

## Форма 503

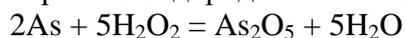
- 3.1 Номер Проекта  
13-05-00887
- 3.2 Название Проекта  
Экспериментальное изучение синтетических фосфор- и мышьяксодержащих полевых шпатов.
- 3.3 Коды классификатора, соответствующие содержанию фактически проделанной работы (заполняется автоматически, коды вносятся из заявки)  
05-221
- 3.4 Объявленные ранее цели Проекта (заполняется автоматически из пункта 10.4 "Цели на 2015 год, связь с основной задачей Проекта" формы 510 отчета за 2014 год)  
Основной задачей проекта является комплексное физико- химическое исследование синтетических фосфор- и мышьяксодержащих полевых шпатов и их твердых растворов с алюмокремниевыми полевыми шпатами. Ранее были синтезированы твердые растворы альбит - фосфорсодержащий полевой шпат. Поэтому цели на 2015 год следующие: (1) синтез твердых растворов системы  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (альбит) -  $\text{NaAl}_2\text{SiAsO}_8$  (мышьяксодержащий полевой шпат) и их рентгеновское изучение; (2) изучение катионообменных равновесий в системе фосфорный полевой шпат - флюид. Кроме того предполагается исследование гидrolитической устойчивости мышьяксодержащих алюмосиликатов (с целью использования их для фиксации мышьяка из отходов горнорудной промышленности).
- 3.5 Полученные в ходе выполнения Проекта важнейшие результаты  
Изучение гетеровалентных замещений в каркасных алюмосиликатах является весьма интересной задачей, позволяющей создавать новые модели твердых растворов и прогнозировать свойства их синтетических аналогов, важных для развития новых технологий. Относительно хорошо изучены гетеровалентные замещения в системе альбит – анортит:  $(\text{Na}+\text{Si}) - (\text{Ca}+\text{Al})$ . Однако практически не изучено гетеровалентное замещение по типу:  $(2\text{Si}^{4+}) - (\text{Al}^{3+}+\text{A}^{5+})$ ; где  $\text{A}^{5+}$  - элемент пятой группы таблицы Менделеева (P, As, Sb?). Находки фосфор- и мышьяксодержащих полевых шпатов в природных комплексах описаны в литературе (London e.a., 1990; Vergasova e.a., 2004). Синтез фосфорсодержащих полевых шпатов выполнен в работах (Simpson, 1977; Бычков и др. 1989). Целью нашей работы было систематическое изучение возможности синтеза полевых шпатов и других каркасных минералов в системах  $(\text{Na,K})-\text{Al}-\text{Si}-(\text{P,As})-\text{O}$ . Синтез мышьяксодержащих алюмосиликатов до сих пор никем не выполнялся, поэтому необходимо было разработать новые методы получения исходных веществ. Первые пробные опыты были выполнены с гелевыми смесями полевошпатового состава и добавлением металлического мышьяка в исходную навеску. Было показано вхождение мышьяка в структуру полевых шпатов, но продукты опытов были негомогенными (встречались полевые шпаты с резко различным содержанием мышьяка), поэтому необходимо было отработать

другие исходные смеси, в частности – на основе оксидов пятивалентного мышьяка и его солей.

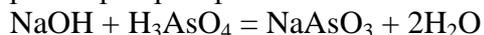
Синтез исходных реактивов. Обычным методом окисления металлического мышьяка является его реакция с концентрированной азотной кислотой. Реакция записывается следующим образом:



Данная реакция продуцирует смесь кислот (ортоарсенатной и азотной), что осложняет получение солей 5-валентного мышьяка (требуется отделение нитратов), кроме того, данная реакция с металлическим мышьяком протекает достаточно бурно, с выбросом большого количества газов. Поэтому нами был отработан оригинальный способ окисления мышьяка перекисью водорода (водным раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Использовали металлический мышьяк марки х.ч. и перекись водорода осч. Реакция окисления записывается как:



