

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

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Направление 511000 ГЕОЛОГИЯ

Магистерская программа 511010 КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Кафедра кристаллографии и кристаллохимии

МАГИСТЕРСКАЯ РАБОТА

**Синтез кристаллов в боросиликатных гидротермальных системах со
свинцом, висмутом, ниобием и танталом.**

Студент Пуляева Анастасия Игоревна

Заведующий кафедрой академик РАН, проф. Урусов В.С.

**Руководитель Вед.н.с., д.геол.-мин.наук О.В. Димитрова
Доцент, д.хим.наук, проф. Е.Л. Белоконева**

Рецензент к. геол.-мин. наук, с.н.с. В.В. Мальцев

**МОСКВА
2012 г.**

Содержание

Введение	3
I. Литературный обзор	4
1. Краткие сведения об основных исследуемых классах соединений	4
1.1 Химия и геохимия силикатов.....	4
1.2 Химия и геохимия боратов.....	6
1.3 Химия и геохимия боросиликатов.....	7
2. Особенности химии и геохимии элементов, используемых в синтезе	9
2.1 Свинец	9
2.2 Висмут	10
2.3 Ниобий	12
2.4 Тантал	12
3. Влияние минерализаторов на кристаллизацию боратов и силикатов	14
II. Экспериментальная часть	18
1. Краткие сведения о методе гидротермального синтеза	18
2. Методы исследования полученных образцов	20
2.1 Рентгенофазовый анализ.....	20
2.2 Фазовая диагностика на основе базы данных PDF.....	23
2.3 Монокристалльная рентгенография.....	23
3. Характеристика полученных фаз	24
4. Обсуждение результатов	34
Выводы	40
Список используемой литературы	41

Введение

Силикаты - широко распространенный в природе класс соединений, участвующий во всех процессах минералообразования и присутствующий во многих породах как основная составляющая часть. Бор в природе преимущественно встречается в составе силикатов, боросиликатов и алюмосиликатов. Среди боратов, силикатов и боросиликатов есть много представителей, обладающих интересными физическими свойствами – пьезоэлектрическими, сегнетоэлектрическими, нелинейно – оптическими. Это определяет интерес к поиску новых соединений этих классов.

Данная работа посвящена рассмотрению возможности кристаллизации соединений в системах, в которые вводились кислородные соединения свинца, висмута, ниобия и тантала, что обусловлено наличием перспективных для технического использования свойств (нелинейно- оптических, пирозлектрических, сегнетоэлектрических) у ранее полученных соединений с ними. Гидротермальный синтез проводился в боросиликатных системах в присутствии минерализаторов, в качестве которых использовались галогениды, карбонаты и йодаты. Это позволило ожидать получения боратов, боросиликатов, или силикатов свинца и висмута и выявления закономерностей их появления в зависимости от состава системы, а также минерализаторов.

Работы по росту кристаллов была выполнена в лаборатории синтеза МГУ под руководством О.В. Димитровой. Диагностика полученных фаз проводилась в рентгеновской лаборатории на кафедре кристаллографии и кристаллохимии под руководством Е.Л. Белоконевой.

Автор выражает благодарность Зубковой Наталье Витальевне и Ксенофонтову Дмитрию Александровичу – в монокристалльной съемки образцов, Стефановичу Сергею Юрьевичу за измерение оптических свойств кристаллов, Япаскурту Василию Олеговичу за проведение рентгеноспектрального анализа некоторых образцов, а также своим руководителям.

I. Литературный обзор

1. Краткие сведения об основных исследуемых классах соединений

1.1 Химия и геохимия силикатов

На долю природных силикатов приходится до 75% массы земной коры и около 25% минеральных видов. В природе известно свыше 700 силикатов природных, включая важнейшие породообразующие минералы (полевые шпаты, пироксены, амфиболы, слюды и др.). Химический состав и структура. В основе кристаллической структуры силикатов природных — солей кремниевой кислоты — лежат одиночные изолированные тетраэдрические радикалы $[\text{SiO}_4]^{4-}$; солей изо- и гетерополикремниевых кислот — полимерные радикалы, в которых мостиковые атомы О связывают 2 атома Si смежных SiO_4 -тетраэдров (в изополикремниевых радикалах) или атомы Т (Т — Si, Al, B, Be, Fe^{3+} и др.) в TO_4 -тетраэдрах (в гетерополикремниевых радикалах). В зависимости от атома Т последние получили название алюмо-, боро-, берилло-, ферри- и т.д. силикатов. Роль катионов в силикатах природных играют преимущественно элементы 2-го, 3-го и 4-го периодов периодической системы Менделеева, среди которых Na, Mg, Al, Fe, K, Ca, Mn наиболее распространены в земной коре и составляют вместе с O и Si до 99% её объёма. Достаточно обычны также силикаты природные Ti, Zn, TR. Менее распространены силикаты V, Ni, Nb, Th, U, Sr, Cs, Ba. Особое место занимают немногочисленные силикаты, в которых катионами выступают халькофильные элементы: Cu, Zn, Sn, Pb, As, Sb и Bi [4].

Большая часть природных силикатов — основные, значительно меньшее их число — кислые и кислотно-основные соли; среди силикатов много кристаллогидратов; некоторые силикаты природные (например, слюды) содержат ионы H_3O^+ . Известны также смешанные соли, содержащие наряду с силикатными радикалами анионы более сильных кислот (CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , F- и др.) [2].

Важнейшая характеристика силикатов — строение их анионов, исходя из которого различаются силикаты с островными, цепочечными, ленточными, сеточными и каркасными радикалами. Главнейшие островные кремнекислородные радикалы имеют следующее строение; единичный $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдр — ортогруппа (например, форстерит); группа из 2 связанных общей вершиной тетраэдров $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ — диортогруппа (гемиморфит); триортогруппа $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ (розенханит); тройное кольцо $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$; четверное кольцо $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$;

шестерное кольцо $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$; сдвоенное четверное кольцо $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ (эканит); сдвоенное шестерное кольцо $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]^{12-}$.

Важнейшие типы цепочечных радикалов в силикатах сводятся к следующим: пироксеновая цепочка из параллельно ориентированных диортогрупп с периодом повторяемости в 2 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдра; волластонитовая цепочка из чередующихся диортогрупп и одиночных $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдров, повёрнутых в другую сторону, с периодом повторяемости в 3 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдра; родонитовая цепочка, в которой через 5 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдров происходит сдвиг в сторону; стокезитовая цепочка из разноориентированных диортогрупп, связанных $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдрами иной ориентации; батиситовая зигзагообразная цепочка из вертикальных диортогрупп, поочерёдно смещённых относительно друг друга, с периодом повторяемости в 4 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдра; астрофиллитовая зигзагообразная цепочка из горизонтальных диортогрупп [1].

Важнейшие ленточные радикалы: лента силлиманитового типа; амфиболовая лента из сдвоенных пироксеновых цепочек; джимтомпсонитовая лента из 3 пироксеновых цепочек; власовитовая ступенчатая лента из четверных "налезających" колец $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдров; ксонотлитовая лента из сдвоенных волластонитоподобных цепочек; нарсарсукиитовая трубчатая лента из вертикальных диортогрупп с квадратным поперечным сечением. Цепочки и ленты $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдров поликонденсируются в сетки (слои), которые могут быть полярными, или двусторонними. Предельной степенью поликонденсации является соединение $[\text{TO}_4]^{4-}$ -тетраэдров всеми своими вершинами друг с другом, при котором возникает каркасная структура [14].

Координационные числа (КЧ) катионов в силикатах с ионной связью меняются от 4 (Be, Al, Li, Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mg) до 9-12 (K, Rb, Sr, Ca, Ba). Ковалентной связью характеризуется меньшее число катионов (Cu, Zn, Pb, As, Sb, Bi и др.), для них КЧ определяется типом гибридизации. В структурах силикатов, содержащих катионы с КЧ-6, выделяются различные мотивы катионных полиэдров от островных октаэдрических групп через цепочки, ленты до стенок.

Соответствие силы определённой кремниевой кислоты силе катиона заключается в соразмерности величины катиона расстояниям между концевыми атомами O_2^- в Тт, Оп-радикале. Поэтому небольшие катионные тетраэдры, образуемые ионами Be, Al, соединяясь с $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдрами, образуют с последними единый структурный мотив берилло- и алюмосиликатов. Небольшие октаэдрического полиэдры (типичные для Mg, Fe^{2+} и т.п. катионов) сопрягаются с концевыми атомами O_2^- одиночных $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдров,

полимерных кремнекислородных, алюмо-кремнекислородных и т.п. радикалов. Увеличение размера катионных октаэдров вызывает необходимость поликонденсации $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдров в цепочки и более сложные кремнекислородные радикалы — ленты, сетки (слои), каркасы. Полимерные кольцевые, цепочечные, ленточные и сеточные радикалы имеют дополнительные возможности приспособления к различным катионным полиэдрам за счёт изменения угла сопряжения $[\text{SiO}_4]^{4-}$ тетраэдров между собой [10].

Большинство природных силикатов из-за сложности состава имеют низкую симметрию. Около 45% из них относится к моноклинной, 20% — к ромбической, 9% — к триклинной (к низшим сингониям относятся прежде всего многие цепочечные, слоистые силикаты и каркасные алюмосиликаты), 7% — к тетрагональной, 10% — к тригональной и гексагональной (силикаты с кольцевыми треугольными и гексагональными радикалами) и 9% — к кубической (тетрасиликаты с изолированными $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдрами; ряд каркасных нульалюмосиликатов) сингонии. Большая часть силикатов бесцветные или белые; силикаты Fe, Mn, Ni, UO_2^{2+} , Ti, Zr, V, Cu, TR и некоторых других элементов (а также содержащие их в виде изоморфных примесей) часто окрашены в различные цвета. Блеск стеклянный до алмазного. В тонких шлифах прозрачны. Многие силикатов обладают совершенной спайностью в трёх направлениях, для цепочечных и ленточных силикатов характерна спайность в двух направлениях, для слоистых — весьма совершенная спайность в одном направлении [2].

Природные силикаты — полигенные минералы. В магматических породах нормального ряда от ультраосновных до кислых подавляющая роль принадлежит силикатам и алюмосиликатам катионов с низкими силовыми характеристиками, тогда как силикаты с катионами, имеющими средние силовые характеристики, известны в них в виде аксессуарных минералов (циркон, титанит). В агапитовых щелочных породах содержится большое число каркасных алюмосиликатов (полевые шпаты, фельдшпатыды), находящихся в тесной ассоциации с натриевыми пироксенами (эгирин, эгирин-авгит) и различными сложными силикатами Ti и Zr. Для пегматитов характерны силикаты катионов Na, K, Li, Cs, Be. Гидротермальным путём, а также при повышенном содержании в магме H_2O образуются фельдшпатыды и цеолиты [4].

