

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

Геологический факультет

Кафедра кристаллографии и кристаллохимии

Курсовая работа:

**Гидротермальный синтез и диагностика соединений, полученных в  
силикат-германатной системе со свинцом и висмутом.**

**Выполнила:** студентка 314 группы  
Гаганина Анастасия Александровна

**Научные руководители:**

д.х.н., проф. Белоконева Е. Л.

д.г-м.н., в.н.с. Димитрова О. В.

**Заведующий кафедрой:**

д.х.н., член-корр. РАН Ерёмин Н.Н.

Москва, 2020

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Введение</b> .....	2
<b>Глава 1. Литературный обзор</b> .....	4
1.1 Сведения о природных и синтетических силикатах и германатах свинца и висмута.....	4
1.2 Краткие сведения о методе гидротермального синтеза.....	6
1.2.1 Общая характеристика.....	6
1.2.2 Оборудование .....	7
1.2.3 Минерализаторы.....	8
<b>Глава 2. Методы обработки результатов</b> .....	10
2.1 Отбор образцов для съёмки на монокристалльном дифрактометре ...	10
2.2 Рентгеноструктурный и микрорентгеноспектральный анализ .....	10
2.3 Поиск соединений в базах данных кристаллических структур .....	13
<b>Глава 3. Экспериментальная часть</b> .....	15
3.1 Гидротермальный синтез .....	15
3.2 Обсуждение экспериментов .....	17
<b>Заключение</b> .....	19
<b>Список литературы</b> .....	20

## **Введение**

Актуальность исследований. Интерес к изучению силикатных и германатных систем с висмутом и свинцом обусловлен прикладными свойствами полученных кристаллов и их применением как в оптической, так и в ядерной физике [3,7]. Кристаллы могут обладать сцинтилляционными, электрооптическими, пьезоэлектрическими свойствами, [1,2] используются в качестве активной лазерной среды, резонаторов для лазеров, устройств для записи голографических изображений, фотоакустических дефлекторов. [5,6]

Целью данной работы является изучение процессов фазообразования в силикат-германатной системе со свинцом и висмутом.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Изучить геохимическую специфику соединений силикат-германатной системы со свинцом и висмутом и закономерности их поведения в различных геологических процессах;
2. Освоить методы гидротермального роста и синтеза, познакомиться с методикой постановки экспериментов;
3. Научиться диагностировать полученные фазы методами рентген-дифракционного анализа и рентгеноспектрального микроанализа;
4. Ознакомиться с методами диагностики полученных результатов с помощью структурной базы ICSD-2011.

Фактическую основу работы составляют 12 экспериментов в гидротермальных системах с различными комбинациями и пропорциями соединений свинца и висмута, а также минерализаторов.

Структура работы. Работа состоит из введения, трех глав и заключения. Текст курсовой работы изложен на 22 страницах,

сопровождается 4 иллюстрациями и 1 таблицей. Список литературы содержит 21 наименование.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям Елене Леонидовне Белоконевой за помощь в определении полученных фаз и подготовке работы и Ольге Владимировне Димитровой за консультации при постановке гидротермальных экспериментов.

## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1. Сведения об известных природных и синтетических силикатах и германатах свинца и висмута

Свинец – тяжелый р-металл IV группы периодической таблицы Д.И.Менделеева. Известно 315 минералов свинца, из них халькогенидов более 130. Наиболее широко распространенными и главными рудными минералами свинца являются галенит ( $\text{PbS}$ ), церуссит ( $\text{PbCO}_3$ ) и англезит ( $\text{PbSO}_4$ ).<sup>[10]</sup>

Среди минералов свинца насчитывается около 30 силикатов, их генезис в основном связан с зонами окисления рудных месторождений, а источником кремния могут служить как известковые породы, содержащие силикатную компоненту, так и вмещающие сланцевые минералы.<sup>[12]</sup>

Германосодержащие минералы свинца в основном представлены сульфидными и сульфатными соединениями, например, флейшерит  $\text{Pb}_3\text{Ge}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , морозовецит  $(\text{Pb,Fe})_3\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ , но известны и германаты свинца, такие как бартелкеит и отжисумеит  $\text{PbGe}_4\text{O}_9$ . Все находки германатов свинца приурочены к месторождению «Tsumeb Mine», а их генезис связан с гидротермальным воздействием на первичные сульфидные минералы.<sup>[15]</sup>



Рис. 1. Кристалл флейшерита, Намибия, Цумеб<sup>[21]</sup>



Рис. 2. Кристалл бартелкеита, Намибия, Цумеб <sup>[21]</sup>

Гидротермальные исследования Pb-Si систем осуществлялся в среднетемпературных условиях в щелочных растворах <sup>[13]</sup>.