Для проведения этой реакции мы использовали диспергированный металлический мышьяк (фракция 0.6÷1.0 мм) и 30% водный раствор перекиси водорода. Для полного окисления мышьяка брался примерно 15% избыток перекиси водорода. В мерный стакан засыпали мышьяк и заливали раствор перекиси водорода. Для запуска реакции необходим первичный подогрев до 40 - 45°C. Очевидно, это связано с началом разложения перекиси водорода и выделения стартового количества кислорода. После чего начинается экзотермическая реакция окисления мышьяка, и для более плавного ее протекания реакционная смесь охлаждалась примерно до 15°C. Полнота протекания реакции контролировалась отсутствием выделения кислорода (в конце процесса стакан опять разогревали до 45 - 50°C) и отсутствием гранул металлического мышьяка. Полученный раствор медленно упаривали и просушивали в стеклоуглеродном стакане на воздухе при температуре от 90 до 200°C. В результате можно получить оксид  $\text{As}_2\text{O}_5$ . Выход реакции составляет около 90%. Ряд опытов по синтезу мышьяксодержащих полевых шпатов был проведен с использованием данного реактива  $\text{As}_2\text{O}_5$ . Однако оксид 5-ти валентного мышьяка очень гигроскопичен и требует специальных условий хранения. Поэтому нами были синтезированы метаарсенаты натрия и калия. Для этого к 10% раствору щелочи (NaOH или KOH) доливали заданное количество раствора ортоарсенатной кислоты по реакции:



Полученный раствор медленно упаривали на водяной бане, а затем просушивали на воздухе в муфельной печи до 350-400°C (до полной дегидратации соли). Метаарсенаты натрия и калия практически не сорбируют воду из воздуха и могут применяться как исходные вещества при синтезе мышьяксодержащих стекол и полевых шпатов.

Синтез P- и As-содержащих стекол. Для синтеза полевых шпатов удобным исходным реактивом являются стекла соответствующих составов.

Стехиометричные стекла, как метастабильная фаза, легко раскристаллизовываются в полевые шпаты (Котельников, 1995). Поэтому для синтеза фосфор- и мышьяксодержащих полевых шпатов были приготовлены стекла соответствующих составов.

Стекла Na-Al-Si-P полевых шпатов. Смеси состава  $\text{NaAl}_2\text{SiPO}_8$  готовились тщательным перемешиванием метафосфата натрия ( $\text{NaPO}_3$ ) с гелевой смесью силлиманита ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ), взятых в стехиометрических пропорциях:  $\text{NaPO}_3 + \text{Al}_2\text{SiO}_5 = \text{NaAl}_2\text{SiPO}_8$ . Смесь загружали в платиновую ампулу, куда добавлялось

10 мас.% воды. Ампула заваривалась на электродуговой сварке и взвешивалась. После чего проводилось плавление стекла при  $T=1250^{\circ}\text{C}$  и  $P=2\text{кбар}$  в течение 24 часов. Опыты проводили на газовых установках высокого давления с внутренним нагревом производства ИЭМ РАН. Анализ полученного стекла проводили оптическим, рентгеновским и микрозондовым методами. Стекло прозрачное, оптически однородное, с небольшим количеством пузырьков газовой фазы. По данным рентгенофазового анализа стекло рентгеноаморфное. Микрозондовое изучение показало гомогенность стекла по составу и его соответствие формуле  $\text{NaAl}_2\text{SiPO}_8$ .

Стекла (Na,K)-Al-Si-As полевых шпатов. Для синтеза стекол составов  $\text{NaAl}_2\text{SiAsO}_8$  и  $\text{KAl}_2\text{SiAsO}_8$  использовали синтезированные реактивы метаарсенатов натрия и калия, а также гелевые смеси силлиманитового состава. Исходные смеси тщательно перемешивали и помещали в платиновые тигли с крышками. Плавление стекол проводили на воздухе, в муфельной печи с силитовыми нагревательными элементами. Температура плавления составляла  $1200^{\circ}\text{C}$ , выдержка в режиме опытов около 2 часов. Точность контроля и регулировки температуры составляла  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ . После опытов полученные стекла анализировали на микрозонде. Стекло системы Na-Al-Si-As имеет достаточно высокую однородность по составу. При сканировании средний состав стекла отвечает формуле  $\text{Na}_{1.08}\text{Al}_{2.12}\text{Si}_{0.91}\text{As}_{0.98}\text{O}_8$ . Однако в стекле встречаются мелкие иголки (диаметр до 1-2 мкм) корунда. «Чистое» стекло, без иголок корунда, имеет состав  $\text{Na}_{0.96}\text{Al}_{1.64}\text{Si}_{1.06}\text{As}_{1.17}\text{O}_8$ . Для калиевой системы получено стекло состава  $\text{K}_{0.90}\text{Al}_{1.62}\text{Si}_{1.06}\text{As}_{1.20}\text{O}_8$ . Полученные составы стекол позволяют их использовать для синтеза мышьяксодержащих полевых шпатов в гидротермальных условиях.