1.2 Химия и геохимия боратов

Бор — химический элемент III группы периодической системы Менделеева, атомный номер 5, атомная масса 10,811. Природный бор имеет два стабильных изотопа: ^{10}B (19,6%) и

¹¹B(80,4%). Выделен французскими химиками Ж. Гей-Люссаком и Л. Тенаром в 1808. Образуется тёмно-серые кристаллы.

Известны 3 модификации бора: α-ромбоэдрическая с плотностью 2460 кг/м³, тетрагональная с плотностью 2370 кг/м³ и γ-ромбоэдрическая с плотностью 2300 кг/м³; t плавления 2200°C, t кипения около 3700°C; теплота плавления 4,5 МДж/кг; теплоёмкость аморфного бора 2,3 кДж/кг•К (при 20°C), термический коэффициент линейного расширения $1,1 \times 8,3 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ (в интервале температур 20-750°C). Кристаллический бор — полупроводник. Бор диамагнитен. Степень окисления бора 3; связи B — O, B — Cl и др. полярны. Бор — комплексообразующий элемент, координационное число 4. Бор амфотерен и химически довольно инертен (особенно кристаллический). На воздухе сгорает при 700°C с образованием борного ангидрида B₂O₃, растворяющегося в воде с образованием борной кислоты H₃BO₃. Основные соединения бора — бораты (соли борной и полиборных кислот); получены бороводороды, галогениды, нитриды, карбиды, сульфиды и селениды бора. С металлами бор образует бориды. Бороводороды токсичны. Среднее содержание бора в земной коре $3 \cdot 10^{-4}$ % по массе [9].

В природе бор в свободном состоянии не обнаружен. Образуется около 80 минералов: бораты природные, боросиликаты (датолит, данбурит) и бороалюмосиликаты (турмалин, аксинит). Как изоморфная примесь входит в состав породообразующих алюмосиликатов, а в виде сорбированной примеси — в гидроксиды железа. Геохимическая миграция в эндогенных условиях осуществляется в виде возгонов борной кислоты в газах вулканов или гидроксофтороборатных комплексных соединений калия и натрия в гидротермальных условиях, в зоне гипергенеза — в виде растворимых солей полиборных кислот.

Бораты в зависимости от температурной последовательности выделения можно разделить на три основные группы: низкотемпературные (0 - 50°C), промежуточные (50 - 250°C) и высокотемпературные (>250°C). Для низкотемпературной области характерны только водные бораты, с 8 островными формами борнокислых анионов. Для высокотемпературной области предпочтительно образование безводных боратов с островными и димерными борнокислыми анионами (BO₃)-3 и (B₂O₅)⁴⁻, характерных минералов контактово-метасоматических и пегматитовых процессов. В интервале 50-250°C находится область образования наиболее многообразных по строению и составу боратов. Она генетически связана с галогенными формациями, вулканогенными, вулканогенно-осадочными, с известковыми и магнезиальными скарнами, гидротермальными рудами,

развивающимися по карбонатным породам в эндогенных условиях, образуя месторождения контактово- метасоматического типа [3].

Среди собственно природных боратов установлены орто-, мета-, пиробораты и соли полиборных кислот. Различают безводные и более распространённые водосодержащие бораты природные. Кристаллизуются в ромбической, моноклинной и, реже, в кубической или тригональной сингониях. В основе структур боратов природных — изолированные или сочленённые треугольники $[\text{BO}_3]^{3-}$ и тетраэдры $[\text{BO}_4]^{5-}$. По аналогии с силикатами выделяют островные, цепочечные, ленточные, слоистые и каркасные бораты природные.

Большинство боратов в природе бесцветны или слабо окрашены, за исключением их магнезиально-железистых разновидностей. Бораты природные — полигенные минералы. Наиболее крупные скопления боратов — в вулканогенно-осадочных (с запасами B_2O_3 до десятков и сотен млн. т), эндогенных контактово-метасоматических (до десятков млн. т) и галогенно-осадочных месторождениях (до нескольких млн. т). Бораты отмечены также в пегматитах (еремеевит AlBO_3).

Бораты во многом напоминают силикаты, в частности в их склонности к образованию сложных полимеризованных анионов. Отличием кислородных соединений бора от силикатов является то, что его кислородные связи легко разрываются под действием воды. Замещение этих элементов друг другом осложнено существенным различием в силовых характеристиках данных элементов [4].

1.3 Химия и геохимия боросиликатов

Боросиликаты насчитывают около 40 соединений, однако распространённость их в природе достаточно высока, только три боросиликата – синтетические соединения, дающие оригинальные радикалы. Класс боросиликатов - соединений с комплексными анионными радикалами из BO_3 , BO_4 и SiO_4 .

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 B-слюды – $\text{K}\{\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_{1,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_5]_2\}$,

$\{Mg_3(OH)_2[Si_{1,5}B_{0,5}O_5]_2\}$, $K\{Mg_3(OH)_2[Si_{1,5}B_{0,5}O_5]_2\}$, аналог калиевого полевого шпата – $K[Si_3BO_8]$, 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 – лейкофенита, 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 [2, 6].

2. Особенности химии и геохимии элементов, используемых в синтезе

2.1 Свинец

Свинец, Pb — химический элемент IV группы периодической системы Менделеева, атомный номер 82, атомная масса 207,2. Природный свинец представлен четырьмя стабильными ^{204}Pb (1,48%), ^{206}Pb (23,6%), ^{207}Pb (22,6%) и ^{208}Pb (52,3%) и четырьмя радиоактивными ^{210}Pb , ^{211}Pb , ^{212}Pb и ^{214}Pb изотопами; кроме того, получено более десяти искусственных радиоактивных изотопов свинца. Известен с древних времён. Свинец — мягкий пластичный синевато-серый металл; кристаллическая решётка кубическая гранецентрированная ($a=0,49389$ нм). Атомный радиус свинца 0,175 нм, ионный радиус 0,126 нм (Pb^{2+}) и 0,076 нм (Pb^{4+}). Плотность 11 340 кг/м³, t плавления 327,65°C, t кипения 1745°C, теплопроводность 33,5 Вт/(м•град), теплоёмкость C_p° 26,65 Дж/(моль•К), удельное электрическое сопротивление $19,3 \cdot 10^{-4}$ (Ом•м), температурный коэффициент линейного расширения $29,1 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ при 20°C. Свинец диамагнитен, при 7,18 К становится сверхпроводником.

Степень окисления +2 и +4. Свинец сравнительно мало химически активен. На воздухе свинец довольно быстро покрывается тонкой плёнкой оксида, предохраняющей его от дальнейшего окисления. Хорошо реагирует с азотной и уксусной кислотами, растворами щелочей, не взаимодействует с соляной и серной кислотами. При нагревании свинец взаимодействует с галогенами, серой, селеном, таллием.

Катион Pb^{2+} имеет сравнительно большой ионный радиус (1,19 Å), что способствует образованию комплексных соединений свинца с большим ко-ординационным числом (КЧ). В галогенидах и галогенидных комплексных соединениях Pb (II) значение КЧ может быть от 3 до 9. Электронная конфигурация иона Pb^{2+} $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$ включает неподеленную

электронную пару $6s^2$, которая в соединениях Pb (II) может быть стереохимически как активна, так и неактивна. Она играет важную роль в стереохимии соединений свинца и влияет на его координационное число в соединениях. При образовании химических связей Pb (II) с лигандами используются в основном $6p$ -орбитали, а электронная пара $6s^2$, как правило, остается неподвижной. В образовании связей d -орбитали Pb (II) не участвуют [9].

Среднее содержание (кларк) свинца в земной коре $1,6 \cdot 10^{-3}\%$ по массе, при этом ультраосновные и основные горные породы содержат меньше свинца ($1 \cdot 10^{-5}$ и $8 \cdot 10^{-3}\%$ соответственно), чем кислые ($10^{-3}\%$); в осадочных горных породах — $2 \cdot 10^{-3}\%$. Свинец накапливается главным образом в результате гидротермальных и гипергенных процессов, нередко образуя крупные месторождения.

В природе известны немногочисленные минералы свинца это два силиката: барисилит $Pb_3Si_2O_7$, аламосит $PbSiO_3$, и ряд минералов, содержащих свинец из группы меланотекита ($Pb_2Fe_2Si_2O_9$) и барисилита.

Аламосит ($PbSiO_3$) - по названию местности Аламос, Мексика. По структуре наиболее схож с волластонитом. Редкий. Сопутствующие минералы в природе: различные оксиды свинца. Встречается в зоне окисления свинцовых месторождений.

Барисилит - минерал, состава $Pb_3Si_2O_7$ (вероятно, $Pb_9O_3Si_8O_{13}$), тригональный. Пластинчатый. Спайность по пинаконду. Твердость 3; удельный вес 6,11- 6,72. Белый. $Nm = 2,033$; $Nm-Np = 0,018$; оптический -. Встречается в метаморфизованных рудах. Очень редкий. Перечисленные минералы свинца относятся к Zn-Cu-Pb(U) ассоциации силикатов с изолированными тетраэдрическими группировками (или островных силикатов). Происхождение силикатов свинца в основном контактово-метасоматическое, иногда гидротермальное.

Бораты и боросиликаты свинца в природе очень редки [4].

2.2 Висмут

Висмут, Bi — химический элемент V группы периодической системы Менделеева, атомный номер 83, атомная масса 208,980. Природный висмут состоит из одного стабильного изотопа ^{209}Bi ; из радиоактивных — важнейший — ^{210}Bi . С глубокой древности считался разновидностью сурьмы, свинца или олова. Представление о висмуте как о самостоятельном химическом элементе сложилось лишь в 18 в., после того как в 1739 немецким химиком И. Поттом была установлена его химическая индивидуальность.

Висмут — серебристо-серый металл с розоватым оттенком. Имеет ромбоэдрическую решётку с периодом $a = 47,364$ нм ($4,7364$ Е) и углом $\alpha = 57^\circ 14' 13''$. Плотность 9800 кг/м³, t плавления $271,3^\circ\text{C}$, t кипения 1564°C . При плавлении уменьшается в объёме на $3,27\%$ (плотность жидкого висмута $10\,060$ кг/м³). При комнатной температуре хрупок, при t 120 - 150°C ковков. Твёрдость по Бринеллю 93 МПа, по Моосу $2,5$. Наименее теплопроводный [удельная теплопроводность при 20°C $8,37$ Вт/(м•К)] и наиболее диамагнитный металл (удельная магнитная восприимчивость $1,35 \cdot 10^{-6}$).

