

Синтез фосфор- и мышьяк-содержащих полевых шпатов

А. Р. Котельников¹, В. В. Ананьев², Н. И. Сук¹, Г. М. Ахмеджанова¹

¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

²Институт вулканологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский

kotelnik@iem.ac.ru

Синтез фосфор- и мышьяк-содержащих натровых (калиевых) полевых шпатов был проведен при $T=400\div 600^{\circ}\text{C}$, $P=1.5$ кбар. Был выполнен микрозондовый анализ синтезированных полевых шпатов. Проведен расчет параметров элементарных ячеек синтетических полевых шпатов на основе рентгеновских данных. Показана хорошая корреляция значений параметров элементарных ячеек различных полевых шпатов со средним радиусом тетраэдрических катионов.

Ключевые слова: синтез, полевые шпаты, параметры элементарной ячейки, твердые растворы

Ссылка: Котельников, А. Р., В. В. Ананьев, Н. И. Сук, Г. М. Ахмеджанова (2012), Синтез фосфор- и мышьяк-содержащих полевых шпатов, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.

Находки фосфор- и мышьяк-содержащих полевых шпатов в природных комплексах описаны в литературе [London et al., 1990; Vergasova et al., 2004]. Синтез фосфор-содержащих полевых шпатов был успешно проведен в работах [Simpson, 1977; Бычков и др., 1989]. Однако вопросы изоморфных замещений и синтеза твердых растворов $(\text{Na,K})(\text{Al,Si,P})_4\text{O}_8$ и $(\text{Na,K})(\text{Al,Si,As})_4\text{O}_8$ остаются недостаточно изученными экспериментально. Поэтому нами был проведен синтез фосфор- и мышьяк-содержащих натриевых (калиевых) полевых шпатов в гидротермальных условиях при $T = 400 \div 600^{\circ}\text{C}$, $P = 1.5$ кбар. Исходными смесями служили смеси солей и гелей: $\text{NaPO}_3 + \text{Al}_2\text{SiO}_5$ (гель силлиманита); Na_3AsO_4 (или $\text{NaOH} + \text{As}_2\text{O}_5$) + Al_2SiO_5 (гель силлиманита) + SiO_2 . Был проведен также синтез калиевого мышьяк-содержащего полевого шпата, в этом случае применяли смесь $(\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{As}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{SiO}_5)$. В ряде случаев использовали стекло состава $\text{NaAl}_2\text{SiPO}_8$, полученное сплавлением геля Al_2SiO_5 и метафосфата натрия (NaPO_3) и 10 мас.% воды при $T=1200^{\circ}\text{C}$ и давлении 2 кбар. Анализ синтезированных фаз выполняли методами микрозондового и рентгеновского анализа. Показано, что синтезированные фазы по составу и рентгеновским свойствам могут быть отнесены к полевым шпатам. Изоморфизм в синтезированных полевых шпатах осуществляется по схеме замещения двух атомов кремния на алюминий и фосфор (мышьяк): $2\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{P}^{5+}(\text{As}^{5+})$.

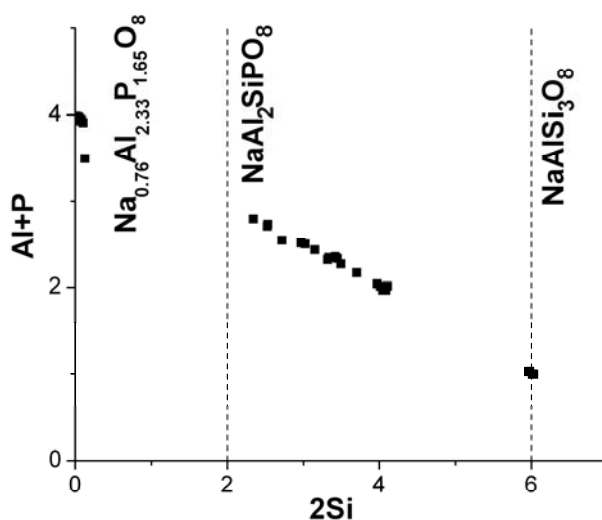


Рис. 1. Изоморфные соотношения в синтетических P-содержащих полевых шпатах

Фосфор-содержащие фазы. Синтезированные фазы, вероятно, не образуют непрерывных твердых растворов в системах $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAl}_2\text{SiPO}_8$. На рис. 1 видно, что в опытах по синтезу фосфор-содержащих полевых шпатов практически чистые альбиты сосуществуют с фосфор-содержащими полевыми шпатами, в которых замещение $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \leftrightarrow \text{NaAl}_2\text{SiPO}_8$ до 50 и более мольных % минала $\text{NaAl}_2\text{SiPO}_8$. Кроме того, в ряде опытов фосфор практически полностью замещает кремний и образуется фаза состава $\text{Na}_{0.76}\text{Al}_{2.33}\text{P}_{1.65}\text{O}_8$. Замещение $2\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{P}^{5+}$ в синтезированных фазах описывается следующим уравнением регрессии:

$$(\text{Al}+\text{P}) = 3.956 - 0.488*(2\text{Si}); (n=40; r=0.998; S_x=0.07; E_x=0.02).$$

Рентгеновское изучение синтезированных фаз позволило уточнить параметры элементарных ячеек (ПЭЯ) фосфор-содержащих полевых шпатов (табл. 1). По данным табл. 1 видно, что ПЭЯ синтезированных фосфор-содержащих полевых шпатов близки к описанным в работе [Simpson, 1977].

Таблица 1. ПЭЯ синтетических фосфор-содержащих полевых шпатов

№ оп.	a, [Å]	b, [Å]	c, [Å]	α , [°]	β , [°]	γ , [°]	V , [Å] ³
6378	8.179	12.992	7.168	94.39	116.67	89.47	677.9
6379	8.166	13.036	7.139	93.90	116.48	89.63	678.4
Sim*	8.164	13.019	7.139	94.00	116.61	89.85	676.4
l-Ab**	8.135	12.785	7.158	94.27	116.60	87.68	663.8

* ПЭЯ синтетического P- содежащего полевого шпата по данным (Simpson, 1977).

** ПЭЯ низкого альбита по данным [Kroll, Ribbe, 1987].

Мышьяк-содержащие фазы. Синтез мышьяк-содержащих полевых шпатов позволил получить As- замещенные фазы, отвечающие составам: $\text{NaAl}_{1.5}\text{Si}_2\text{As}_{0.5}\text{O}_8$ и $\text{NaAl}_2\text{SiAsO}_8$. Замещение $2\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{As}^{5+}$ в синтезированных фазах описывается следующим уравнением регрессии:

$$(\text{Al}+\text{As}) = 3.754 - 0.448*(2\text{Si}); (n=40; r=0.989; S_x=0.12; E_x=0.04).$$

Кроме того, в ряде опытов была синтезирована фаза, отвечающая составу полного замещения кремния на алюминий и мышьяк $2\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{As}^{5+}$. Состав этой фазы следующий: $(\text{Na},\text{K})_{1.64}\text{Al}_{1.89}\text{As}_{1.74}\text{O}_8$. Сопоставление этой фазы с фазой фосфорного полевого шпата (также полностью замещенной алюминием и фосфором) показано в табл. 2. Из табл. 2 следует, что полностью замещенные фосфорная и мышьяковистая фазы отличаются друг от друга соотношением изоморфных элементов; по-видимому, это связано с геометрическими, размерными факторами. Изоморфные соотношения в мышьяк-содержащих полевых шпатах показаны на рис. 2. Видно, что существуют твердые растворы от альбита до $(\text{Na},\text{K})\text{Al}_2\text{SiAsO}_8$. На рис. 2 показана и полностью замещенная мышьяком и алюминием фаза $(\text{Na},\text{K})_{1.64}\text{Al}_{1.89}\text{As}_{1.74}\text{O}_8$.

Изоморфные соотношения в природных P, As-содержащих полевых шпатах показаны на рис 3. Видно, что все природные As-содержащие полевые шпаты отвечают твердым растворам системы $(\text{Na},\text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8 - (\text{Na},\text{K})\text{Al}_2\text{Si}(\text{As},\text{P})\text{O}_8$. Замещение $2\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + (\text{P}^{5+}, \text{As}^{5+})$ в синтезированных фазах описывается следующим уравнением регрессии:
 $[\text{Al}+(\text{As},\text{P})] = 4.057 - 0.508*(2\text{Si}); (n=40; r=0.996; S_x=0.05; E_x=0.02).$

Таблица 2. Формулы и атомные соотношения в фосфор- и мышьяк- замещенных полевых шпатах