Синтез фаз в системе Na(K) – Al- Si- P- O.

Синтез фосфорсодержащих полевых шпатов проводили двумя разными способами. В первом в качестве стартовых смесей использовали смеси метафосфата натрия и геля силлиманитового состава:  $\text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{NaPO}_3 = \text{NaAl}_2\text{SiPO}_8$ ; во втором способе в качестве стартового материала использовали стекла состава  $\text{NaAl}_2\text{SiPO}_8$ .

По первой методике в ходе синтеза были получены смеси следующих фаз: фосфорсодержащие полевые шпаты (выход ~60%), алюмофосфаты натрия и фосфорсодержащий нефелин. Формула синтезированного фосфорсодержащего Fsp:  $\text{Na}_{0.90}\text{Al}_{1.80}\text{Si}_{1.30}\text{P}_{0.90}\text{O}_8$ . На основе рентгеновских данных определены параметры элементарной ячейки (ПЭЯ) фосфорсодержащего полевого шпата:  $a=8.166(2)[\text{A}]$ ;  $b=13.036(2)[\text{A}]$ ;  $c=7.139(2)$ ;  $\alpha=93.89(2)[^{\circ}]$ ;  $\beta=116.48(2)[^{\circ}]$ ;  $\gamma=89.63(1)$ ;  $V=678.4(4)[\text{A}^3]$ . Эти параметры близки к данным работы (Simpson, 1977). Алюмофосфат натрия представлен изометричными кристаллами в виде параллелепипедов размером до 200 мкм. По данным микрозондового анализа состав алюмофосфата натрия (пересчет на 8 атомов кислорода) следующий:  $\text{Na}_{0.73}\text{Al}_{2.28}\text{Si}_{0.03}\text{P}_{1.66}\text{O}_8$ . По данным изучения спектров комбинационного рассеяния (Др. М.Каливода, Университет г.Мюнхен), в алюмофосфате натрия присутствует молекулярная (?) вода. Фосфорсодержащий нефелин образует мелкие изометричные короткостолбчатые кристаллики размером до 20 мкм. По микрозондовому анализу эти нефелины содержат до 15 мас.%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; их формула (в пересчете на 4 атома кислорода) следующая:  $\text{Na}_{0.66}\text{Al}_{0.86}\text{Si}_{0.97}\text{P}_{0.18}\text{O}_4$ .

Опыты с применением стекла фосфорсодержащего полевого шпата проводили при  $500^{\circ}\text{C}$  и давлении 1 кбар. В результате опытов синтезированы фосфорсодержащие полевые шпаты ряда  $\text{NaAl}_2\text{SiPO}_8 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  с мольной

долей  $\text{NaAl}_2\text{SiPO}_8$  до 0.86. Метод дает хорошие результаты, так как продуцирует практически монофазные фосфорсодержащие полевые шпаты (выход около 85%). Ранее нами (Kotelnikov et al, 2012) были получены щелочные полевые шпаты с различным содержанием фосфора и мышьяка. Показано, что изоморфные замещения в P(As)-содержащих полевых шпатах близки к схеме:  $2\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + (\text{P,As})^{5+}$ . Удобной формой представления данного типа изоморфизма являются зависимости содержания (в атомных количествах) 2-х атомов кремния от суммы  $[\text{Al}+\text{P}(\text{As})]$ . Мольная доля фосфор (мышьяк)-содержащих полевых шпатов (в алюмосиликатных полевых шпатах) может рассчитываться из следующих зависимостей:

$$X_{(\text{P,As-Fsp})} = 1.5 - 0.25 \cdot (2\text{Si}) \quad (1)$$

$$X_{(\text{P,As-Fsp})} = -0.5 + 0.5 \cdot [\text{Al}+\text{P}(\text{As})] \quad (2)$$

