

Экспериментальное изучение кристаллизации висмутсодержащих минералов

Е. А. Марьина, А. А. Марьин, И. Б. Махина, В. С. Балицкий
Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

marina@iem.ac.ru

В статье изложены результаты экспериментальных исследований по синтезу и изучению морфологии таких висмутсодержащих минералов как эвлитин, силленит и бисмит. Эти минералы крайне редко встречаются в природе в виде хорошо сформированных кристаллов, поэтому изучение их морфологии предпочтительнее на синтетических аналогах.

Ключевые слова: минералы висмута, гидротермальный синтез

Ссылка: Марьина, Е. А., А. А. Марьин, И. Б. Махина, В. С. Балицкий (2012), Экспериментальное изучение кристаллизации висмутсодержащих минералов, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.

Висмут – малораспространенный элемент. Он встречается в природе в виде многочисленных минералов в основном гидротермального происхождения, главные из которых: висмутин или висмутовый блеск (Bi_2S_3), висмут самородный (Bi), бисмит или висмутовая охра (Bi_2O_3), тетрадимит (Bi_2Te_3) и пр. Эти минералы рассеяны и встречаются как примеси в свинцово-цинковых, медных, молибденово-кобальтовых и олово-вольфрамовых рудах. Месторождения собственных руд висмута редки и относительно невелики по масштабам. В виде исключения можно назвать промышленные скопления самородного висмута в Рудных горах (Восточная Германия), Боливии и Австралии. Известно около 90 минералов висмута, но промышленное значение имеют лишь немногие из них.

Нами проведены экспериментальные исследования по выращиванию таких висмутсодержащих минералов как бисмит (Bi_2O_3), силленит ($\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm 8}$) и эвлитин ($\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$). Изучаемые минералы крайне редко встречаются в природе, особенно в виде хорошо образованных кристаллов, поэтому выращивание и изучение их морфологии является весьма актуальной задачей. Кроме того, висмутсодержащие минералы обладают рядом важных технических свойств: сцинтилляционными (эвлитин) и пьезоэлектрическими (силленит), что обуславливает востребованность исследований в данной области.

Методика гидротермального синтеза висмутсодержащих минералов включала в себя подготовку и оснастку автоклавного оборудования, приготовление раствора-минерализатора и шихты и непосредственное проведение экспериментов. Выращивание осуществлялось при относительно невысоких термобарических параметрах (температуры 250-260°C, давление 500 бар).

Кристаллы эвлитина синтезировались в водных растворах NaOH (15%), NH_4F (1-5%) и (впервые в мире) в растворах перекиси водорода H_2O_2 (2-10%). Рост осуществлялся в жаропрочных автоклавах объемом 50 и 225 мл, изготовленных из нержавеющей стали и Cr-Ni сплава. Особенностью примененной нами методики было использование контактных фторопластовых футеровок, позволяющих исключить попадание в раствор элементов, содержащихся в стали автоклавов. В качестве исходной шихты использовали порошкообразные химические реактивы Bi_2O_3 (84 масс.%) и SiO_2 (16 масс.%) квалификации "ОСЧ".

Кристаллы силленита выращивались в 10% растворах NaOH. Синтез проводился во фторопластовых ампулах объемом 5 - 8 мл, которые в количестве 6 штук помещались в жаропрочный автоклав, также футерованный фторопластом. Автоклав заливался тем же раствором с тем же коэффициентом заполнения, что и ампулы. В качестве шихты использовался Bi_2O_3 квалификации "ОСЧ" или NaBiO_3 квалификации "ЧДА". Кроме того в шихту помещались различные добавки: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Zn}$, Ga_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, K_2CrO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$. Bi_2O_3 или NaBiO_3 составляли 95 % от общей массы шихты, а одна из вышеуказанных добавок 5%.

МАРЬИНА И ДР.: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Бисмит образовывался как побочный продукт при синтезе эвлитина и силленита в растворах NaOH (10-15%). В случае отсутствия силленитобразующих добавок происходит 100% образование бисмита.

