

СЕКЦИЯ «ГЕОЛОГИЯ»

ПОДСЕКЦИЯ «КРИСТАЛЛОГРАФИЯ»

Моделирование процессов минералообразования боратов кальция в гидротермальных условиях

Веселова Светлана Владимировна

студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: natalia-yamnova@yandex.ru

Бор образует собственные минералы на всех этапах геологических процессов как в эндогенных, так и в экзогенных условиях [1]. В зависимости от температурной последовательности образования, бораты разделяются на три основные группы: низкотемпературные (0-50°C), для которой характерны только водные бораты с островными формами борокислородных анионов, высокотемпературные (>250°C) – безводные бораты с островными и димерными анионами, промежуточные (50-250°C) – наиболее многообразные по строению и составу бораты [2]. Стремление приблизить лабораторную модель к природному кристаллогенезису стимулирует изучение влияния физико-химических факторов (температура, давление, состав и концентрация минерализаторов) на синтез боратов Ca – одного из ведущих минералообразующих катионов [3, 4]. Исследованные бораты получены в Ca-B-системах в гидротермальных условиях при температурах 270 – 280°C и давлениях 70 – 80 атм., что соответствует условиям образования минералов – среднетемпературных боратов. В качестве минерализаторов использовались галогениды и карбонаты щелочных металлов. Предварительная диагностика – изучение микроморфологических особенностей и качественное исследование состава синтезированных кристаллов проводилась на сканирующем электроном микроскопе Leo 1420 VP с энергодисперсионным спектрометром INCA-350, рентгенографическая съемка – на автоматическом порошковом дифрактометре АДП-2.

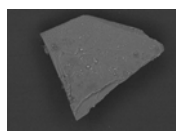


Рис.1

В присутствии ионов K^+ , CO_3^{2-} , Γ образуются индивиды и сростки мелких, бесцветных, прозрачных тонко-призматических кристаллов псевдогексагональной или тригональной формы (рис.1), сходных по дифракционной картине с рядом пентаборатов: природных *p*-витчита и витчита

$Sr_2[B_5O_8(OH)]_2 \cdot [B(OH)_3] \cdot H_2O$, синтетического $Ca[B_5O_8(OH)] \cdot 2H_2O$, структуры которых

имеют отличия, несмотря на близость дифракционных картин. В присутствии ионов Na^+ , Cl^- образуются бесцветные, прозрачные, столбчатые кристаллы и их сростки (рис.2), близкие с синтетическим Ca-триборатом $Ca[B_3O_5(OH)]$, кристаллы которого обладают пьезоэлектрическими свойствами. При перекристаллизации кальциборита $Ca_2[VO_3VO]$, при температурах и давлениях ниже минералообразующих наблюдается явление гидратации минерала и образование соединения, сходного (по дифракционной картине) с природным гексагидроборитом $Ca[B(OH)_4] \cdot 2H_2O$. Наличие нескольких структурных модификаций этого соединения также стимулирует интерес к исследованию полученных кристаллов.



Рис.2

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Ямновой Наталии Аркадьевне за помощь в работе и Димитровой Ольге Владимировне – за предоставленные образцы кристаллов.

Литература

1. Иванов В.А. Экологическая геохимия элементов. Т.2. 1994.
2. Горбов А.Ф. Геохимия бора. М., 1976.
3. О.В.Димитрова, Н.А. Ямнова, В.С. Куражковская, А.П. Кантор Особенности перекристаллизации пандермита в гидротермальных условиях. Записки Всер.минер.о-ва, 2004, ч.СXXXIII, №1, с.99-104.
4. О.В.Димитрова, Вэй Ян, Н.Н.Моченова, Н.А.Ямнова, Г.И.Дорохова Кристаллизация боратов кальция в гидротермальных условиях // Вестник Моск. ун-та, 2006. сер.4. Геол. С.41-47.

ИК-спектроскопия минералов со СТ кальцита и арагонита

Добрецова Елена Анатольевна

студентка

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

геологический ф-т, Москва, Россия

E-mail: pupsik240@mail.ru

Методом инфракрасной спектроскопии исследована серия природных карбонатов со структурными типами (СТ) кальцита и арагонита. ИК-спектры поглощения образцов были сняты на инфракрасном Фурье спектрометре ФСП-1201 методом тонкодисперсных пленок на подложке КВг в диапазоне частот $1800-400\text{ см}^{-1}$.