На воздухе висмут слабо окисляется. В своей подгруппе обладает наиболее ярко выраженными основными свойствами; степень окисления $+2$, $+3$, $+5$, а также -3 , $+4$, $+1$. Высшую степень окисления $+5$ висмут проявляет лишь в щелочной среде при действии сильных окислителей; в природе единственное окисленное состояние висмута $+3$. Кристаллохимически близок к Pb^{2+} , Sb^{3+} , Te^{2-} . Обладает большим сродством к электрону (окислительно-восстановительный потенциал $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^0 = +0,226$). В природе для Висмута характерны соединения с S, Se и Te. Как и сульфид, Bi_2O_3 легко растворим в кислотах и очень мало в концентрированных щелочах. Растворимые соли висмута токсичны [9].

Содержание висмута в земной коре $1,7 \cdot 10^{-5}\%$ по массе. При сравнительно небольшой распространённости он проявляет ярко выраженную способность к образованию собственных минералов в эндогенных и гипергенных процессах. Известно свыше 100 минералов висмута.

Из минералов (силикатов) висмута известны эвлитин $\text{Bi}_4[\text{SiO}_4]_3$ и содержащих атомы железа бисмутоферрит $\text{BiFe}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})$. Указанные минералы висмута относятся к Zn-Cu-Pb(U) ассоциации силикатов с изолированными тетраэдрическими группировками (или островных силикатов). Происхождение силикатов висмута в основном контактово-метасоматическое, иногда гидротермальное. Данные минералы чаще образуются при высоких температурах [4].

Эвлитин ($\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$) - редкий минерал, островной ортосиликат висмута. Назв. Брейтгауптом в 1827 году от греч. εἰλιτος (эвлитос) - "легкоплавкий", в указание на его низкую температуру плавления. Сингония кубическая. Спайность несовершенная по $\{110\}$. Встречается в пустотах в виде мелких (до 3 - 4 мм.) единичных кристаллов тетраэдрического или округлённого облика и их сростаний, радиально-лучистых агрегатов и сферолитов. Двойники прорастания по $\{001\}$. Образуется на поздних этапах кристаллизации в кварцевых жилах, содержащих минералы висмута. Эвлитин ($\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$) является одним из самых

редких минералов в природе. Кристаллы эвлитина используются в качестве сцинтиллятора в физике высоких энергий, компьютерной томографии, дозиметрии [2].

Бораты и боросиликаты висмута в природе очень редки.

2.3 Ниобий

Ниобий, Nb — химический элемент V группы периодической системы Менделеева, атомный номер 41, атомная масса 92,9064. Имеет один природный изотоп ^{93}Nb . Оксид ниобия выделен впервые английским химиком Ч. Хатчетом в 1801 из колумбита. Металлический ниобий получил в 1866 шведский учёный К. В. Бломстранд. Ниобий- металл стального цвета, имеет объёмно-центрированную кубического решётку с $a=0,3294$ нм; плотность 8570 кг/м³; t плавления 2500°C , t кипения 4927°C ; теплоёмкость (298 К) $24,6$ Дж/(моль•К); теплопроводность (273 К) $51,4$ Вт/(м•К); температурный коэффициент линейного расширения (63-1103 К) $7,9 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹; удельное электрическое сопротивление (293 К) $16 \cdot 10^{-8}$ Ом•м; термический коэффициент электрического сопротивления (273 К) $3,95 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹. Температура перехода в сверхпроводящее состояние $9,46$ К.

Степень окисления +5, реже от +1 до +4. По химическим свойствам близок к танталу, чрезвычайно устойчив к холоду и при небольшом нагревании к действию многих агрессивных сред, в т.ч. и кислот. Ниобий растворяет только плавиковая кислота, её смесь с азотной кислотой и щёлочи. Амфотерен. При взаимодействии с галогенами образует галогениды ниобия. При сплавлении Nb_2O_5 с содой получают соли ниобиевых кислот — ниобаты, хотя сами кислоты не существуют в свободном состоянии. Ниобий может образовывать двойные соли и комплексные соединения. Нетоксичен [9].

Ниобий — литофильный элемент, связан с гранитными, нефелинсиенитовыми, ультраосновными щелочными породами и карбонатитами. Его кларк $2 \cdot 10^{-3}\%$ по массе. Некоторые минералы ниобия (колумбит, лопарит, фергюсонит) весьма устойчивы в зоне гипергенеза и накапливаются в россыпях. Главные минералы ниобия: пироклор (40-80% Nb_2O_5), колумбит (50-78% Nb_2O_5) и лопарит (7-20% Nb_2O_5) [4].

2.4 Тантал

Тантал, Ta — химический элемент V группы периодической системы Менделеева, атомный номер 73, атомная масса 180,9479. В природе встречается в виде двух изотопов: ^{181}Ta (99,9877%) и ^{180}Ta (0,0123%). Известно 13 искусственных радиоактивных изотопов

тантала с массовыми числами от 172 до 186. Тантал открыт в 1802 шведским химиком А. Г. Экебергом. Пластичный металлический тантал впервые получен немецким учёным В. Больтенем в 1903.

Тантал — металл серого цвета со слабым свинцовым оттенком; имеет кубическую объёмноцентрированную решётку ($a=0,3296$ нм); плотность $16\,600$ кг/м³; t плавления 2014°C , t кипения около 5500°C ; молярная теплоемкость $25,4$ Дж/(моль·К); удельная теплопроводность 63 Вт/(м·К); электрическое сопротивление $12,4 \cdot 10^{-4}$ (Ом·м); температурный коэффициент линейного расширения $6,6 \cdot 10^{-6}$ К; температура перехода в сверхпроводящее состояние $4,38$ К, парамагнитен. По химическим свойствам тантал аналог ниобия. Наиболее характерная степень окисления $+5$, редко от $+1$ до $+4$ (известны соединения TaCl_4 , TaCl_3 , TaCl_2 и др.). При нормальных условиях тантал малоактивен, на воздухе окисляется лишь при температуре свыше 280°C , покрываясь защитной плёнкой Ta_2O_5 ; с галогенами реагирует при температуре свыше 250°C . При нагревании реагирует с С, В, Si, Р, Se, Те, H_2O , CO , CO_2 , NO , HCl , H_2S [9]. Среднее содержание тантала в земной коре (кларк) $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ (по массе), в ультраосновных породах $1 \cdot 10^{-6}\%$, основных — $4,8 \cdot 10^{-5}\%$, кислых — $3,5 \cdot 10^{-4}\%$. Тантал — характерный элемент гранитной и щелочной магм, в процессе их эволюции накапливается в конечных дифференциатах. Известно около 20 собственных минералов тантала — серия колумбит — танталит, воджинит, лопарит и др. и более 60 минералов, содержащих тантал. Все они генетически связаны с эндогенным минералообразованием.

В минералах тантала всегда находится совместно с ниобием вследствие сходства их физических и химических свойств [4].

3. Влияние минерализаторов на кристаллизацию боратов и силикатов

Для синтеза силикатов в основном используются щелочные среды, минерализаторами являются галогениды и карбонаты щелочных элементов. Они способствуют не только растворению, но и комплексообразованию. Кремнекислородные радикалы способны образовывать сложные кристаллические постройки, причем важное значение при образовании минералов отводится катионам - они являются определяющими в преобразовании кремнекислородных радикалов и структур соединений. Минерализаторы-

комплексообразователи (F-, Cl-, CO₃²⁻) способствуют синтезу силикатов ниобия, определяя степень ассоциации кремнекислородных радикалов и катионных полиэдров, формирующих структурный тип K-Nb-силикатов.

Катионами боратов в основном являются щелочные, щелочноземельные, редко переходные металлы, которые косвенно влияют на степень конденсации боратных радикалов полученных кристаллов, создавая определенные значения pH среды. Способ конденсации боратных радикалов определяет выбор катиона и тип структуры образующегося соединения [7].

В нашей системе использованы соединения следующих элементов в качестве минерализаторов:

Cl⁻

Cl — химический элемент VII группы периодической системы Менделеева; относится к галогенам, атомный номер 17, атомная масса 35,453. В природе 2 стабильных изотопа ³⁶Cl (75,77%) и ³⁷Cl (24,23%). Искусственно получены радиоактивные изотопы с массовыми числами 32, 33, 34, 36, 38, 39, 40. Хлор в соединениях проявляет степени окисления -1, +1, +3, +5, +7. Хлор химически очень активен. Образует соединения почти со всеми элементами (с некоторыми в присутствии влаги или при нагревании), давая при взаимодействии с металлами хлориды, с кислородом — оксиды (Cl₂O, ClO₂, Cl₂O₆, Cl₂O₇, Cl₂O₈), из которых при реакциях с водой образуются хлорноватистая, хлористая, хлорноватая, хлорная кислоты (соли этих кислот — гипохлориты, хлориты, хлораты и перхлораты). Пары хлора токсичны, раздражают слизистые оболочки. ПДК в воздухе производственных помещений 1 мг/м³, в атмосфере населённых пунктов разовая — 0,1 мг/м³, среднесуточная — 0,003 мг/м³.

Широко распространенный элемент. Встречается в виде аниона Cl⁻, образуя хлориды и хлоросоли таких элементов, как Na, K, Mg, Ca, Fe²⁺, Mn²⁺, Ag, (NH₄⁺) и др. Кроме того Cl⁻ входит в состав минералов других групп в виде добавочного аниона.

Cl⁻ в процессах минералообразования играет существенную роль, так как образует с металлами легко летучие соединения и участвует в процессах переноса рудных компонентов. Однако большинство соединений Cl с металлами неустойчиво - Cl⁻ легко вытесняется другими анионами и выносятся. Более устойчивыми являются минералы, в которые Cl⁻ входит как добавочный анион [4].

I

I — химический элемент VII группы периодической системы элементов Менделеева, относится к галогенам, атомный номер 53, атомная масса 126,904. В природе известен один стабильный изотоп ¹²⁷I. Химическая активность йода — наименьшая в ряду галогенов.

Образует соединения со степенью окисления -1; реже +1, +3, +5, +7. Реагирует с F_2 , при нагревании с H_2 , Si и многими неметаллами, в присутствии влаги с металлами. Хорошо растворим во многих органических растворителях, плохо в воде.

Жидкий йод хорошо растворяет серу, селен, теллур и йодиды многих металлов, образуя с йодидами комплексные соединения. В воде частично гидролизован, с другими галогенами образует межгалогенные соединения. Собственно йодных минералов мало. Наиболее известные — лаутарит $Ca(IO_3)_2$ и йодаргирит AgI . Минералы йода легко растворимы, поэтому йод легко выщелачивается из горных пород, переносится в моря, где частично накапливается в водорослях ламинарии (в тонне высушенной водоросли 5 кг), а частично испаряется в виде I_2 . Из океана соединения йода, растворённые в каплях морской воды, попадают в атмосферу и переносятся ветрами на континенты. Таким образом осуществляется круговорот йода в природе [4].