Интересной особенностью соединений, полученных в системе PbO-GeO является наличие у них ферро-, пиро- и пьезоэлектрических свойств. Среди наиболее интересных фаз можно отметить  $Pb_5Ge_3O_{11}$ , сегнетоэлектрик с температурой Кюри  $T_C = 177^\circ C$ . Тетрагерманат свинца  $PbGe_4O_9$  имеет значительный пироэлектрический эффект. При температуре 140К  $\alpha$ - $PbGe_4O_9$  подвергается искажению в результате фазового перехода, сопровождающегося изменением направления спонтанной поляризации <sup>[13]</sup>.

Pb и Bi характеризуются самым большим сходством среди металлов. Как и в случае свинца, висмут в природе, в основном, представлен в виде халькогенидов (105 из 140 минералов). Ход кристаллизации соединений висмута сложный, т.к. в процессе охлаждения магмы он долго сохраняется в растворе и выпадает при дифференциации кислых гранитных магм. Некоторая часть его накапливается в пегматитах, где фиксируется с рудами вольфрама, отчасти олова. Однако основная часть висмута связывается с сульфидными рудами вместе с Au, Fe, Ag, Pb. <sup>[15]</sup>

Среди минералов висмута известно три силиката: бисмутоферрит ( $\text{Fe}_2\text{Bi}(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})$ ), силленит ( $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ) и эвлитин ( $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ ). Германий-содержащих минералов висмута на данный момент не обнаружено.

Синтетические германатные соединения, полученные при сравнительно невысоких термодинамических параметрах, служат прекрасными аналогами силикатных фаз, образующихся на больших глубинах. В синтетических германатах продемонстрирован целый ряд анионных и смешанных германийкислородных мотивов. Некоторые из них встречаются и в силикатной кристаллохимии, а некоторые существуют только для германатов.<sup>[12]</sup> При низких давлениях германаты лучше растворимы в сравнении с кремниевыми соединениями.<sup>[14]</sup>

## **1.2. Краткие сведения о методе гидротермального синтеза**

### ***1.2.1. Общая характеристика***

Суть природных гидротермальных процессов заключается в кристаллизации минералов из горячих водных растворов (100-300°C) при высоких давлениях (более 1 атм.). Природные процессы достаточно сложны для изучения, поскольку на их ход влияет огромное количество факторов: физико-химические условия, растворимость компонентов, распространённость в природе отдельных элементов, наличие минерализаторов и т.д. Гидротермальный синтез в лаборатории позволяет моделировать природные процессы с заранее заданными условиями и учитывать влияние отдельных факторов. Кроме того, использование в искусственных системах элементов, мало распространённых в природе, в сочетании с различными минерализаторами позволяет получать новые соединения.

Гидротермальный метод получения кристаллов заключается 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.

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. В рамках настоящей работы для получения кристаллов использовался метод спонтанной кристаллизации. <sup>[13]</sup>

### ***1.2.2 Оборудование***

Основным оборудованием для гидротермального синтеза являются автоклавы – устройства, представляющие собой толстостенные стальные цилиндры, закручивающиеся внешней упорной гайкой с обтюратором. Между гайкой и цилиндром находятся медные упорные кольца. При повышении в автоклаве внутреннего давления обтюратор сдавливает кольца, создаётся уплотнение. Такая конструкция позволяет длительное время поддерживать высокое давление.



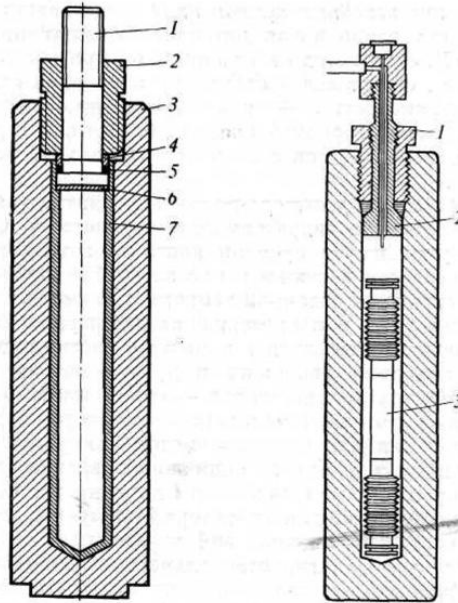


Рисунок 3. Устройство автоклава со сменной футеровкой.