Исходная навеска шихты с нужными добавками помещалась на дно автоклава (в количестве 5-10 г) или в ампулу (в количестве 1 г), далее заливался раствор-минерализатор с коэффициентом заполнения 0.85 (что при температуре 260°C создавало в автоклаве давление порядка 500 бар). Заряженные таким образом автоклавы герметично закрывались и помещались в электрическую печь сопротивления. Температура проведения эксперимента достигалась регулируемой подачей напряжения на нагреватель. Контроль температуры осуществляли хромель-алюмелевыми термопарами, закрепленными в корпусе автоклава, показания которых выводились на прибор марки "Термодат-25М1". Точность поддержания температуры составляла 1°C. Ввод в режим и вывод из режима опыта осуществлялся по заданной программе и составлял в среднем 30°C/час. Продолжительность экспериментов была от 2 до 20 суток. По завершении опыта автоклавы открывались, содержимое футеровки извлекалось и начинался процесс отделения синтезированных кристаллов от среды кристаллизации.

Полученные кристаллы были исследованы с помощью цифрового электронно-сканирующего микроскопа Tescan VEGA II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 и дисперсионным спектрометром INCA wave 700, дифрактометра ДРОН-«Г» (Со-излучение, железный фильтр) и оптического микроскопа Nikon Eclipse LV 100 POL.

Кристаллы эвлитина, выращенные в различных средах (NaOH, NH_4F , H_2O_2), имеют тетраэдрический облик (рис. 1, 2), однако, в основном это сростки кристаллов с нечетко выраженными гранями. Габитус, максимально сходный с природным, имеют образцы, выращенные в перекиси водорода (рис.1).

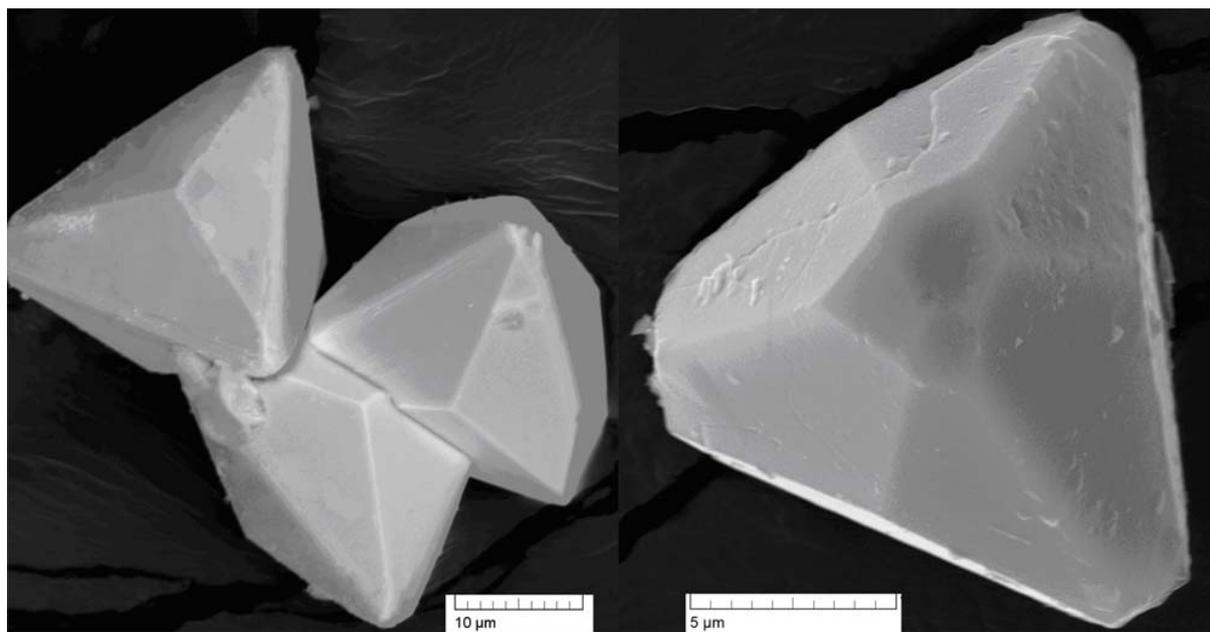


Рис. 1. Кристаллы эвлитина, выращенные в 5% растворе перекиси водорода (фото получено с помощью электронно-сканирующего микроскопа)