где  $X_{(\text{P,As-Fsp})} = [\text{Na}(\text{K})\text{Al}_2\text{SiP}(\text{As})\text{O}_8] / \{[\text{Na}(\text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8] + [\text{Na}(\text{K})\text{Al}_2\text{SiP}(\text{As})\text{O}_8]\}$ . В результате опытов синтезированы фосфорсодержащие полевые шпаты ряда  $\text{NaAl}_2\text{SiPO}_8 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  с мольной долей  $\text{NaAl}_2\text{SiPO}_8$  до 1. В качестве примесной фазы, в продуктах опытов встречен алюмофосфат натрия  $\text{Na}_{0.74}(\text{Al}_{2.30}\text{Si}_{0.02}\text{P}_{1.65})_{3.97}\text{O}_8$ . В системе альбит – фосфорный полевой шпат были синтезированы следующие составы полевых шпатов ( $X_{(\text{P-Fsp})}$ ): 0,45; 0,5; 0,75; 0,8; 0,86; 1.0. Для этих полевых шпатов проведено уточнение параметров элементарных ячеек (ПЭЯ). Параметры элементарных ячеек синтезированных фосфорсодержащих полевых шпатов приведены в табл.1 (прилож. файл).

С учетом данных Симпсона (1977); Кролля и Риббе (1980) были рассчитаны следующие концентрационные зависимости ПЭЯ от состава ( $X_{(\text{P-Fsp})}$ ):

$$a = 8.1559 - 0.06224 \cdot X + 0.25677 \cdot (X)^2 - 0.1882 \cdot (X)^3 \quad (\pm 0.003) \text{ [Å]};$$

$$b = 12.87139 + 0.10236 \cdot X - 0.17114 \cdot (X)^2 + 0.22318 \cdot (X)^3 \quad (\pm 0.001) \text{ [Å]};$$

$$c = 7.10793 + 0.01064 \cdot X + 0.09056 \cdot (X)^2 - 0.07047 \cdot (X)^3 \quad (\pm 0.002) \text{ [Å]};$$

$$\alpha = 93.5233 + 0.96411 \cdot X - 1.56602 \cdot (X)^2 + 1.11934 \cdot (X)^3 \quad (\pm 0.06) \text{ [°]};$$

$$\beta = 116.441 - 0.21539 \cdot X + 0.66640 \cdot (X)^2 - 0.27556 \cdot (X)^3 \quad (\pm 0.02) \text{ [°]};$$

$$\gamma = 90.254 - 2.85524 \cdot X + 6.2915 \cdot (X)^2 - 3.88673 \cdot (X)^3 \quad (\pm 0.11) \text{ [°]};$$

$$V = 666.40 + 2.35472 \cdot X + 16.78776 \cdot (X)^2 - 8.99242 \cdot (X)^3 \quad (\pm 0.45) \text{ [Å}^3\text{]},$$

где X – мольная доля фосфорного полевого шпата.

Показана близкая к линейной зависимость объема твердого раствора от состава. Данная зависимость отличается небольшим отклонением от идеальности.

Избыточный объем смешения можно описать несимметричной двухпараметрической моделью Маргулеса:  $V^e = X^2 \cdot (1-X) \cdot W1 + (1-X)^2 \cdot X \cdot W2$ .

Методом наименьших квадратов определены величины модели:  $W1 = 2.12(19)$ ;  $W2 = -8.06(25) \text{ [Å}^3\text{]}$ .

Синтез твердых растворов в системе  $\text{NaAl}_2\text{SiPO}_8 - \text{KAl}_2\text{SiPO}_8$

Синтез твердых растворов проводили по методу Симпсона (1977).