1 – обтюратор; 2 – гайка нажимная; 3 – гайка упорная; 4, 5 – упорные кольца; 6 – медная прокладка; 7 – пробка; 8 – футеровка; 9 – корпус автоклава; 10 - подставка; 11 – крышка вкладыша; 12 – винт. <sup>[13]</sup>

Для работы в агрессивных средах для защиты стенок автоклава используются футеровки – вкладыши из фторопласта при температурах ниже 300°C, из меди (для щелочных сред) или титана (для кислотных сред) при температурах выше 300°C.

В автоклавы закладывается шихта, затем они помещаются в печь. Устройство печи включает в себя огнеупорную трубу, на которую намотан нихромовый нагреватель, и хромель-алюмелевую термопару для регулирования температуры. Между трубой и корпусом печи помещён теплоизолятор. Температура и время эксперимента задаются на терморегуляторе РИФ-101. <sup>[13]</sup>

### **1.2.3. Минерализаторы**

К минерализаторам относятся вещества, используемые для перевода компонентов шихты в растворённое состояние. Так как растворимость многих веществ зависит от значений рН и окислительно-

восстановительных потенциалов, минерализаторами зачастую могут являться кислоты, щёлочи, галогениды. Щелочные катионы также могут способствовать комплексообразованию. Имеющиеся сведения о свойствах щелочных элементов объясняют существенное различие в поведении многих элементов в гидротермальных рудных растворах в зависимости от преобладания в них того или иного щелочного катиона. <sup>[20]</sup>

Величина рН природных вод является одним из важнейших факторов, регулирующих миграцию и осаждение природных соединений. Тесная взаимосвязь всех комплексов в многокомпонентных растворах электролитов служит основной причиной, обуславливающей гидротермальное минералообразование. <sup>[20]</sup>

## Глава 2. Методы обработки результатов

В целях диагностики кристаллов, полученных в ходе гидротермального синтеза, требовалось определить параметры их элементарных ячеек и химический состав, проверив затем, имеются ли подобные соединения в базах данных кристаллических структур.

### 2.1. Отбор образцов для съёмки на монокристалльном дифрактометре

Образцы кристаллов для определения параметров на монокристалльном дифрактометре должны быть хорошего качества, не иметь дефектов и трещин под бинокулярным микроскопом. Для минимизации количества дефектов образцы должны быть небольшого размера. В некоторых случаях практически все кристаллы исследуемой фазы были либо слишком крупными, либо представляли собой сростки. Тогда кристалл или сросток раскалывался при помощи лезвия, и нужный образец выбирался из осколков. После этого для образца подбирался держатель с капилляром нужного размера. Кристаллы закреплялись на кончике капилляра держателя при помощи клея БФ-2.

### 2.2 Рентгеноструктурный и микрорентгеноспектральный анализ

Рентгеновские методы исследования вещества считаются наиболее актуальными при проведении диагностики различных соединений. В основе этих методов лежит дифракция рентгеновского излучения на атомных плоскостях исследуемого вещества.

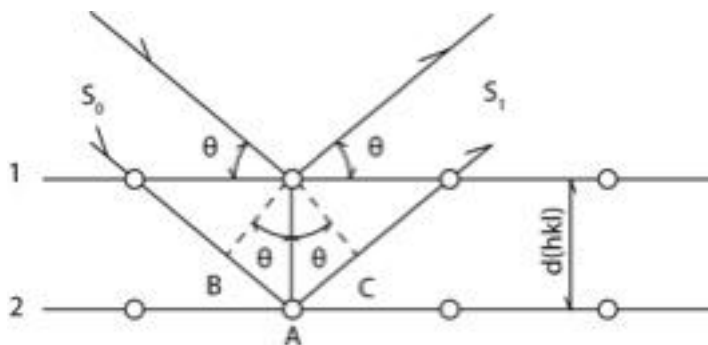


Рис. 4. Дифракция рентгеновских лучей на атомных плоскостях.