Пространственная группа кальцита $R\bar{3}c$, фактор-группа D_{3d} , группа позиционной симметрии иона $\text{CO}_3 - D_3$ (32). В спектре магнезита наиболее интенсивная и высокочастотная полоса 1460 см^{-1} соответствует валентному асимметричному колебанию ν_3 . Колебание ν_1 не активно в ИК-спектре. Полосы 887 и 747 см^{-1} отвечают соответственно симметричному (ν_2) и асимметричному (ν_4) деформационным колебаниям. При увеличении ионного радиуса катионов $\text{Mg} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{Ca}$ происходит закономерный сдвиг полос к меньшим частотам.. Так в магнезитах MgCO_3 значения колебаний ν_3 и ν_4 соответственно равны 1460 и 747 см^{-1} , в смитсоните $\text{ZnCO}_3 - 1443$ и 745 см^{-1} , в сидерите $\text{FeCO}_3 - 1433$ и 735 см^{-1} , в родохрозите $\text{MnCO}_3 - 1424$ и 725 см^{-1} , в кальците $\text{CaCO}_3 - 1418$ и 708 см^{-1} . Таким образом по положению полос в ИК-спектрах можно проследить характер изоморфных замещений в этих структурах

В структуре доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ происходит послышное упорядочение атомов Ca и Mg и пространственная группа понижается до $R\bar{3}$, фактор-группа C_{3i} , группа позиционной симметрии иона $\text{CO}_3 - C_3$. В этой группе становится активным колебание ν_1 . Однако в ИК-спектре доломита полоса ν_1 колебаний не проявляется, его спектр подобен спектру минералов со структурой кальцита.

Пространственная группа арагонита $Pnca$, фактор-группа D_{2h} , группа позиционной симметрии иона $\text{CO}_3 - C_s$ (m). В ромбической группе арагонита становится активным колебание ν_1 . Колебания ν_3 , ν_4 расщепляются на два. В спектре арагонита наблюдается новая по сравнению со спектрами минералов группы кальцита полоса симметричного валентного колебания ν_1 1051 см^{-1} и расщепление полосы ν_4 колебания. Из-за близкого расположения двух полос ν_3 колебания они перекрываются и дают одну широкую полосу с максимумом 1472 см^{-1} . Так же, как и в спектрах минералов со структурой кальцита, в ИК-спектрах минералов этой группы происходит понижение частот колебаний при переходе от арагонита к церусситу. Благодаря гораздо большему размеру ионного радиуса Pb ($r=1,19$) по сравнению с Ca ($r=1,01$) в спектре церуссита наблюдается значительный сдвиг полос к меньшим частотам. Если в спектре арагонита полоса колебания ν_3 (1472 см^{-1}) не была расщеплена, то в церусситах это расщепление

наблюдается: 1429 и 1385 cm^{-1} . Вместе с тем, расщепление полосы ν_4 колебания не проявляется.

Итак, минералам, относящимся к структурным типам кальцита и арагонита и кристаллизующимся в двух разных пространственных группах, отвечают два разных типа спектров, по которым можно изучать полиморфные модификации CaCO_3 . Внутри каждой группы минералов можно рассматривать изоморфные замещения по смещению полос при изменении ионных радиусов катионов.

Литература

1. Farmer V.C. (1974) Infrared spectra of minerals. L.: Mineral. Soc., p. 538

Кинетические особенности кристаллизации алмаза в карбонатных растворителях при давлениях 7-8,5 ГПа

Солопова Наталья Алексеевна

студент

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, геологический факультет, Москва, Россия
E-mail: solopenok@yandex.ru*