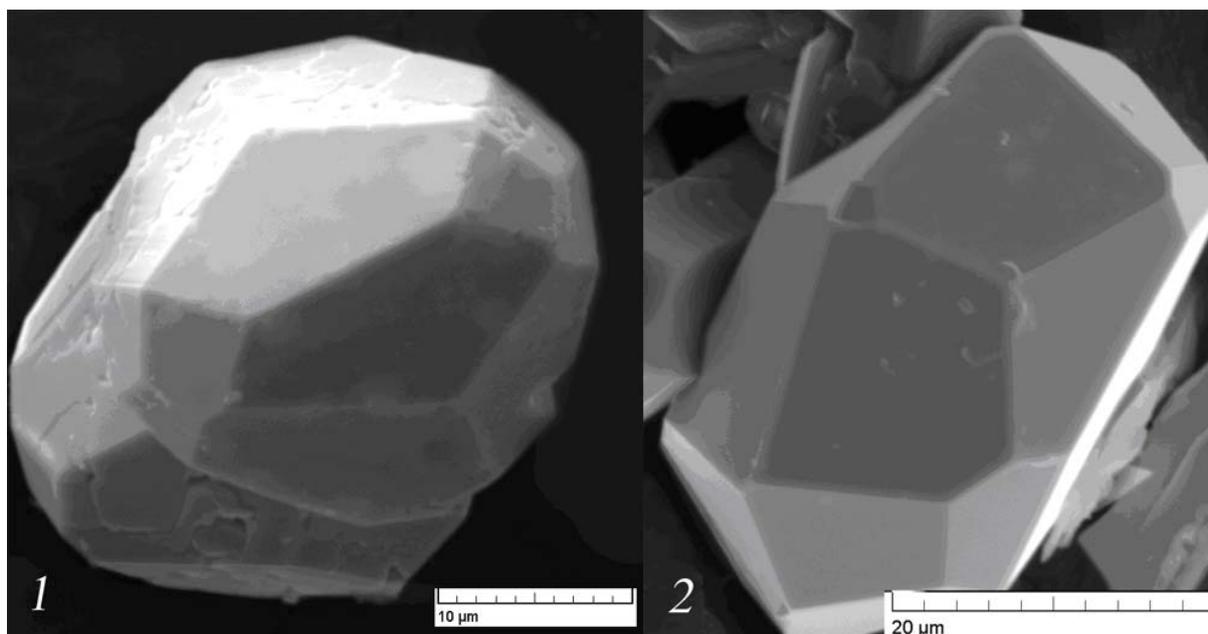


Рис. 2. Кристаллы эвлинита, выращенные в 1 – NaOH и 2 – NH₄F (фото получено с помощью электронно-сканирующего микроскопа)

Кристаллы силленита, выращенные в NaOH, имеют тригон-тритетраэдрический габитус. Наиболее четко выражены грани {100} и {110}. Т.к. в природе силленит встречается в виде тонкозернистых землистых масс, то изучение его габитуса целесообразнее проводить на синтетических кристаллах.

Нами синтезированы цинк-, галлий-, железо-, кремний-, фосфор- и хром- содержащие кристаллы силленитов размером 0,1-0,5 мм. Для цинк-, галлий-, железо- и хром- содержащих кристаллов характерно образование тетраэдров (рис.3.1). Для кремниевых и фосфорных – кубов (рис.3.2).