Пусть рентгеновский пучок падает на систему плоских атомных плоскостей с межплоскостным расстоянием  $d_{hkl}$  (рис.4). При контакте с атомной плоскостью пучок частично отражается, а также частично поглощается кристаллом с последующим отражением рентгеновских лучей от следующей атомной плоскости. Из-за «более позднего» отражения лучей возникает разность хода ( $BA+AC$ ), которая в свою очередь равна  $2d\sin\theta$ . Для наблюдения интерференции разность хода между ними должна равняться целому числу длин волн, т.е.:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Полученное соотношение называется уравнением Брэгга-Вульфа и составляет основу рентгеновских методов исследования вещества.<sup>[17]</sup> В данной работе для диагностики полученных соединений применялись методы монокристаллической дифрактометрии и электронного зондирования. Рассмотрим вкратце основы каждого из методов.

Для определения параметров элементарной ячейки в работе использовался метод монокристаллической дифрактометрии. Это один из методов рентгеноструктурного анализа, основывающийся на регистрации дифракционных отражений от каждой системы атомных плоскостей. Дифракция рентгеновского луча осуществляется в том случае, если положение атомной плоскости отвечает условию Брэгга-Вульфа. Дифрагированный луч регистрируется детектором. На основании положения и интенсивности рефлексов определяются межплоскостные расстояния, по которым рассчитываются параметры элементарной ячейки.

Для монокристаллической дифрактометрии предъявляется ряд требований к образцу. Кристалл должен быть хорошего качества, с минимальным количеством дефектов, без трещин, а также не должен быть сдвойникован.

Съёмка некачественного кристалла даёт широкие максимумы, в связи с чем определение их положения усложняется. Это приводит к снижению точности при определении межплоскостных расстояний и последующем расчёте параметров элементарной ячейки.

Тщательно отобранный образец помещается на металлический держатель со стеклянным капилляром и закрепляется клеем на кончике капилляра. Съёмка кристалла начинается с определения ориентации осей элементарной ячейки по отношению к координатной системе дифрактометра. Последовательный вывод каждой системы плоскостей в отражающее положение осуществляется поворотом кристалла вдоль трёх взаимоперпендикулярных осей на гониостате (рис. 5). В дифрактометрах, оснащённых точечным детектором, детектор также вращается: его поворот осуществляется в экваториальной плоскости – плоскости дифракции. Таким способом каждая система атомных плоскостей последовательно выводится в положение, при котором нормаль к ней, первичный пучок и дифрагированный луч лежат в одной плоскости. В настоящей работе использовался монокристалльный дифрактометр XCalibur S, оснащенный координатным детектором, позволяющим существенно ускорить съёмку.

Полученные на дифрактометре данные обрабатываются в специальных программах (например, для нашего дифрактометра «CrysAlis»), где производится автоматический расчёт параметров элементарной ячейки и устанавливается пространственная группа в случае получения полного набора данных для проведения расшифровки структуры.

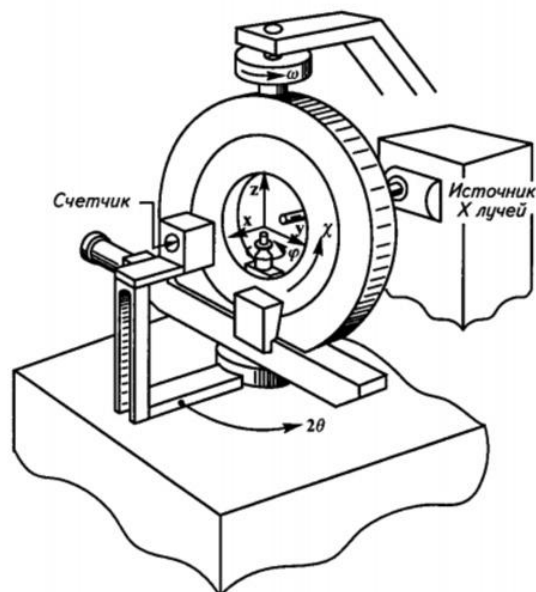


Рис. 5. Гониостат монокристалльного дифрактометра <sup>[17]</sup>

Для определения химического состава полученных фаз применяется метод микрорентгеноспектрального анализа. Для этого образец помещается в камеру электронно-зондового анализатора («микронзонда») на базе растрового электронного микроскопа JSM-6480LV с комбинированной системой рентгеноспектрального микроанализа, имеющегося в университетском центре на кафедре петрологии, где пучок высокоэнергетических электронов взаимодействует с приповерхностным участком образца и вызывает эмиссию рентгеновского излучения на его атомах. Атомы разных химических элементов имеют различные эмиссионные спектры, поэтому анализ спектров позволяет достоверно определить химический состав образца.