В последнее время разрабатываются новые методы синтеза кристаллов алмаза в системах, которые по химическому составу близки к природным карбонатно-силикатным алмазообразующим средам (Литвин, 2007; Litvin, 2007). Как установлено прежде высокой алмазообразующей эффективностью отличается многокомпонентная система на основе карбонатов K, Na, Ca, Mg и Fe (Spivak, Litvin, 2004; Спивак., Шиловреева, 2006). В настоящем исследовании использовано карбонатное вещество (без Fe) в виде гомогенной смеси со спектрально чистым графитом МГОСЧ. При плавлении данной смеси в РТ-условиях термодинамической стабильности алмаза реализуется раствор-расплавный метод роста кристаллов, и нуклеация и рост кристаллов алмаза контролируются пересыщенными к алмазной фазе растворами углерода в многокомпонентных карбонатных расплавах. Наиболее важной проблемой при разработке методов управляемой массовой кристаллизации алмаза и его монокристаллического роста на затравке является получение сведений о кинетических характеристиках указанных процессов. С этой целью выполнена серия опытов в ИЭМ РАН на аппарате высокого давления типа «наковальня с лункой» при температуре 1800⁰, давлениях 7 - 8,5 ГПа и выдержках 5 – 30 минут. Максимальная условная плотность нуклеации, которая определяется подсчетом числа «выживших» зародышей в стандартизованном участке образца варьируется в зависимости от давления, так при 7,25 ГПа составляет величину $1,8 \cdot 10^3$ зерен/ мм^3 , а при 8,5 ГПа $1,1 \cdot 10^5$ зерен/ мм^3 . Максимальные линейные размеры кристаллов алмаза также меняются от 40 мкм до 160 мкм, причем большие размеры достигаются при меньших давлениях. Полученные данные указывают на увеличение размера спонтанных кристаллов алмаза (в области лабильных растворов) с уменьшением давления, а значит ближе к границе равновесия «графит-алмаз» (Kennedy, Kennedy, 1976), что обусловлено уменьшением пересыщения углеродного раствора в карбонатном расплаве.

Кинетические особенности нуклеации и роста кристаллов алмаза в этих условиях значимы как научная основа для развития управляемых методов массовой кристаллизации и роста единичных кристаллов алмаза в расплавах карбонат - углеродных систем, получения кристаллов алмаза с заданными кристалломорфологическими и физическими свойствами.

Автор выражает благодарность д.х.н. Урусову В.С. и д.х.н. Литвину Ю.А. за помощь в проведении работы

Литература

1. Литвин Ю.А. (2007) Эксперимент в решении проблемы генезиса алмаза. Зап. Российск. минер. о-ва.
2. Спивак А.В., Шилобреева С.Н., Картины П., Литвин Ю.А., Урусов В.С. (2006) Формирование алмаза в многокомпонентных карбонат-углеродных средах: граничные условия, кинетика, примесный азот // Поверхность, №6.
3. Litvin Yu.A. (2007) High-pressure mineralogy of diamond genesis / In Ohtani, E., ed., *Advances in High-Pressure Mineralogy: Geological Society of America Special Paper*, 421.
4. Spivak A.V., Litvin Yu.A. (2004) Diamond syntheses in multi-component carbonate-carbon melts of natural chemistry: Elementary processes and properties // *Diamond Relat. Mater.*, 13.
5. Kennedy C.S., Kennedy G.C. (1976) The equilibrium boundary between graphite and diamond. // *J. Geophys. Res.*, 8, № 14.

Компьютерное моделирование тройной системы корунд-эсколаит-гематит: свойства смешения и локальная структура.

Талис Р.А., Урусов В.С., Еремин Н.Н., Горяева А.М.

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Геологический факультет
talisroman@mail.ru*

Изучение свойств смешения твердых растворов представляет собой трудоемкую и не всегда осуществимую экспериментальную задачу. Еще более проблематичным представляется исследование прямыми методами их локальной структуры. Поэтому компьютерное моделирование является одним из основных инструментов, позволяющих получить необходимую информацию о тройной системе корунд Al_2O_3 – эсколаит Cr_2O_3 – гематит Fe_2O_3 . Локальная структура и свойства смешения бинарных твердых растворов в этой системе были исследованы авторами ранее [1]. Для расчетов тройных составов была выбрана сверхъячейка $4 \times 4 \times 1$ структурного типа корунда, содержащая 192 катиона и 288 аниона, в рамках которой были сконструированы оптимальные максимально неупорядоченные конфигурации с катионным соотношением 1:1:4, 2:3:1 и 2:2:2. Внутри сверхъячейки нетрансляционная симметрия была снята (расчет проводился в группе $P1$). Выбор атомной конфигурации для каждого состава твердого раствора осуществлялся с помощью программы *Vinar* [2], которая позволяет находить в рамках ячейки конечного размера максимально неупорядоченную конфигурацию произвольного состава, содержащего в эквивалентных позициях до 5 сортов атомов, изоморфно замещающих друг друга.