Стехиометричные смеси стекол (составов  $\text{NaAl}_2\text{SiPO}_8$  и  $\text{KAl}_2\text{SiPO}_8$ ) загружали в платиновые ампулы и добавляли небольшое количество воды (~10 мас.% от массы навески). Ампулы загружались в реактор установки высокого газового давления и нагревали до 1250°C при P=3 кбар для плавления и гомогенизации исходных смесей. После выдержки в течение трех часов температуру и давление снижали до 600°C и P=1 кбар и при данных параметрах выдерживали 5 суток. Продукты опытов анализировали на микронзонде. Было показано, что в опытах главной фазой были натрий-калиевые фосфорсодержащие полевые шпаты, кроме того, встречались берлинит ( $\text{AlPO}_4$ ) и неизвестная фаза с относительно большим содержанием фосфора и средним составом:

$(\text{Na,K})_{1.27 \pm 0.22}(\text{Al}_{1.32 \pm 0.05}\text{Si}_{0.73 \pm 0.12}\text{P}_{1.57 \pm 0.08})_{3.62 \pm 0.08}\text{O}_8$ . Эта фаза также как и полевой шпат характеризуется изоморфным замещением натрия и калия. За счет

присутствия берлинита в продуктах опытов, составы твердых растворов полевых шпатов несколько обеднены фосфорным миналом, среднее содержание  $(\text{Na,K})\text{Al}_2\text{SiPO}_8$ , рассчитанное по формулам (1), (2), (в единицах мольных долей) составляет  $0.91 \pm 0.02$ . В результате проведенных опытов можно сделать вывод о полной изоморфной смесимости в натрий-калиевых фосфорсодержащих полевых шпатах (при  $600^\circ\text{C}$  и  $P=1$  кбар) – синтезированы следующие составы (по мольной доле калия в полевых шпатах): 0; 0.11; 0.19; 0.40; 0.42; 0.46; 0.62; 0.72; 0.89 и 1.0. Были выполнены рентгеновские исследования синтезированных твердых растворов  $(\text{Na,K})\text{Al}_2\text{SiPO}_8$ ; на основании которых были рассчитаны параметры элементарных ячеек полевых шпатов. Следует отметить, что до состава  $X_{\text{K}}^{\text{Fsp}} = 0.89$  структура полевых шпатов соответствует пространственной группе C1. В то же время по данным Симпсона (1977) калиевый минал фосфорсодержащих полевых шпатов является моноклинным (пространственная группа C2/m). Параметры элементарных ячеек (ПЭЯ) приведены в табл. 2 (прилож. файл).

С учетом данных Симпсона (1977) были рассчитаны следующие концентрационные зависимости ПЭЯ от состава (Na,K)- фосфорсодержащих полевых шпатов:

$$\begin{aligned} a &= 8.1638 + 0.49196 * X - 0.03506 * (X)^2 (\pm 0.002) [\text{Å}]; \\ b &= 13.0185 + 0.058601 * X + 0.0064322 * (X)^2 (\pm 0.003) [\text{Å}]; \\ c &= 7.1403 + 0.074882 * X - 0.011928 * (X)^2 (\pm 0.001) [\text{Å}]; \\ \alpha &= 94.009 - 5.80686 * X + 1.92299 * (X)^2 (\pm 0.10) [^\circ]; \\ \beta &= 116.632 - 1.06797 * X + 0.43095 * (X)^2 (\pm 0.02) [^\circ]; \\ \gamma &= 89.86 - 0.18351 * X + 0.31271 * (X)^2 (\pm 0.02) [^\circ]; \\ V &= 676.36 + 62.438 * X - 8.49451 * (X)^2 (\pm 0.31) [\text{Å}^3], \end{aligned}$$

где  $X$  – мольная доля калиевого минала фосфорного полевого шпата.

Для определения состава (Na,K)- фосфорсодержащих полевых шпатов по величинам ПЭЯ предложены следующие уравнения:

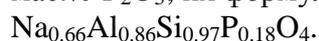
$$\begin{aligned} X &= -0.320 + 1.89645 * (a-8) + 0.37084 * (a-8)^2 (\pm 0.01) \\ X &= 1.02016 - 0.365449 * (\alpha-90) + 0.028073 * (\alpha-90)^2 (\pm 0.03) \\ X &= -0.004501 + 0.015529 * (V-676) + 5.49703 * (V-676)^2 (\pm 0.01), \end{aligned}$$

где  $X$  – мольная доля калиевого минала фосфорного полевого шпата;  $a$  – параметр элементарной ячейки, [Å];  $\alpha$  – параметр элементарной ячейки (угол) [°];  $V$  – объем элементарной ячейки, [Å<sup>3</sup>].