### **2.3. Поиск соединений в базах данных кристаллических структур**

Определить, является ли полученная в ходе гидротермального синтеза фаза известным соединением или же новым, можно с помощью поиска в базах данных кристаллических структур. В настоящей работе поиск осуществлялся в базе ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

Она разработана институтом FIZ Karlsruhe (Германия) и является крупнейшей в своей области. ICSD охватывает большинство имеющихся в мире публикаций о структурах неорганических соединений. Поиск в ней может осуществляться по параметрам элементарной ячейки, химическому составу, классу симметрии, объему ячейки и др. При поиске по параметрам ячейки возможен учёт погрешности экспериментальных измерений путём задания диапазона значений. Каждая запись в базе содержит формулу соединения, название и авторов публикации, структурные характеристики соединения, включая координаты атомов и температурные факторы.

Если полученную фазу не удаётся обнаружить поиском в базе данных, то эксперимент сначала проверяется на предмет ошибок. Если ошибок не обнаруживается, делается вывод, что соединение синтезировано впервые и нуждается в более тщательном анализе.

## Глава 3. Экспериментальная часть

### 3.1. Гидротермальный синтез

В рамках настоящей работы было поставлено 12 экспериментов по гидротермальному синтезу в системах с различными наборами и соотношениями исходных компонентов. Подготовка гидротермального эксперимента осуществлялась следующим образом. Из различных соединений свинца и висмута и оксидов германия и кремния приготавливалась порошковая смесь (шихта) определенной стехиометрии. Для увеличения реакционной способности шихта измельчалась в яшмовой ступке, после чего загружалась во вкладыш автоклава и заливались водным раствором. В воду добавлялись компоненты-минерализаторы – соли щелочных металлов – для улучшения растворимости компонентов шихты. Полные данные о составах систем и используемых минерализаторах приведены в таблице 1. Количество раствора оценивалось по коэффициенту заполнения  $f = 0,8$ . После всех приготовлений автоклавы плотно закрывались и ставились в печь. Длительность эксперимента составляла 21 день при температуре 280°C и давлении 10 Мпа, что в природе соответствует среднетемпературным гидротермальным процессам.

Кристаллы из каждого эксперимента аккуратно промывались водой для удаления излишков шихты. После этого производилось наблюдение полученных фаз под бинокулярным микроскопом, описывалась их морфология.