Формула на 8 ат.(O)	(Na+K)/Al	[Al+P(As)]	Al/[P(As)]
$\text{Na}_{0.76}\text{Al}_{2.33}\text{P}_{1.65}\text{O}_8$	0.326	3.98	1.412
$(\text{Na},\text{K})_{1.64}\text{Al}_{1.89}\text{As}_{1.74}\text{O}_8$	0.868	3.63	1.104
$(\text{Na},\text{K})\text{Al}_2\text{SiP}(\text{As})\text{O}_8$	0.5	4.00	1.00

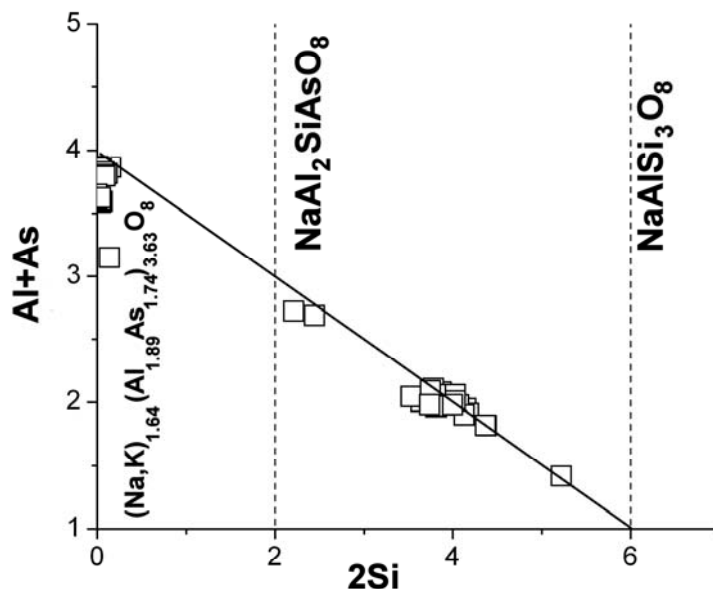


Рис. 2. Изоморфные соотношения в синтетических As-содержащих полевых шпатах

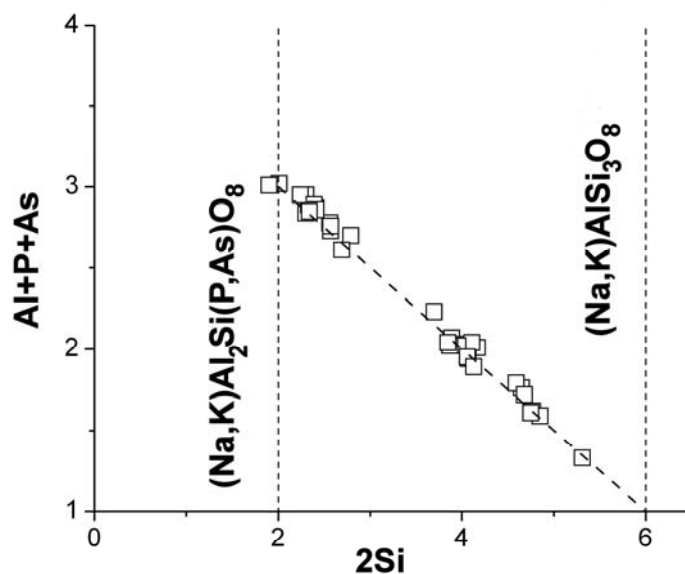


Рис. 3. Изоморфные соотношения в природных P, As-содержащих полевых шпатах (влк. Толбачик)

Если экстраполировать это уравнение на полное замещение кремния алюминием, фосфором и мышьяком ($2Si^{4+} = 0$) то получим, что сумма алюминия, фосфора и мышьяка должна быть равна 4. Принимая, что фосфор и мышьяк входят в структуру этого соединения в пятивалентной форме, можно рассчитать формулу гипотетического полевого шпата (для расчета на 8 атомов кислорода: $(Na,K)_{1.0}Al_{2.5}(P,As)_{1.5}O_8$). Ближе всего к этому составу синтетическая фаза – алюмофосфат натрия $Na_{0.76}Al_{2.33}P_{1.65}O_8$.

Фаз с полным замещением кремния на алюминий, фосфор и мышьяк, в природных фосфор- и мышьяк-содержащих полевых шпатах не отмечено. По-видимому, в природных условиях химическая активность фосфора и мышьяка была существенно меньше, чем в наших опытах.

