликатов, а также теоретические основы гидротермального синтеза и рентгенографического исследования кристаллических фаз.
2. Освоены методы гидротермального синтеза в лабораторных условиях и поставлены 14 опытов
3. Освоены методы получения порошковых рентгенограмм на ДРОН-УМ1, а так же способ обработки и диагностики полученных спектров, выделено 11 фаз.
4. Рассмотрены структуры трех боросиликатов, выявлен цеолитный характер их каркасов.
5. Введение кремния в боратную систему привело к образованию вместо слоистых бариевых боратов – боросиликатов с барием, калием и другими катионами.

Список литературы

1. Годовиков А.А., Минералогия, М., «Недра», 1983
2. Гурбанова О.А., Белокольева Е.Л., автореферат «Сравнительный кристаллохимический анализ борофосфатов и боросиликатов», М., МГУ, 2006
3. Димитрова О.В., Рост и морфология кристаллов, гидротермальный синтез монокристаллов редкоземельных соединений, М., МГУ, 2005
4. Ерилов М.А., Дипломная работа «Синтез, диагностика и связь строения бариевых боратов с нелинейно-оптическими свойствами», М., МГУ, 2008
5. Пушаровский Д.Ю., Рентгенография минералов, М., МГУ, 2000
6. Филатов С.К., Бубнова Р.С., Raufler P., статья «Боросиликатные соединения с низким термическим расширением», Санкт-Петербург, 2002

Приложение