По программе *Gulp* 3.0 [3] были промоделированы 28 составов твердого раствора $(Al,Cr,Fe)_2O_3$ (3 состава – чистые компоненты, 15 бинарных составов и 10 – тройных). С ее помощью были определены значения свойств смешения твердого раствора: энергия образования, объем, модуль всестороннего сжатия и их отклонения от аддитивного значения.

Полученные данные позволяют отследить корреляции изменений значений свойств смешения при изменениях состава твердого раствора [5]. Например, энтальпия смешения положительна во всем диапазоне составов. Минимальные значения энтальпии смешения (менее 1 кДж во всем диапазоне составов) зафиксированы на линии гематит-

эсколаит, что связано с близкими величинами ионных радиусов и электроотрицательностей этих атомов.

Также любопытен факт отрицательных, хотя и крайне малых, отклонений мольных объемов от правила Ретгерса и модуля всестороннего сжатия от аддитивности во всем диапазоне составов твердого раствора. Такое малое отрицательное отклонение от правила Ретгерса не может быть, к сожалению, сопоставлено с экспериментальными оценками, так как все экспериментальные оценки отклонений от аддитивности объемов элементарных ячеек находятся в интервале ошибок измерения и не могут быть интерпретированы как значимые величины.

На основе подхода, изложенного в [2], с помощью программ Gistogramma и Relax был произведен анализ локальной структуры твердого раствора различных составов. Программа Gistogramma позволяет провести анализ конечного атомного расположения внутри большой по размерам ячейки и построить гистограммы межатомных расстояний с целью дальнейшего изучения локальной структуры твердого раствора и степени релаксации атомных позиций.

Программа Relax позволяет провести анализ абсолютных смещений атомов из их стартовых позиций и рассчитать податливость атомов. Величина податливости кислорода оказалась больше усредненного значения катионов, из чего можно сделать вывод, что основной вклад в общую релаксацию изоморфной структуры даёт анионная подрешетка систем.

Важной характеристикой локальной структуры твердого раствора является сопоставление объемов координационных полиэдров. В настоящей работе был проведен анализ изменений объемов координационных полиэдров в твердом растворе относительно их величин в чистых оксидах с помощью специально разработанной служебной программы.

Литература

1. *Н.Н. Еремин, Р.А. Талис, В.С. Урусов* // Кристаллография, Т.53, №5, 2008, стр. 802-810.
2. *Еремин Н.Н., Деянов Р.З., Урусов В.С.* // Физика и химия стекла, 2008, Т.34, №1, 9-18.
3. *J. Gale* // <http://www.ivec.org/GULP/>
4. *Dollase W.A.* // Phys. Chem. Minerals 1980, V6, 295-304.
5. *Талис Р.А., Еремин Н.Н., Урусов В.С.* // Всероссийская конференция "Минералы: строение, свойства, методы исследования". Миасс, 2009, Сборник тезисов, Стр. 270-272.

Мозаичная неоднородность – новый тип дефектности смешанных кристаллов, выращенных из водных растворов (на примере модельной системы KCl-KBr-H₂O)¹

Таратин Н.В.²

магистрант 1 курса

*Санкт-Петербургский государственный университет, геологический факультет,
кафедра кристаллографии, Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: taratin@rambler.ru

Смешанные кристаллы представляют собой существенный интерес в связи с анализом природного минералообразования и синтезом новых перспективных материалов.

Исследованы особенности морфологии, дефектности и распределения составов в смешанных кристаллах K(Cl,Br), выращенных из водных растворов разного изоморфного состава методом испарения при комнатной температуре. «Кластерная», или «мозаичная» неоднородность (Taratin et al., 2008) заключается в чередовании когерентных доменов произвольной формы, размером порядка 10 мкм с существенно разным изоморфным составом. Она наблюдается наравне с зональностью и секториальностью. У кристаллов выделяются дефектное ядро и полупрозрачная кайма, которая согласно данным РФА во всех случаях обогащена более растворимой бромистой составляющей. Кристаллы крайних и промежуточных членов изоморфного ряда (Таратин и др., 2008) отличаются макро-микро элементами рельефа (формой и размерами ступеней, наличием или отсутствием наростов).