F^-

F— химический элемент VII группы периодической системы Менделеева, относится к галогенам, атомный номер 9, атомная масса 18,998403. В природе 1 стабильный изотоп ^{19}F . Искусственно получены радиоактивные изотопы с массовыми числами 16, 17, 18, 20, 21, 22. Фтор имеет степень окисления — 1. Самый электроотрицательный химический элемент, обладает исключительно высокой химической активностью и образует соединения со всеми элементами, кроме гелия, неона и аргона. Взаимодействие фтора со многими элементами, оксидами и солями протекает очень энергично, а с водородом и углеводородами — часто со взрывом. В присутствии фтора большинство металлов, C, Si, R, S и др. воспламеняются при 200-300°C и сгорают с образованием фторидов. Фтор очень ядовит.

Среднее содержание F в земной коре высокое. Радиус иона F^- (1,33 Å) практически точно отвечает радиусу иона O^{2-} (1,32 Å) и OH^- (1,33 Å), благодаря чему он часто замещает их в минералах. Кроме того, F образует фториды и фторосоли таких элементов, как Ca, Li, Na, Sr, Mg и др. F часто дает достаточно большие концентрации - месторождения при различных геологических процессах

В главной же своей массе F концентрируется при гидротермальном процессе, отлагаясь в виде флюорита. Гидротермальный генезис могут иметь также такие F-содержащие минералы, как криолит, топаз, триплит, циннвальдит и др [4].

PO_4^{4-}

P — химический элемент V группы периодической системы Менделеева, атомный номер 15, атомная масса 30,97376. Природный фосфор представлен одним стабильным

изотопом ^{31}P . В соединениях фосфор имеет степень окисления +5, +3, -3. Фосфор химически активный элемент. Фосфор образует кислоты: орто- (H_3PO_4), полифосфорные ($\text{H}_{n+2}\text{PO}_{3n+1}$), фосфористую (H_3PO_3), фосфорноватую ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$), фосфорноватистую (H_3PO_2), а также надкислоты: надфосфорную ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$) и мононадфосфорную (H_3PO_5). Значительно распространенный элемент. Встречается только в виде комплексного аниона $(\text{PO}_4)^{3-}$, в основном образуя соединения с трехвалентными (TR, Y, Fe, Al, Mn) и двухвалентными (Fe, Ca, Mn, Cu) катионами, а также комплексными ионами, например $(\text{UO})^{2+}$. Наиболее распространенный Ca-фосфат - апатит - является полигенным минералом. При гидротермальном процессе фосфор обычно не концентрируется. В небольшом количестве наблюдаются выделения апатита в альпийских жилах, выделения триплита в кварцево-вольфрамовых жилах и т.д [4].



Li - химический элемент I группы периодической системы Менделеева, атомный номер 3, атомная масса 6,941, относится к щелочным металлам. В природе встречаются 2 стабильных изотопа: ^6Li (7,42%) и ^7Li (92,58%). Литий — самый лёгкий металл. Проявляет степень окисления +1. Литий, взаимодействуя с галогенами, водородом, серой и т. д., даёт соответственно галогениды, гидрид, сульфид и т. д. Растворяясь в неорганических кислотах, литий даёт соли. Установлено 28 минералов лития, среди них наиболее распространены сподумен, петалит, лепидолит, амблигонит. Близость ионных радиусов Li, Mg, Fe позволяет литию изоморфно входить в решётки железо-магнезиальных силикатов [4].



K — химический элемент I группы периодической системы Менделеева, атомный номер 19, атомная масса 39,102. Природный калий состоит из двух стабильных изотопов ^{39}K (93,08%), ^{41}K (6,91%) и одного радиоактивного ^{40}K (0,01%) с периодом полураспада $1,39 \cdot 10^9$ лет. Степень окисления +1. Калий на воздухе легко окисляется, образуя оксид K_2O и надпероксид KO_2 . С водой он легко реагирует с образованием гидроксида KOH и выделением водорода. При взаимодействии с водными растворами кислот образует хорошо растворимые соли. При температуре выше 200°C реагирует с водородом с образованием белых кристаллов KH. При нагревании с серой, теллуром, селеном образует сульфид K_2S , теллурид K_2Te , селенид K_2Se . Известны также различные карбиды, силициды, арсениды и фосфида калия.

Главные калийсодержащие минералы - щелочные полевые шпаты, слюды, нефелин, лейцит [4].



Rb — химический элемент I группы периодической системы Менделеева, атомный номер 37, атомная масса 85,4678; относится к щелочным металлам. В природе встречается в виде смеси двух стабильных изотопов: ^{85}Rb (72,15%) и ^{87}Rb (27,85%), последний радиоактивен и, испуская β -частицу, превращается в стабильный изотоп ^{87}Sr . Известно также 19 искусственных изотопов рубидия. Рубидий — мягкий серебристо-белый металл; кристаллическая решётка кубическая, объёмноцентрированная: $a = 0,57$ нм. Степень окисления +1. Мгновенно воспламеняется на воздухе, с кислородом рубидий соединяется бурно, давая пероксид рубидия (Rb_2O_2) и надпероксид рубидия (RbO_2). С водой рубидий реагирует со взрывом, при этом выделяется водород и образуется раствор гидроксида рубидия (RbOH), который по своим свойствам похож на гидроксиды щелочных металлов. Рубидий реагирует со всеми неорганическими кислотами. Почти все соединения рубидия хорошо растворяются в воде [4].



Природные карбонаты — класс минералов, солей угольной кислоты H_2CO_3 .

В природе известно свыше 120 карбонатов в природе. Выделяют: бикарбонаты — кислые соли, гидрокарбонаты — основные соли, безводные и водные нормальные карбонаты природные, сложные карбонаты, содержащие дополнительные анионы F^- , Cl^- , $[\text{SO}_4]^{2-}$ или $[\text{PO}_4]^{3-}$. В карбонатах природных ведущие катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Fe^{2+} , реже встречаются карбонаты Ba, Sr, Mn, Pb, Zn, Cu. Катионы Na^+ , K^+ , а также $(\text{NH}_4)^+$ чаще образуют бикарбонаты или двойные соли. Структуры карбонатов в основном островные с плоскими изолированными треугольными радикалами $[\text{CO}_3]^{2-}$, где катион углерода симметрично окружён 3 ионами кислорода. Наиболее распространённые карбонаты кристаллизуются в структуре кальцита (магнезит, родохрозит, сидерит, доломит, смитсонит) или арагонита (стронцианит, витерит, церуссит).

Карбонаты в природе встречаются в виде хорошо огранённых кристаллов значительных размеров; более характерны плотные, зернистые массы, слагающие мощные мономинеральные толщи; реже встречаются радиально-лучистые, игольчатые, натёчные, почковидные агрегаты. Большая часть карбонатов белые или бесцветные; окрашенными являются карбонаты природные, содержащие хромофорные ионы типа Fe^{3+} , Mn^{3+} , Cu^{3+} , TR^{3+} , а также загрязнённые тонкодисперсными механическими примесями (гематит, битум и т.д.). Для карбонатов характерно высокое отрицательное двупреломление, обусловленное плоской формой треугольных радикалов $(\text{CO}_3)^{2-}$. Карбонаты — характерные жильные минералы

гидротермальных средне- и низкотемпературных месторождений (свинцовоцинковых, блёклорудных, арсенидных и др.). Известны жильные тела с редкоземельными фторокарбонатами (бастнезит, синхизит) в ассоциации с баритом, флюоритом, гематитом гидротермального происхождения [4].

II. Экспериментальная часть

1. Краткие сведения о методе гидротермального синтеза

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 [7].

В данной работе были проведены эксперименты по получению кристаллов боросиликатов свинца, висмута, ниобия и тантала в сложных боросиликатных системах. В этих экспериментах были созданы условия, аналогичные природным.

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

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:

$f = V_p / (V_a - V_m)$, 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) [7].

В нашей работе опыты проводились в системах $PbO (Bi_2O_3) - B_2O_3 - SiO_2 - MCO_3 - MZ - H_2O$, где: $M - Li^+, Na^+, K^+, Rb^+$, а $Z - F^-, Cl^-, I^-, IO_3^-$ при соотношении компонентов $PbO (Bi_2O_3) : B_2O_3 : SiO_2 = 1:1:1$. Подобранные согласно выбранным соотношениям компоненты взвешивались, после чего тщательно перемешивались и закладывались вместе с растворителем (водой) в автоклав. В качестве минерализаторов использовались галогениды и йодаты щелочных металлов вместе с карбонатами. Вещества брались в различных концентрациях для изучения зависимости появления фаз от состава системы. Температурный режим был выбран в диапазоне от 270 до 280 градусов Цельсия. Использовались два типа автоклавов объемом 30мл и объемом 4 мл. В результате заливался объем раствора, рассчитанный на получение давления в 70-90 атмосфер. После выдержки автоклавов в печи и их последующего охлаждения, их содержимое вынималось и тщательно промывалось горячей водой. Затем проводился первичный отбор полученных образцов под бинокляром для их дальнейшего описания и выделения фаз.

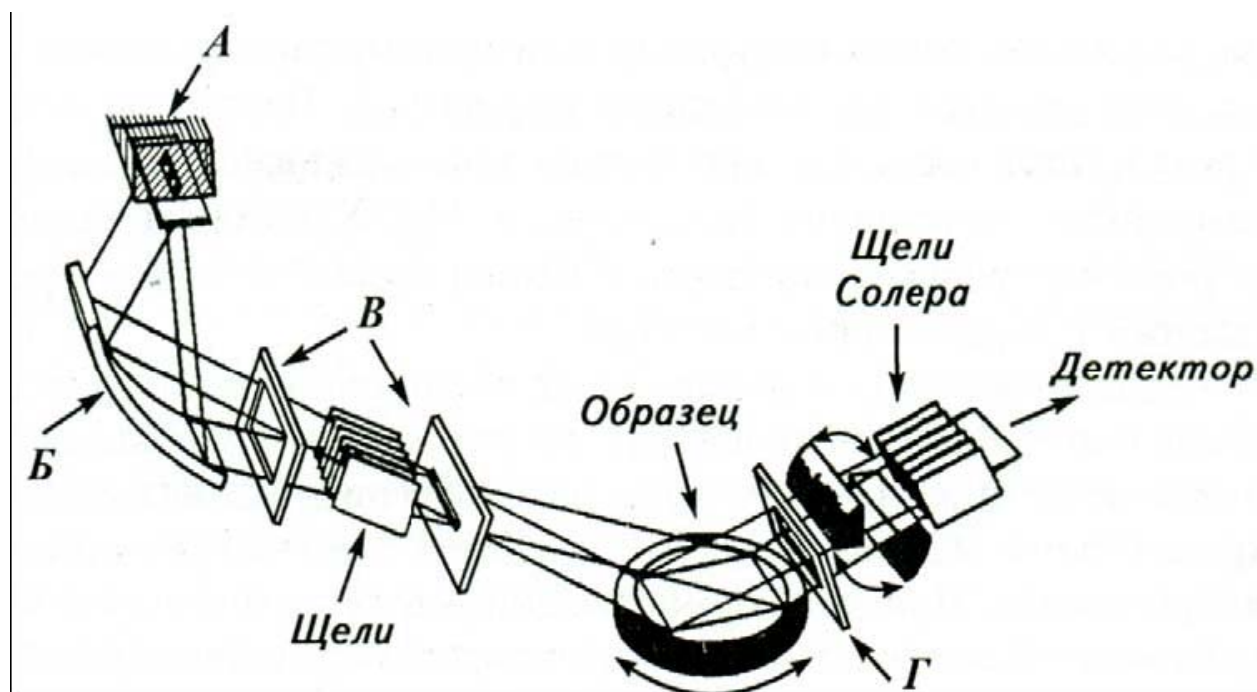
2. Методы исследования полученных образцов

2.1 Рентгенофазовый анализ.