**Таблица 1.** Описание полученных кристаллов и результаты диагностики

№ опыта, результаты диагностики	Ионы минерализатора	Диагностика образцов	Морфология кристаллов
8568 1) Силленит $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ $a=10,3 \text{ \AA}$ ; 2) F-пироморфит $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ $a=9,26 \text{ \AA}$ , $c=7,30 \text{ \AA}$	$\text{K}^+$ , $\text{Rb}^+$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{F}^-$	1) Состав: Bi Параметры: $a=10,179 \text{ \AA}$ 2) Состав: Pb, P Параметры: $a=9,73 \text{ \AA}$ , $c=7,24 \text{ \AA}$	1) Бежевые кубические кристаллы, образующие матовые сростки. 2) Бесцветные призматические кристаллы, образующие сростки-щетки.
8575 1) Бисмоклит $\text{BiOCl}$ $a=3,88 \text{ \AA}$ , $c=7,35 \text{ \AA}$ 2) Силленит $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ $a=10,3 \text{ \AA}$	$\text{K}^+$ , $\text{Rb}^+$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{Cl}^-$	1) Состав: Bi Параметры: $a=3,89 \text{ \AA}$ , $c=7,43 \text{ \AA}$ 2) Параметры: $a=10,32 \text{ \AA}$	1) Бесцветные кристаллы-слюдки с совершенной спайностью. 2) Бежевые кристаллы кубической формы.
8652 Аламоцит $\text{PbSiO}_3$ $a=11,21 \text{ \AA}$ , $b=7,04 \text{ \AA}$ $c=12,22 \text{ \AA}$ , $\beta=113^\circ$	$\text{K}^+$ , $\text{Rb}^+$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{Cl}^-$	Состав: Pb, Ge, Si Параметры: $a=11,35 \text{ \AA}$ , $b=7,13 \text{ \AA}$ $c=12,378 \text{ \AA}$ , $\beta=113^\circ$	Прозрачные бесцветные короткостолбчатые призматические кристаллы, образующие плотные сростки.
8570 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ $a=6,115 \text{ \AA}$ , $b=5,239 \text{ \AA}$ $c=4,855 \text{ \AA}$	$\text{Li}^+$ , $\text{Cs}^+$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$	Состав: P Параметры: $a=4,87 \text{ \AA}$ , $b=5,24 \text{ \AA}$ , $c=6,133 \text{ \AA}$	Прозрачные бесцветные изометричные кристаллы.
8584 Котунит $\text{PbCl}_2$	$\text{K}^+$ , $\text{Cs}^+$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{Cl}^-$	Состав: Pb, Cl.	Прозрачные бесцветные призматические кристаллы.
б/н $\text{RbB}_5\text{O}_8$ $a=7,553 \text{ \AA}$ , $b=11,857 \text{ \AA}$ $c=14,813 \text{ \AA}$	$\text{Rb}^+$ , $\text{Cs}^+$ , $\text{BO}_3^{3-}$ , $\text{Cl}^-$	Состав: Rb, Cl Параметры: $a=7,41 \text{ \AA}$ , $b=11,67 \text{ \AA}$ , $c=14,82 \text{ \AA}$	Прозрачные бесцветные кристаллы, встречаются изометричные и удлиненные.
8649 Котунит $\text{PbCl}_2$	$\text{K}^+$ , $\text{Rb}^+$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{Cl}^-$	Состав: Pb, Cl	Кристаллы мутные изометричные.
8695	$\text{K}^+$ , $\text{Cs}^+$ , $\text{F}^-$ ,	Параметры:	Блестящие прозрачные

Матлокит PbFCl a=4,1 Å, c=7,21 Å	Cl <sup>-</sup>	a=4,12 Å, c=7,244 Å	изометричные кристаллы
8683 1) Новая фаза  2) Pb Новая фаза a=3,48 Å, c=48,58 Å	K <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup>  K <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup>	1) Состав: Ba, Si, Ge, Pb Параметры: a=5,232 Å, c=6,425 Å 2) Состав: Pb Параметры: a=3,45 Å, c=4,28 Å	1) Прозрачные бесцветные слегка удлинённые кристаллы с гексагональным обликом. 2) Металлические тонкие пленки в форме правильных треугольников.
8696 Pb-борат Новая фаза	K <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> , Cl <sup>-</sup>	Состав: Pb, Cl, Rb Параметры: a=7,985 Å, b=9,011 Å, c=12,528 Å	Прозрачные сферические кристаллы.
8712 Новая фаза	K <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>	1) Состав: Sc, Ge Параметры: a=7,68 Å; α=74° b=8,47 Å; β=88° c=8,57 Å; γ=74° 2) Состав: Pb	1) Преобладают гексагональные плоские изометричные бесцветные кристаллы. 2) Нитевидные хрупкие наросты.
8714 Новая фаза	K <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>	Состав: K	Тонкокристаллическая светло-серая порошковая масса, встречаются отдельные мутные кристаллы.

### 3.2 Обсуждение экспериментов

Как показала диагностика, были получены синтетические аналоги ряда минералов: F-пироморфит Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F, бисмоклит BiOCl, котунит PbCl<sub>2</sub>, силикат аламоцит PbSiO<sub>3</sub>, матлокит PbFCl, силленит Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub>, а также известные неорганические соединения: фосфат Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в низкотемпературной модификации борат RbB<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, и новые соединения, которым не было найдено аналогов по параметрам и составу в структурной базе данных. Таким образом, в выбранных условиях кристаллизации – избытка минерализаторов (>20 м.%) образовались

вещества из разнообразных классов неорганических соединений, преимущественно соли щелочных элементов (Li, Rb) и соединения, в состав которых входят галогениды (F, Cl). Новые фазы будут исследоваться далее при выполнении бакалаврской работы.