Мозаичность выявлена благодаря использованию метода компьютерной микротомографии (Skyscan 1172, аналитик Ю.В. Плоткина). Мозаичность имеет разный характер для более однородной каймы и насыщенного включениями ядра, между которыми существует плавный переход. Внешняя зона характеризуется вытянутостью кластеров по направлению роста, в центре кристалла домены более изометричны. Для гистограмм распределения доменов по составу во внешней зоне характерны два асимметричных максимума (более резкий соответствует наиболее бромистой составляющей), а центральная часть кристалла описывается единственным асимметричным пиком промежуточного состава. Поверхность граней кристалла также отличается неоднородным распределением изоморфного вещества, что подтверждается микрондвовыми данными.

Формирование кластерной неоднородности связано с процессами «изоморфного обмена» (Гликин, 2004) между растущим смешанным кристаллом и раствором, «чужого» изоморфного состава.

Литература

1. Гликин А.Э. Полиминерально-метасоматический кристаллогенез. СПб.: «Журнал «Нева»», 2004. 320 с.
2. Н.В. Таратин, Л.Ю. Крючкова, А.Э. Гликин. Микро-наноморфология поверхности смешанных кристаллов K(Cl,Br) и K₂(Co,Ni)(SO₄)₂*6H₂O (на основе микроразлицизионных наблюдений и атомно-силовой микроскопии)/ Материалы

¹ Тезисы доклада основаны на материалах исследования проведенного в рамках государственного заказа (ДН-08/07-03) и гранта РФФИ ((№ 07-05-00380).

² Автор выражает благодарность профессору, д.г.-м.н. А.Э. Гликину и к.г.-м.н. Л.Ю. Крючковой за руководство работой и помощь в подготовке тезисов, а также Ю.В. Плоткиной за проведение микротомографических исследований.

VI международного симпозиума «Минералогические музеи». Санкт-Петербург, 2008, с.259

3. N.V. Taratin, L. Yu. Kruchkova, A. E. Glikin. Features of substances distribution and nanoscale morphology of mixed crystals grown in aqueous systems on the examples of KCl-KBr-H₂O and K₂Ni(SO₄)₂-K₂Co(SO₄)₂-H₂O) series/ 15th International Workshop on Industrial Crystallization. Proceedings. Magdeburg (Germany), 2008, p. 147-152

Особенности гидротермальной кристаллизации ванадийсодержащих фосфатов в щелочных условиях

Яковлева Е.В.

Студент

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, геологический факультет, Москва, Россия
E-mail: manyamba@mail.ru*

Эксперименты по моделированию процессов минералообразования с последующим изучением образующихся соединений позволяют выявить и проанализировать закономерности природного кристаллогенезиса. Работы по синтезу минералов также способствуют поиску новых соединений с интересными физическими свойствами.

Синтез кристаллов в гидротермальных условиях проводился в борофосфатных системах с ванадием и щелочными катионами, взятых в различных соотношениях, и при варьировании концентрации водных растворов, в условиях низких температур и давлений. Полученные кристаллы были изучены методами рентгенофазового, рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализов, а также методом инфракрасной спектроскопии.

Из девятнадцати выделенных фаз восемь были идентифицированы. Кристаллохимический анализ особенностей строения полученных соединений показал, что в их структурах полиэдры ванадия и тетраэдры фосфора формируют смешанные анионные постройки: одномерные ленты, двумерные слои и трехмерные каркасы. Катионы щелочных металлов связывают одномерные и двумерные радикалы в единую кристаллическую постройку, либо заселяют крупные каналы каркасных структур. Размер каналов коррелирует с размером заселяющего канал катиона. Так, в относительно мелких пустотах располагаются катионы Na⁺. В структурах, где в катионной позиции находятся K⁺, Rb⁺ и Cs⁺, размер каналов существенно больше.

В результате проведенных экспериментов в рамках исследованных систем в щелочных условиях низких температур и давлений подтверждена закономерность формирования катионами переходных металлов анионных оксокомплексов и анионных построек смешанного типа различной размерности вместе с кислотными фосфатными тетраэдрами.

В изученных системах бор выступает лишь в качестве минерализатора, увеличивая миграционную способность компонентов, формирующих кристаллические структуры.