Основным методом исследования полученных кристаллов был рентгендифракционный метод. По типу объектов, используемых в эксперименте, рентгенографические методы сбора дифракционных данных разделяют на порошковые и монокристалльные. Монокристалльные методы дают более полную структурную

характеристику, в то время как порошковые могут быть использованы при отсутствии в образце монокристаллов. Они позволяют идентифицировать фазу, уловить примеси, рассчитать параметры элементарной ячейки с высокой точностью. Соотношение изменений параметров элементарной ячейки с изменениями состава системы, температуры и давления, позволяет выделять фазовые переходы и определять их границы. Наиболее распространенными методами получения порошковых дифракционных картин служат [Пущар]: рентгеновская съемка в камере Дебая – Шеррера – Хала (дифракционная картина от тонкодисперсного поликристаллического образца регистрируется на фотопленке), рентгеновская съемка в камере Гинье, при которой используется монохроматор, и съемка на порошковых дифрактометрах. Съемка на дифрактометрах принципиально отличаются от первых двух методов фиксацией дифрагированных лучей не на фотопленке, а счетчиками, с которыми связано электронно-регистрирующее устройство. Полная или частичная дифрактограмма получается путем сканирования образца по углу θ между плоскостью образца и первичным пучком, при этом для регистрации интенсивности дифрагированного луча счетчик поворачивается на угол 2θ по отношению к первичному пучку. На рисунке ... показана схема порошкового рентгеновского дифрактометра.

Рис. .1. Оптическая схема порошкового рентгеновского дифрактометра:



A – рентгеновская трубка; Б – монохроматор; В – ограничивающие щели; Г – приемная щель

Современные дифрактометры позволяют получать рентгенограммы в интервале углов 2θ от 6 до $140-160^\circ$ при минимальном шаге от 0,050. Расчет межплоскостных расстояний и оценка интенсивностей рефлексов, отраженных от различных атомных плоскостей в образце производится на основе сканирования дифрагированных лучей при изменении угла θ . Средняя чувствительность данного метода к определению фазы в образце составляет несколько процентов [8].

Диагностика полученных образцов велась с помощью порошкового метода рентгенографического анализа, который, хотя и дает менее полную информацию, чем монокристалльный анализ, но позволяет определять фазы в порошке, не требуя наличия монокристаллов. Это является для нас важным условием, поскольку в наших поисковых работах не во всех опытах удастся получить монокристаллы.

Для последующего рентгенофазового анализа под бинокулярным микроскопом производился отбор полученных в результате синтеза образцов. На основании внешних и морфологических признаков были выделены образовавшиеся фазы (в некоторых опытах помимо шихты была выделена только одна фаза, а некоторых две или три) и отобраны кристаллы для дальнейшей диагностики. В работе был использован дифрактометр ДРОН-УМ1, использована рентгеновская трубка с Со-анодом, режим съемки отвечал 20 мА и 35 кВ. Был использован фильтр бета-излучения (Fe-фольга). Интервал углов 2θ составлял от 6 до 50° , что было достаточно для проведения фазовой диагностики. Образцы готовились из отобранных визуально разновидностей путем растирания в агатовой ступке с ацетоном. Полученная мелкодисперсная взвесь наносилась на покровное стекло в кювете, которое находилось на уровне обжимного кольца, на который съюстирован пучок. Это позволяло использовать малые количества образца. Съемка проводилась с использованием комплекса программ Gldif.exe. В начале съемки счетчик и образец устанавливались на начальный синхронизированный угол и задавался непрерывный режим съемки со скоростью 2° в минуту. После окончания съемки данные запоминались в формате .mid для возможности дальнейшей обработки и получения файла .lst, а также в формате .pcs для визуального сопоставления спектров. Обработка спектров проводилась с помощью программы Spectr.exe, и в результате получали величины углов отражений, межплоскостных расстояний и интенсивностей, которые и использовались при диагностике фаз. В приложении даны спектры выделенных фаз.

2.2 Фазовая диагностика на основе базы данных PDF

В процессе работы удалось получить спектры для большинства опытов. Для выполнения диагностики с использованием базы данных, содержащей неорганические соединения и минералы, 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 соединений, близкие по спектру на исследуемое. Их список вносился в таблицу .fom. Далее из него в первую очередь выбирались фазы с химическими 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.

2.3 Монокристаллическая рентгенография.

Современные структурные исследования, задачами которых является определение координат атомов в элементарной ячейке, базируется на индивидуальной регистрации дифракционных отражений от каждой системы атомных плоскостей. Для этой цели с конца XX века стали использовать автоматические четырехкружные монокристаллические дифрактометры с точечным детектором. Съемка кристалла в таких приборах разбивается на три этапа:

1. Определение ориентации осей элементарной ячейки по отношению к координатной системе дифрактометра;
2. Определение параметров элементарной ячейки;
3. Определение интегральных интенсивностей дифракционных рефлексов.

В дифрактометре используется монохроматическое излучение, получаемое путем отражения первичного пучка от кристалла-монохроматора. Интенсивности всех отражений в приборе, как, впрочем, и в порошковых дифрактометрах, измеряются счетчиком (детектором), поворотом которого осуществляется в экваториальной плоскости. Это означает, что каждая система атомных плоскостей последовательно должна выводиться в вертикальное положение, при котором нормаль к ней, первичный пучок и дифрагированный луч будут лежать в одной плоскости. Эта экваториальная плоскость иначе называется плоскостью дифракции. Последовательный вывод каждой системы плоскостей в отражающее

положение достигается поворотом кристалла вдоль трех взаимно перпендикулярных осей. Для этого служит так называемый гониостат. Важной деталью гониостата является так называемый χ - круг, на который навинчивается гониометрическая головка с исследуемым кристаллом [8].

Нами для ряда образцов были отобраны монокристаллы размером в доли мм, прозрачные, не сдвойникованные, не имеющие дефектов и наклеены клеем на стеклянные нити, укрепленные в держателе. Съемка проводилась на дифрактометре Xcalibur S с координатным детектором. Использовалось Mo -излучение и графитовый монохроматор. Прибор позволяет выявить координатные оси и сингонию исследуемых кристаллов путем обработки данных в программе CrysAlis, а также их качество, поскольку на экране видны дифракционные отражения. Съемка наборов данных для структурных расшифровок не проводилась. Таким образом, по полученным параметрам для ряда образцов были выявлены структурные аналогии, а для других образцов – их низкое качество вплоть до отсутствия дифракции.

Для некоторых образцов, для которых не диагностировались использованными методами, был выполнен анализ состава кристаллов рентгеноспектральным анализом в лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ на микрозондовом комплексе на базе растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV. Присутствие элементов указано в таблице 1 .

3. Характеристика полученных фаз

В результате проведенной работы было получено 24 фазы. В ходе диагностики выявлены синтетические аналоги известных минералов (таблица 1):

В опытах 7016, 7021, 7017 – куприт Cu_2O , представляющий собой сростки блестящих кристаллов малинового цвета, а также монокристаллы с кубической огранкой;

В опытах 7016, 7017 – грайсит LiF в виде прозрачных бесцветных кристаллов кубического габитуса;

В опыте 7117 – церрусит PbCO_3 , синтетический аналог одного из основных природных минералов свинца, его кристаллы имеют облик гексагональных бипирамид серого цвета;

В опытах 7071, 7076 – йодолауритонит $\text{Pb}(\text{OH})\text{I}$ – удлиненные призматические кристаллы и их сростки;

В опыте 7176 – Pb-апатит $\text{KPb}_4(\text{PO}_4)_3$, кристаллы которого представляют собой тонкие, уплощенные чешуйки, гексагонального габитуса с перламутровым блеском;

В опытах 7182b, 7178 – сантит $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в виде крупных прозрачных изометричных кристаллов (рис. 4);

В опытах 7090, 7074 – Pb-хильгардит $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9(\text{OH})$ в виде бесцветных кристаллов призматического и пирамидального габитуса крупного и мелкого размера, и их сростков;

В опытах 6096, 7023 – эвлитин $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$, редкий минерал, представляющий собой бесцветные прозрачные мелкие кристаллы, а также рыжевато-желтые прозрачные, блестящие и темные изометричные крупные кристаллы призматического габитуса;

В опытах 7129, 7178 – алаомозит PbSiO_3 в виде плоских прозрачных сростков кристаллов, а также отдельных мелких прозрачных удлинённых кристаллов.

Помимо перечисленных синтетических аналогов минералов, в опыте 7023 выявлена кальцитовая фаза, а в опыте 5908 – PbHPO_4 – аналог арсената шультенита (рис. 6). Также получены две простые фазы – один из политипов CuI (7021), и $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{I}_2$ (7115).

В опыте 7016 получено две фазы – KNbO_3 и Hf .

Нами получена и диагностирована новая фаза $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ – нецентросимметричная. Визуально кристаллы новой фазы неразличимы с кристаллами уже известного центросимметричного соединения $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$, также полученного нами, – бесцветные, тонкие, чешуйчатые, бывают в виде сростков.

В ряде опытов получены уже известные соединения, обладающие ценными свойствами. Впервые в наших условиях получен триборат висмута BiB_3O_6 (опыт 6015) – синтетическое соединение с самым высоким сигналом ГВГ среди боратов. В нашем опыте тонкие плоские чешуйчатые кристаллы трибората нарастают на подложку из кристаллов $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$. Также получен литиевый триборат LiB_3O_5 (7071, 7076), тетраборат свинца PbB_4O_7 (7182b, 7129) (рис. 3), додекаборат свинца $\text{Pb}_6\text{B}_{12}\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7024, 7069, 7070, 7117).