## Заключение

- 1) Проанализированы и изучены литературные данные, раскрывающие геохимические и кристаллохимические особенности поведения атомов свинца и висмута в природных системах и условиях гидротермального синтеза, подобраны условия для проведения экспериментов
- 2) Поставлены 12 экспериментов с различными комбинациями исходных составов шихты и минерализаторов
- 3) Результаты экспериментов проанализированы визуально под биноклем; отобраны образцы на основе морфологии, определены их параметры и составы
- 4) Выполнен поиск известных и новых фаз в базе данных ICSD, установлены аналоги минералов свинца: апатит (F-пироморфит), бисмоклит, котунит, матлокит, аламосит, а также соединений с висмутом и щелочными элементами (фосфата лития и бората рубидия)
- 5) Выявлены условия образования солей щелочных элементов и соединений, в состав которых входят галогениды.
- 6) Новые фазы будут исследоваться в дальнейшем в отношении их структур.

## Литература

1. *Bush, A. A., Stefanovich, S. Y.* Piezoelectric and Nonlinear Optical Properties of PbGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> Crystals. *Inorganic Materials*, 2002, 38(2), 168–171.
2. . Crystal growth, structure, and physical properties of Bi<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.
3. *O.M. Bordun, I. I. Kukhralskii, S. I. Gaidai.* Thermally stimulated luminescence of bismuth germanate ceramics with the bentoite, eulitine and sillenite structures, 2008.
4. *Papazoglou D. G., Apostolidis A. G., Vanidhis E. D.* Measurement of the electro-optic coefficient of Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> (BGO), Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> (BTO) crystals // *Synthetic metals*. 1996.
5. *Sankaran Murugesan, York R. Smith, and Vaidyanathan (Ravi) Subramanian.* Hydrothermal Synthesis of Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> Nanostructures Using Anodized TiO<sub>2</sub> Nanotubes and Its Application in Photovoltaics.
6. *S. Chuanying, Z. Huaijin, Z. Yuanyuan.* Orientation and Temperature Dependence of Piezoelectric Properties for Sillenite-Type Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> and Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> Single Crystals.
7. *Shevchenko, M., & Jak, E.* Experimental phase equilibria studies of the PbO-SiO<sub>2</sub> system. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, 101(1), 458–471.
8. *Wilson W.E.* Tsumeb – The World’s Greatest Mineral Locality. *Mineralogical Record*, 1977, 8, 1-128.
9. *Быков Ю.А., Карпунин С.Д.; под ред. Ю.А. Быкова.* Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ (аппаратура, принцип работы, применение): Учебное пособие по курсу

«Соврем. методы исслед. структуры материалов. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2002. – 30 с.: ил.

**10.** *Волков А.С.* Влияние минерализаторов на гидротермальный синтез кислородсодержащих соединений двух- и трехвалентных металлов: дисс. канд. хим. наук, Москва, МГУ, 2018, 89 с.

**11.** *Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Ф.* Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. — Мир, 1984.

**12.** *Демьянец, Лобачев, Емельченко,* Германаты редкоземельных элементов, М.: Наука, 1980.

**13.** *Димитрова О.В.* Особенности кристаллизации силикатов, фосфатов и боратов в гидротермальных условиях // Сб. «Проблемы кристаллологии», в.5, М., ГЕОС, 1999.

**14.** *Димитрова О.В.* Рост и морфология кристаллов. Гидротермальный синтез монокристаллов редкоземельных соединений. Учебно-методическое пособие (в электронном виде). – М.: МГУ, Геологический факультет, 2019. – 130 с.

**15.** *Иванов В.А.* Экологическая геохимия элементов. М.: Недра, 1994

**16.** *. А., Кравцов Н. В., Наумкин Н. И., Чекина С. Н.,*

*Фирсов В. В.* Поляризационные магнитооптические эффекты в непрерывном  $\text{Nd}^{3+}:\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ -лазере ( $\lambda=1.06425$  и  $1.3418$  мкм)

**17.** *Пуцаровский Д.Ю.* Рентгенография минералов. – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2000. – 292 с.

**18.** *Степанова И. В.* Синтез и исследование фаз с различной степенью разупорядочения в системе Bi-Ge-O.

19. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография (в четырех томах). Том 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980.
20. Щербина В.В. Миграция элементов и процессы минералообразования. – М.: Наука, 1980. - 284 с
21. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.mindat.org/>