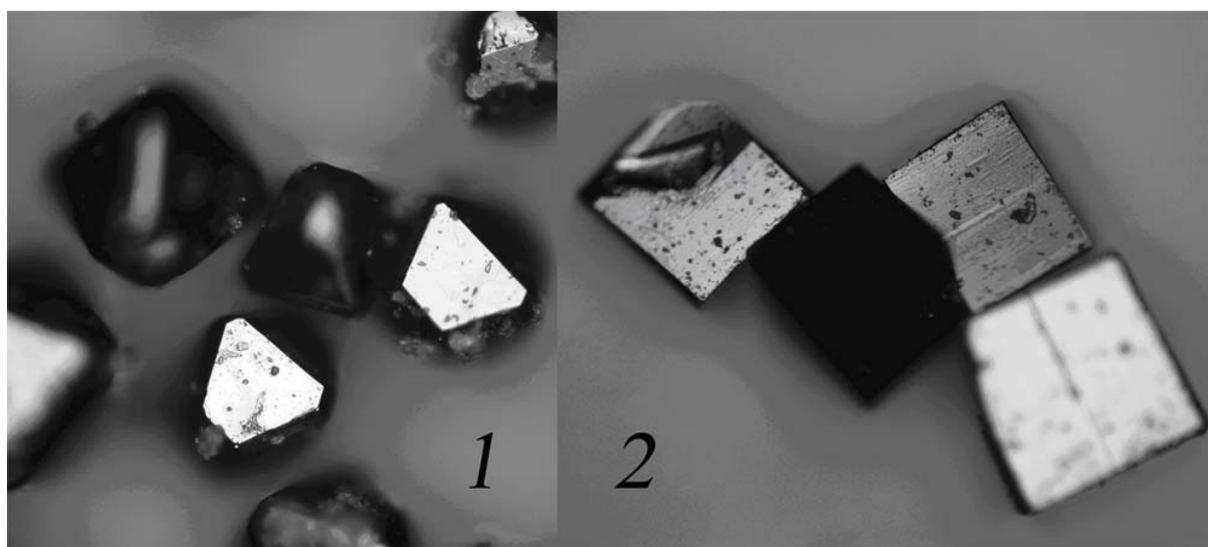


Рис. 3. 1 – Кристаллы галлийсодержащего силленита, 2 – фосфорсодержащего силленита (фото получено с помощью оптического микроскопа)

Бисмит Bi_2O_3 кристаллизуется в моноклинной сингонии, кристаллы псевдоромбические, агрегаты тонкозернистые и порошковатые, в природе обычно встречается в виде корочек на самородном висмуте. Нами бисмит был синтезирован в NaOH. Кристаллы бисмита псевдоромбические, грани плохо сформированы (рис.4).

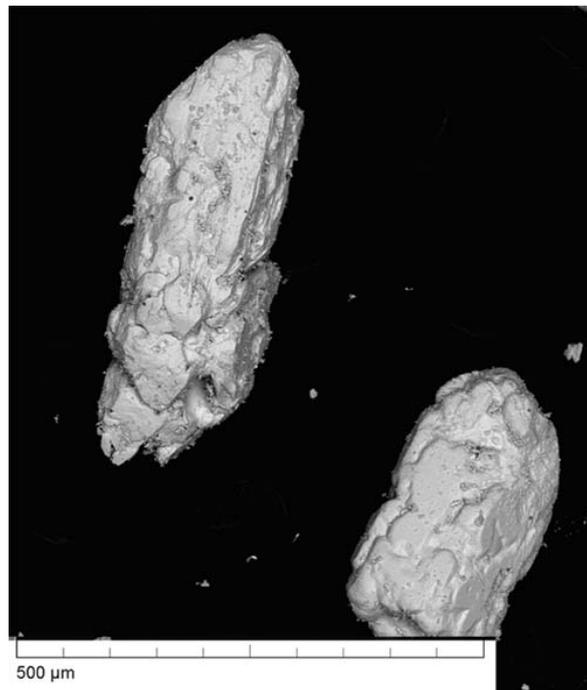


Рис. 4. Кристаллы висмита (фото получено с помощью электронно-сканирующего микроскопа)

Проведенные исследования позволили получить синтетические кристаллы висмутосодержащих минералов, крайне редко встречающихся в природе, а также изучить их габитус.

Литература

Глембоцкий, В. А. и др. (1972). Висмут: Обогащение висмутосодержащих руд, *Душанбе: Дониш*, с. 150.

Каргин, Ю. Ф. и др. (2004). Кристаллы со структурой силленита. Синтез, строение, свойства, *Москва, Азбука-2000*, с. 316.

Марьин, А. А. (1982). Использование метода гидротермального синтеза для изучения кристаллохимических особенностей силленитов. В кн. *Проблемы эксперимента в твердофазной и гидротермальной аппаратуре высокого давления*, Москва, Наука, с.214–219.