В условиях наших опытов, мы смогли получить два известных боросиликата : боролейцит $\text{K}(\text{BSi}_2)\text{O}_6$ (7021) – бесцветные, мутные кубические кристаллы (рис. 2), и лисицинит KBSi_2O_6 (7129, 6000) – тонкие игольчатые кристаллы и их ростки в виде сферолитов (рис. 5).

ТАБЛИЦА 1. Результаты диагностики и характеристики полученных фаз.

фаза	соединение	№ опыта	диагностика	Описание кристаллов
1	Куприт Cu_2O $Pn3m$ $a=4,267$	7016	Параметры	Кристаллы красного цвета, блестящие, видна огранка (кубич.)
		7021	d/n	Кристаллы красного цвета, блестящие, видна огранка (кубич.)
		7017	визуально	Кристаллы красного цвета, блестящие, видна огранка (кубич.)
2	Грайсит LiF $Fm3m$ $a=4,027$	7016	Визуально по характерному кубическому облику	Прозрачные, бесцветные кристаллы, кубической формы
		7017	Визуально	Прозрачные, бесцветные кристаллы, кубической формы
3	CuI $P3m$ $a=4,30$ $c=7,18$	7021	d/n состав Cu,I параметры	Плоские кристаллы, бесцветные, гексагональной формы
4	Церрусит PbCO_3 $Pm\bar{c}n$ $a=5.179$ $b=8.492$ $c=6,141$	7177	d/n параметры	Серые кристаллы, полупрозрачные, в форме гексагональных бипирамид
5	$\text{NaPb}_2\text{CO}_3(\text{OH})$ $P31c$ $a=5,268$ $c=13,48$	7177	d/n параметры	Прозрачные, блестящие, изометричные кристаллы с огранкой
6	Кальцитовая фаза $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \text{BiCO}_3?$	7023	параметры	Бесцветные, прозрачные кристаллы изометричной формы
7	$\text{Pb}_3\text{O}_2\text{I}_2$ $Pnma$ $a=17,8$ $b=5,95$ $c=7,49$	7115	d/n состав Pb,I	Бесцветные, полупрозрачные кристаллы чешуйчатой формы с перламутровым блеском

8	Йодолауритонит $Pb(OH)I$ <i>Pnma</i> $a=4,20$ $b=7,80$ $c=10,46$	7071	d/n параметры	Бесцветные, полупрозрачные удлиненные кристаллы, есть сростки
		7076	d/n	Бесцветные, полупрозрачные удлиненные кристаллы, есть сростки
9	$KNbO_3$, HI	7016	d/n	Бесцветные, прозрачные, плоские кристаллы гексагональной формы
10	Апатит $KPb_4(PO_4)_3$	7176	d/n	Бесцветные, тонкие, уплощенные кристаллы гексагонального габитуса с перламутровым блеском
11	$PbHPO_4$ аналог арсената шультенита <i>P12₁/c1</i> $a=4,67$ $b=6,65$ $c=5,78$ $\beta=97.0$	5908	d/n параметры	Прозрачные, блестящие кристаллы, тонкие, изометричные, есть сростки
12	$Pb(IO_3)_2$ <i>Pbcn</i> $a=16.704$ $b=5.578$ $c=6.083$	7073	d/n параметры	Бесцветные прозрачные кристаллы, тонкие, чешуйчатой формы, есть сростки
		7074	d/n	Бесцветные прозрачные кристаллы, тонкие, чешуйчатой формы, есть сростки
		6015	d/n параметры состав Pb,I,O	Бесцветные прозрачные кристаллы, тонкие, чешуйчатой формы, есть сростки

13	Pb(IO ₃) ₂ Новая фаза <i>C1</i> <i>a</i> =11,96 <i>b</i> =7,37 <i>c</i> =13,20 <i>α</i> =89.16 <i>β</i> =94.94 <i>γ</i> =91.05	7073	d/n параметры	Визуально неразличимы с центросимметричной фазой Бесцветные прозрачные кристаллы, тонкие, чешуйчатой формы, есть сростки
		7074	d/n параметры	Визуально неразличимы с центросимметричной фазой Бесцветные прозрачные кристаллы, тонкие, чешуйчатой формы, есть сростки
		6015	d/n параметры	Визуально неразличимы с центросимметричной фазой Бесцветные прозрачные кристаллы, тонкие, чешуйчатой формы, есть сростки
14	BiB ₃ O ₆ <i>C121</i> <i>a</i> =7,116 <i>b</i> =4,993 <i>c</i> =6,508 <i>β</i> =105.60	6015	d/n состав Bi ₂ O	Бесцветные, тонкие, плоские кристаллы чешуйчатой формы
15	Сантит KB ₅ O ₈ ·4H ₂ O <i>C12/c1</i> <i>a</i> =11,062 <i>b</i> =11,175 <i>c</i> =9,041 <i>β</i> =94.3	7182b	d/n	Бесцветные, прозрачные кристаллы изометричной формы
		7178	d/n	Бесцветные, прозрачные кристаллы изометричной формы
16	LiB ₃ O ₅ <i>Pna2₁</i> <i>a</i> =5,02 <i>b</i> =8,62 <i>c</i> =7,39	7071	параметры	Бесцветные, прозрачные, тонкие кристаллы с перламутровым блеском
		7076	параметры	Бесцветные, прозрачные, тонкие кристаллы с перламутровым блеском
17	Pb ₂ B ₅ O ₉ (OH) хильгардит <i>Pnn2</i> <i>a</i> =11,433 <i>b</i> =11,475 <i>c</i> =6,546	7090	d/n	Бесцветные кристаллы, полупрозрачные в форме призм и пирамид
		7074	параметры	Бесцветные кристаллы, полупрозрачные в форме призм и пирамид

18	PbB ₄ O ₇ <i>P2₁nm</i> <i>a</i> =4,251 <i>b</i> =4,463 <i>c</i> =10,860	7182b	d/n	Бесцветные, прозрачные кристаллы изометричной формы
		7129	d/n	Бесцветные, прозрачные кристаллы изометричной формы
19	Pb ₆ [B ₁₂ O ₂₄].H ₂ O=5705 <i>R3m</i> <i>a</i> =11,41 <i>c</i> =17,16	7024	параметры	Прозрачные, бесцветные, плоские кристаллы призматической формы, есть сростки
		7069	d/n	Прозрачные, бесцветные, плоские кристаллы призматической формы, есть сростки
		7070	d/n	Прозрачные, бесцветные, плоские кристаллы призматической формы, есть сростки
		7117	d/n	Прозрачные, бесцветные, плоские кристаллы призматической формы, есть сростки
20	Боролейцит KBSi ₂ O ₆ <i>I-43d</i> <i>a</i> =12.62	7021	d/n состав K,Si,O параметры	Бесцветные, полупрозрачные кристаллы, кубической формы
21	Лисицит KBSi ₂ O ₆ <i>P2₁2₁2₁</i> <i>a</i> =4,713 <i>b</i> =9,969 <i>c</i> =10,443	7129	d/n параметры	Бесцветные, прозрачные, тонкие, игольчатые кристаллы, есть сростки в форме сферолитов
		6000	d/n параметры	Бесцветные, прозрачные, тонкие, игольчатые кристаллы, есть сростки в форме сферолитов
22	Эвлитин Bi ₄ (SiO ₄) ₃ <i>I43d</i> <i>a</i> =10,272	6096	d/n, параметры	Бесцветные блестящие кристаллы, прозрачные, призматической формы
		7023	параметры	Бесцветные блестящие кристаллы, прозрачные, призматической формы
23	Аламоцит PbSiO ₃ <i>P12₁/n1</i>	7129	параметры	Бесцветные, прозрачные, плоские, удлиненные кристаллы

	$a=11,23$ $b=7,08$ $c=12,26$ $\beta=113.25$	7178	d/n параметры	Бесцветные, прозрачные, плоские, удлинённые кристаллы
24	$\text{CaPb}_8(\text{Si}_2\text{O}_7)_3$	7113	d/n	Бежевые полупрозрачные блестящие кристаллы изометричной формы