Параметры элементарных ячеек полевых шпатов. Мы можем выделить разнообразные типы замещений тетраэдрических катионов обычных полевых шпатов: алюминий может замещаться на бор, трехвалентное железо, галлий (изовалентное замещение); кремний может

КОТЕЛЬНИКОВ И ДР.: СИНТЕЗ ФОСФОР- И МЫШЬЯК

изовалентно замещаться германием. Кроме того, существуют гетеровалентные замещения типа: $2\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{P}^{5+}$. Все эти комбинации дают вариации в среднем радиусе тетраэдрического катиона от 0.36 Å (для NaBSi_3O_8) до 0.53 (для $\text{NaAlGe}_3\text{O}_8$). Для полевых шпатов суммой тетраэдрических катионов ($m \cdot \text{T}^{3+} + n \cdot \text{T}^{4+}$) = 4, средний радиус тетраэдрического катиона рассчитывался как: $r_{(T)} = [n \cdot r(\text{T}^{3+}) + m \cdot r(\text{T}^{4+})] / 4$. По полученным данным рассчитаны линейные зависимости параметров элементарной ячейки от среднего радиуса тетраэдрического катиона:

для Na-серии

$$a = 6.833 + 2.972 \cdot r_{(T)}, [\text{Å}]; S_x = 0.03; E_x = 0.02; R = 0.98; n = 9$$

$$V = 295.8 + 836.8 \cdot r_{(T)}, [\text{Å}]^3; S_x = 10.0; E_x = 8.0; R = 0.97; n = 9$$

для K-серии

$$a = 7.540 + 2.478 \cdot r_{(T)}, [\text{Å}]; S_x = 0.024; E_x = 0.02; R = 0.96; n = 8$$

$$V = 383.09 + 791.24 \cdot r_{(T)}, [\text{Å}]^3; S_x = 5.0; E_x = 4.0; R = 0.98; n = 8$$

где: $r_{(T)}$ - среднего радиуса тетраэдрического катиона [Å]; S_x - среднеквадратическое отклонение; E_x - погрешность; R - коэффициент корреляции; n - число точек.

Приведенные выше зависимости характеризуются высокими коэффициентами корреляции и уровнем значимости и могут быть полезны для кристаллохимического моделирования физико-химических свойств полевых шпатов и их твердых растворов.

Литература

Бычков, А. М., А. Р. Котельников, И. М. Романенко, Э. Э. Сендеров (1989). Влияние изоморфного замещения кремния фосфором на структурные особенности полевых шпатов, *Геохимия*, N 2, сс. 310-313.

Fleet, M. E. (1991). Structures of low gallium albite ($\text{NaGaSi}_3\text{O}_8$) and intermediate germanium albite ($\text{NaAlGe}_3\text{O}_8$): tetrahedral-site ordering in sodium feldspar, *Amer. Mineral.*, V.76, pp.92-99.

Fleet, M. E. (1992). Tetrahedral-site occupancies in reedmergnerite and synthetic boron albite (NaBSi_3O_8), *Amer. Mineral.*, V. 77, pp.76-84.

Kroll, H., P. H. Ribbe (1987). Determining (Al,Si) distribution and strain in alkali feldspars using lattice parameters and diffraction-peak positions: A review, *American Mineralogist*, V. 72, pp. 491-506.

Kroll, H., J. Flogel, U. Breit, H. Pentinghaus (1991). Order and anti-order in Ge-substituted alkali feldspars, *Eur. J. Mineral.*, V. 3, pp.739-749.

London, D., P. Cherny, J. L. Loomis, J. J. Pan (1990). Phosphorus in alkali feldspars of rare - element granitic pegmatites, *Canadian Mineralogist*, V. 28, pp.771-786.

Pentinghaus, H. (1980). Polymorphie in den feldspatbildenden systemen $\text{A} + \text{T}_3 + \text{T}_4 + \text{O}_8$ und $\text{A}_2 + \text{T}_{23} + \text{T}_{24} + \text{O}_8$ alkali- und erdalkali-, bor-, aluminium-, gallium-, eisen-silikate und -germanate, *Habil.Diss.*, Munster, 210 p.

Simpson, D. R. (1977). Aluminum phosphate variants of feldspar, *American Mineralogist*, V.62, pp. 351-355.

Vergasova, L. P., S. V. Krivovichev, S. N. Britvin, P. C. Burns, V. V. Ananiev (2004). Filatovite, $\text{K}[(\text{Al,Zn})_2(\text{As,Si})_2\text{O}_8]$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka peninsula, *Russia. Eur. J. Miner.*, V.16, pp. 533 - 536.