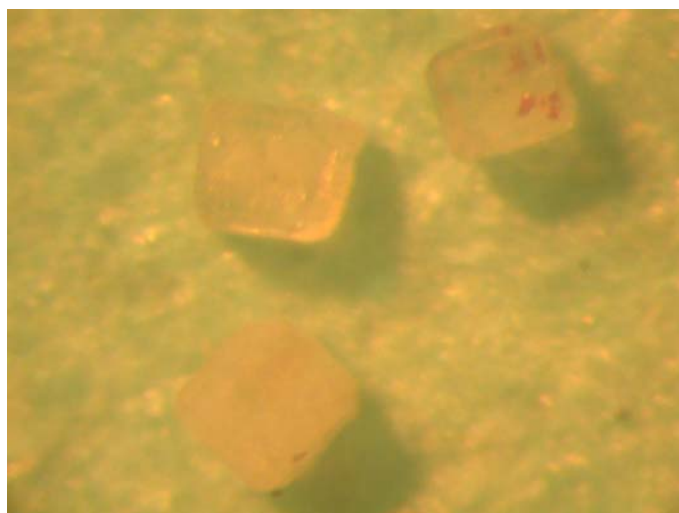


Рис. 2. Кристаллы боролейцита

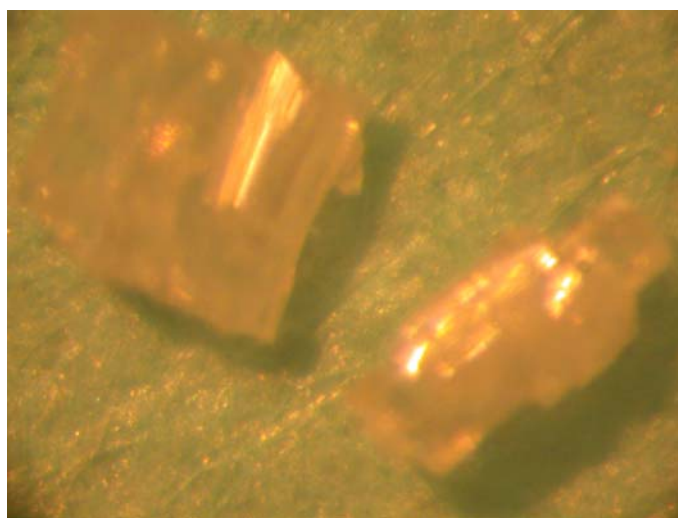


Рис. 3. Кристаллы PbV_4O_7

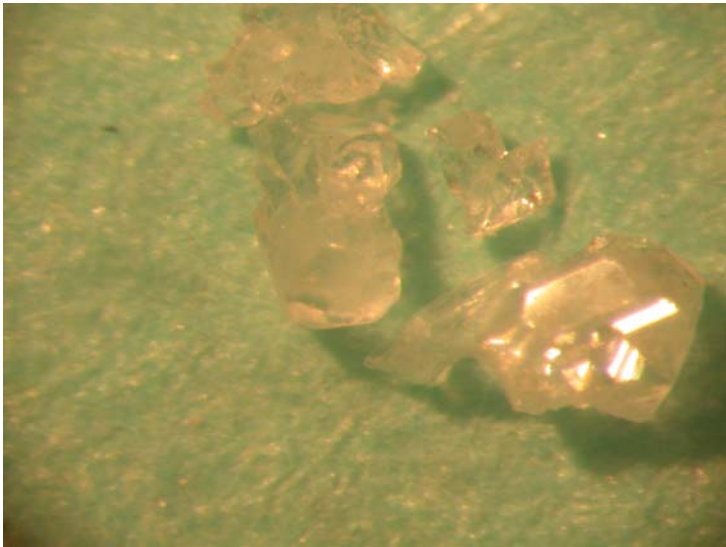


Рис. 4. Кристаллы сантита

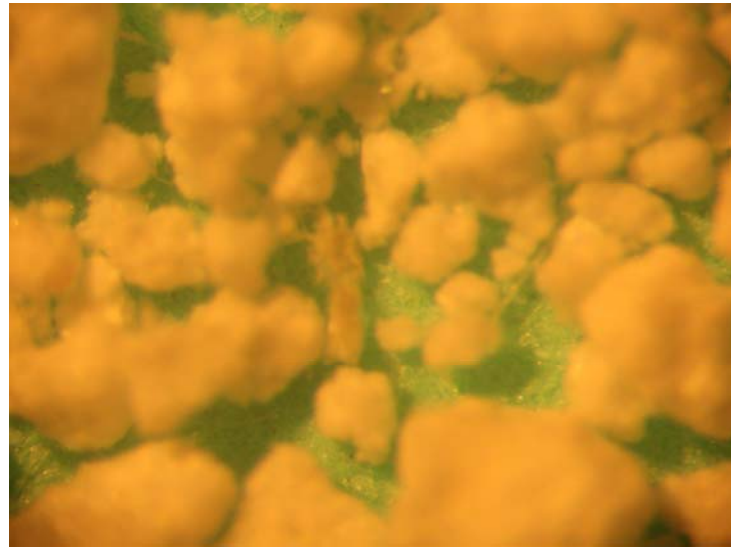


Рис. 5. Сrostки кристаллов лисицинита

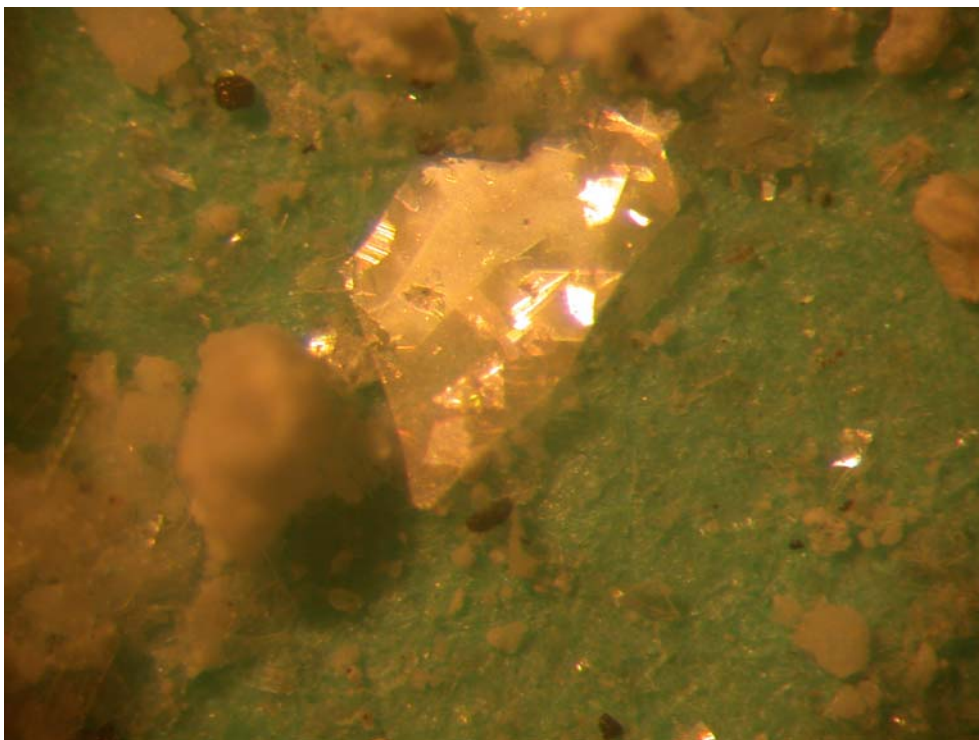


Рис.6. Кристаллы RbHPO_4

Рассмотрим детально строение некоторых полученных боратов свинца и висмута, обладающих высокими нелинейно-оптическими характеристиками. Для трибората висмута анионный радикал – слой из В-тетраэдров и В-треугольников (рис.1).

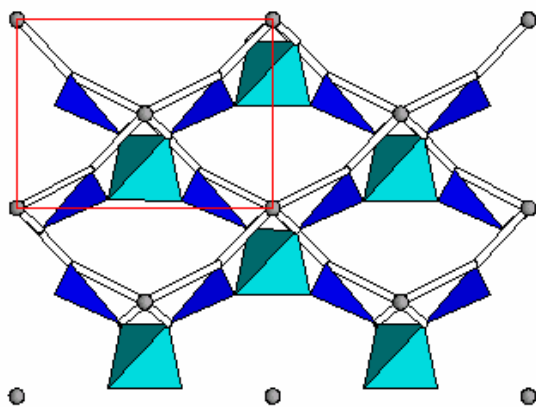


Рис.7. Проекция ab структуры BiB_3O_6

Атомы висмута связаны более короткими связями с 4-мя атомами O, они показаны на рис.1 трубками. Имеется обширное пространство выше атома Bi по оси b , в котором располагаются неподеленные пары атома Bi, с которыми и связывают высокие нелинейно-оптические свойства. В то же время, свойства связываются и с треугольниками бора.

Кристаллы литиевого трибората LiB_3O_5 (LBO) давно известны как одни из наиболее перспективных на нелинейно-оптические свойства. Его структура представляет собой каркас из В-тетраэдров и В-треугольников.

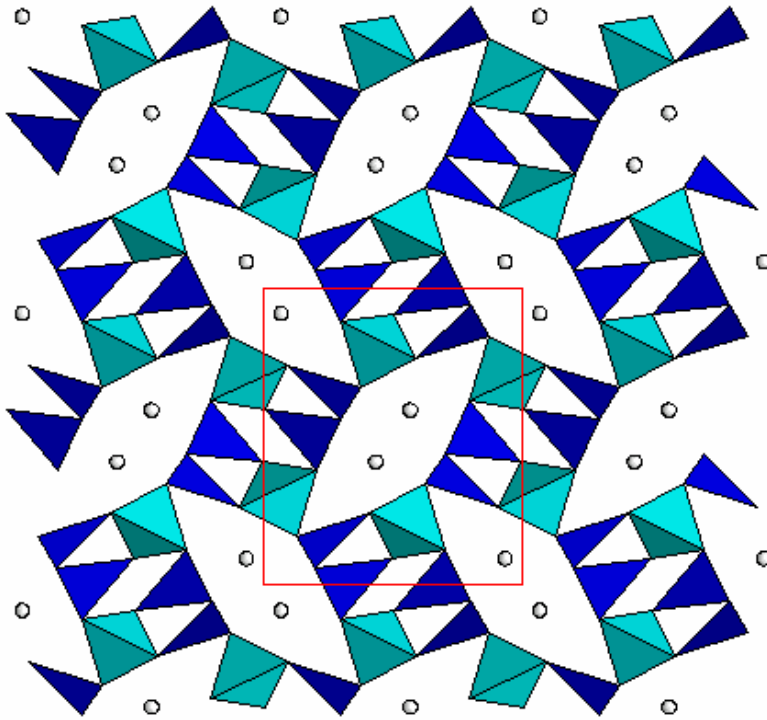


Рис.8. Проекция ab структуры LiB_3O_5

Нелинейно-оптические свойства в кристаллах LBO связывают с полярной ориентацией В-треугольников при рассмотрении их расположение по оси c [5]. Это объединяет оба рассмотренных бората, поскольку в борате висмута имеет места такая же полярная ориентация.

Кристаллы $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9(\text{OH})$ -одной из модификаций природного хильгардита – обладают также высокими нелинейно-оптическими характеристиками и также были получены повторно в условиях гидротермального синтеза.

Кристаллы PbB_4O_7 также были получены ранее. Данный борат обладает каркасом, составленным из В-тетраэдров. В его полостях находятся атомы Pb, как и ранее Li в каркасе бората и Bi в полостях слоя.

Как и все описанные здесь фазы, они кристаллизуются в полярных пространственных группах симметрии, что предопределяет проявление свойств [5].

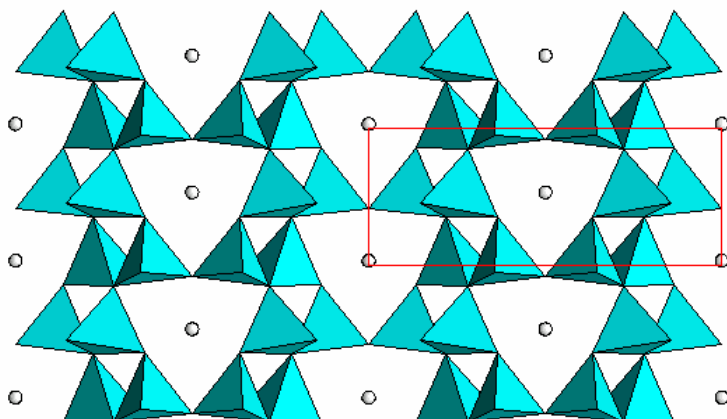


Рис.9. Проекция ac структуры PbV_4O_7

4. Обсуждение результатов

Серия экспериментов по синтезу кристаллов в сложных многокомпонентных боросиликатных системах с использованием в качестве минерализаторов карбонатов и галогенидов щелочных металлов, позволила проследить влияние щелочного катиона и галоген-аниона на процесс кристаллизации.

В Pb-системе анализ результатов синтеза показал, что тип галоген-аниона (Cl^- , I^- , IO_3^-) в отличие от щелочного катиона (Li^+ , K^+ , Rb^+) влияет на образование боратов и силикатов. Так, в присутствии в растворе в качестве минерализаторов I^- или IO_3^- кристаллизуются бораты. И лишь при замене ионов йода на хлор происходит синтез силикатов и боросиликатов.

В V-системе при использовании в качестве минерализаторов I^- и IO_3^- наблюдается формирование как боратов, так и силикатов и боросиликатов. А в системах с Nb и Ta в хлоридно-карбонатных растворах кристаллизуются бораты и боросиликаты. Следует отметить что в данных системах синтезированы как водные, так и безводные бораты. Эксперименты проводили в растворах минерализаторов разной концентрации. Повышение концентрации минерализаторов до 20 вес. % способствует вхождению щелочного катиона и галоген-ионов, или образованию собственных соединений, таких как боросиликаты калия, йодаты свинца, бораты лития и т. д. Результаты кристаллизации соединений в зависимости от типа и концентрации минерализаторов приведены в таблице 2.

ТАБЛИЦА 2. Результаты синтеза в гидротермальных условиях

№	опыт	катион	минерализатор	концентрация минерализаторов в вес. %	соединение	описание кристаллов
1	7073	Pb^{2+}	Li^+ ; IO_3^-	20	$\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ новая фаза	Бесцветные прозрачные кристаллы, тонкие, чешуйчатой формы, есть сростки
2	5379	Pb^{2+}	Li^+ ; IO_3^- ; Cl^-	20	$\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$	Бесцветные прозрачные кристаллы, тонкие, чешуйчатой формы, есть сростки
3	7079	Pb^{2+}	Li^+ ; IO_3^- ; CO_3^{2-}	10	Pb -додекаборат $\text{Pb}_6[\text{B}_{12}\text{O}_{24}]\cdot\text{H}_2\text{O}$	Прозрачные, бесцветные, плоские кристаллы призматической формы, есть сростки
4	7024	Pb^{2+}	Li^+ ; I^- ; CO_3^{2-}	20	$\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$	Бесцветные прозрачные кристаллы, тонкие, чешуйчатой формы, есть сростки
					Pb -додекаборат $\text{Pb}_6[\text{B}_{12}\text{O}_{24}]\cdot\text{H}_2\text{O}$	Прозрачные, бесцветные, плоские кристаллы призматической формы, есть сростки
5	7074	Pb^{2+}	K^+ ; IO_3^-	20	$\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ новая фаза	Бесцветные прозрачные кристаллы, тонкие, чешуйчатой формы, есть сростки

6	7177	Pb ²⁺	K ⁺ ; Cl ⁻ ; CO ₃ ²⁻	20	церрусит PbCO ₃	Серые кристаллы, полупрозрачные, в форме гексагональных бипирамид
					NaPb ₂ CO ₃ (OH)	Прозрачные, блестящие, изометричные кристаллы с огранкой
7	7129	Pb ²⁺	K ⁺ ; Cl ⁻ ; CO ₃ ²⁻	10	Лисицинит KBSi ₂ O ₆	Бесцветные, прозрачные, тонкие, игольчатые кристаллы, есть сростки в форме сферолитов
					PbB ₄ O ₇	Бесцветные, прозрачные кристаллы изометричной формы
					Аламоцит PbSiO ₃	Бесцветные, прозрачные, плоские, удлиненные кристаллы
8	7178	Pb ²⁺	K ⁺ ; Cl ⁻ ; CO ₃ ²⁻	15	Аламоцит PbSiO ₃	Бесцветные, прозрачные, плоские, удлиненные кристаллы
					Сантит KB ₅ O ₈ ·4H ₂ O	Бесцветные, прозрачные кристаллы изометричной формы
9	7176	Pb ²⁺	K ⁺ ; Cl ⁻ ; CO ₃ ²⁻ PO ₄ ³⁻	20	Апатит KPb ₄ (PO ₄) ₃	Бесцветные, тонкие, уплощенные кристаллы гексагонального габитуса с перламутровым блеском
10	7070	Pb ²⁺	K ⁺ ; IO ₃ ⁻ ; CO ₃ ²⁻	10	Pb-додекаборат Pb ₆ (B ₁₂ O ₂₄)·H ₂ O	Прозрачные, бесцветные,

						плоские кристаллы призматической формы, есть сростки
11	7117	Pb ²⁺	K ⁺ ; IO ₃ ⁻ ; CO ₃ ²⁻	20	Pb-додекаборат Pb ₆ (B ₁₂ O ₂₄).H ₂ O	Прозрачные, бесцветные, плоские кристаллы призматической формы, есть сростки
12	6015	Pb ²⁺ Bi ²⁺	K ⁺ ; IO ₃ ⁻ ; CO ₃ ²⁻		BiB ₃ O ₆	Бесцветные, тонкие, плоские кристаллы чешуйчатой формы
13	7071	Pb ²⁺	K ⁺ ; Li ⁺ ; Γ; CO ₃ ²⁻	20	LiB ₃ O ₅	Бесцветные, прозрачные, тонкие кристаллы с перламутровым блеском
					Йодолауритонит Pb(OH)I	Бесцветные, полупрозрачные удлиненные кристаллы, есть сростки
14	7113	Pb ²⁺	K ⁺ ; Li ⁺ ; Γ; CO ₃ ²⁻	10	CaPb ₈ (Si ₂ O ₇) ₃	Бежевые, полупрозрачные, блестящие кристаллы изометричной формы
15	7076	Pb ²⁺	Li ⁺ ; Rb ⁺ ; Γ	20	LiB ₃ O ₅	Бесцветные, прозрачные, тонкие кристаллы с перламутровым блеском
					Йодолауритонит Pb(OH)I	Бесцветные, полупрозрачные удлиненные кристаллы, есть сростки
16	7090	Pb ²⁺	Rb ⁺ ; K ⁺ ; IO ₃ ⁻ ; CO ₃ ²⁻	10	Pb-хильгардит PbB ₅ O ₉ (OH)	Бесцветные кристаллы,

						полупрозрачные в форме призм и пирамид
17	5908	Pb^{2+}	PO_4^{3-}	20	$PbHPO_4$	Прозрачные, блестящие кристаллы, тонкие, изометричные, есть сростки
18	7023	Bi^{2+}	Li^+ ; CO_3^{2-} ; IO_3^-	20	эвлитин $Bi_4(SiO_4)_3$	Бесцветные блестящие кристаллы, прозрачные, призматической формы
					«Кальцитовая фаза» « $NaMg(CO_3)_2$, $BiCO_3$ »	Бесцветные, прозрачные кристаллы изометричной формы
19	6096	Bi^{2+}	K^+ ; IO_3^- ; Cl^-	10	эвлитин $Bi_4(SiO_4)_3$	Бесцветные блестящие кристаллы, прозрачные, призматической формы
20	6000	Bi^{2+}	K^+ ; IO_3^- ; CO_3^{2-}	20	Лисицинит $KBSi_2O_6$	Бесцветные, прозрачные, тонкие, игольчатые кристаллы, есть сростки в форме сферолитов
21	7115	Bi^{2+} Pb^{2+}	Rb^+ ; K^+ ; CO_3^{2-} ; IO_3^-	10	$Pb_3O_2I_2$	Бесцветные, полупрозрачные кристаллы чешуйчатой формы с перламутровым блеском
22	7016	Nb^{2+}	K^+ ; Li^+ ; CO_3^{2-} ; Γ	20	$KNbO_3$, HI	Бесцветные, прозрачные, плоские кристаллы гексагональной формы

23	7182 b	Nb ²⁺ Pb ²⁺	K ⁺ ; Cl ⁻ ; CO ₃ ²⁻ ; F ⁻	20	Сантит KB ₅ O ₈ .4H ₂ O	Бесцветные, прозрачные кристаллы изометричной формы
					PbB ₄ O ₇	Бесцветные, прозрачные кристаллы изометричной формы
24	7021	Ta ²⁺	K ⁺ ; Rb ⁺ ; CO ₃ ²⁻	20	Боролейцит KBSi ₂ O ₆	Бесцветные, полупрозрачные кристаллы, кубической формы

Выводы

1. Проанализированы сведения о химии и геохимии силикатов, боратов и боросиликатов в природе, а также о химии и геохимии элементов, использованных в наших опытах, на основании которых задавались параметры синтеза и минерализаторы.

2. Освоен метод гидротермального синтеза кристаллов в сложных многокомпонентных боросиликатных системах, а также методы диагностики полученных образцов – рентгенофазовый анализ, фазовая диагностика на основе базы данных PDF, монокристаллическая рентгенография.

3. Выполнены исследования фазообразования в боросиликатных гидротермальных системах со свинцом, висмутом, ниобием и танталом. Получено 24 фазы, из них 1 новая, 10 синтетических аналогов минералов, а также уже известные соединения с ценными свойствами.

4. Проанализированы условия образования фаз и установлена зависимость кристаллизации боратов, силикатов и боросиликатов от типов минерализаторов.

Список используемой литературы

1. Брэгг У.Л., Кларингбулл Г.Ф. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967, 360 с.
2. Годовиков А.А., Минералогия, М., «Недра», 1983
3. Горбов А.Ф. Геохимия бора. Л: Недра, 1976.
4. Иванов В.А. Экологическая геохимия элементов. М., 1994.
5. Иванов Н. А. Генерация второй ортической гармоники. ГОУ ВПО ИГУ, 2005
6. Костов И.: Минералогия, изд. «МИР», Москва 1971
7. Литвин Б.Н., Пополитов В.И.. Гидротермальный синтез неорганических соединений. Изд. “Наука”, М., 1984 г.
8. Пушаровский Д.Ю. «Рентгенография минералов», ЗАО Геоинформмарк, Москва 2000.
9. Г.Реми. Курс неорганической химии. Изд-во "Мир", (1974).
10. Чернов А.А., Гаваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н.. Современная кристаллография, т.3 “Образование кристаллов”. Изд. “Наука”, М., 1980 г.
11. Эйтель В. Физическая химия силикатов. М.: Изд. иностр. лит. 1962 г.
12. W.S. Fyfe. Hydrothermal synthesis and determination of equilibrium between minerals in the subliquids region. J. Geol. 1960. v. 68 №5p - 553-566
Novogrocki G., Penin N., Toubol M. Solis State Science, V.5. P.795. 2003.
13. J.Jto. Silicate and oxyapatite - Amer. Min. 53., 1968, vol. 53, N 5 – 6
14. Ingri N. Equilibrium studies of polyanions. – Acta chem. scand., 1962, 16, №2, p. 439 – 448
15. Christ C.L., Clark J.P. Phys. Chem. Miner. V.2. P.59. 1977.