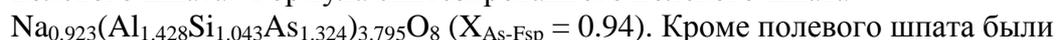
Данные зависимости позволяют рассчитывать составы твердых растворов натрий-калиевых фосфорсодержащих полевых шпатов по величинам ПЭЯ со средней точностью 1.5-2 мол%. Показана близкая к линейной зависимость объема твердого раствора от состава. Данная зависимость отличается небольшим отклонением от идеальности. Избыточный объем смешения можно описать несимметричной двупараметрической моделью Маргулеса:  $V^e = X^2 * (1-X) * W1 + (1-X)^2 * X * W2$ . Методом наименьших квадратов определены величины модели:  $W1 = 7.97(7)$ ;  $W2 = 8.56(15)$  [Å<sup>3</sup>].

Синтез других фаз в системе Na(K) – Al – Si – P – O. Кроме содержащих фосфор полевых шпатов, были синтезированы еще и фосфорсодержащие нефелины и алюмофосфат натрия. Алюмофосфат натрия представлен изометричными кристаллами в виде параллелепипедов размером до 200 мкм. По данным микронзондового анализа состав алюмофосфата натрия (пересчет на 8 атомов кислорода) следующий:  $\text{Na}_{0.73}\text{Al}_{2.28}\text{Si}_{0.03}\text{P}_{1.66}\text{O}_8$ . По данным изучения спектров комбинационного рассеяния (Др. М.Каливода, Университет г. Мюнхен), в алюмофосфате натрия присутствует молекулярная вода. Фосфорсодержащий нефелин образует мелкие изометричные короткостолбчатые кристаллики

размером до 20 мкм. По микронзондовому анализу эти нефелины содержат до 15 мас.% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; их формула (в пересчете на 4 атома кислорода) следующая:

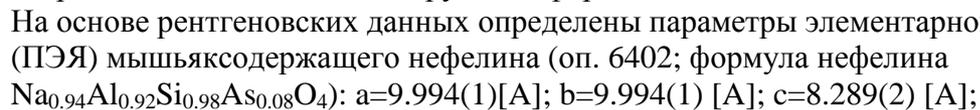


Синтез фаз в системе Na-Al-Si-As-O. Опыты проводили в гидротермальных условиях, при 600 и 700°C и давлении 1.5 кбар. В первых сериях опытов в качестве исходных материалов использовали смесь оксида мышьяка (As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), геля силлиманита и карбоната натрия. В качестве затравки в стартовую навеску добавляли 1 мас.% природного альбита. Синтез полевого шпата с формулой NaAl<sub>2</sub>SiAsO<sub>8</sub> показал выход реакции не более 20% мышьяксодержащего полевого шпата. Формула синтезированного полевого шпата



Кроме полевого шпата были синтезированы мышьяксодержащие нефелины и алюмоарсенаты натрия. В других сериях опытов в качестве стартового материала использовали стекла составов NaAl<sub>2</sub>SiAsO<sub>8</sub>, полученных при 1200-1300°C из смесей NaAsO<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, взятых в эквимолярных пропорциях. В этих опытах получен практически 80% выход мышьяксодержащего полевого шпата. Методом XANES (АНКА, Технологический институт, г. Карлсруэ, Германия) определено валентное состояние мышьяка в полевых шпатах, нефелинах и алюмоарсенатах натрия.

Показано, что доминирующей формой является пятивалентный мышьяк. На основе рентгеновских данных определены параметры элементарной ячейки (ПЭЯ) мышьяксодержащего нефелина (оп. 6402; формула нефелина



Впервые выполнено определение структуры и рассчитаны параметры элементарной ячейки алюмоарсената натрия (проф. О.В. Якубович, кафедра кристаллографии Геологического факультета МГУ). Алюмоарсенат натрия характеризуется орторомбической сингонией (пространственная группа Ibam), параметры элементарной ячейки следующие: a=7.4548(4)[A]; b=11.3278(12)[A]; c=17.4732(13)[A]; V=1475.55(16)[A<sup>3</sup>].

В системе NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> – NaAl<sub>2</sub>SiAsO<sub>8</sub> при T=650°C и P=1.5 кбар были синтезированы твердые растворы полевых шпатов с мольной долей As- минала 0–0.40 и 0.89–0.98. Существуют ли твердые растворы в интервале X<sub>As</sub><sup>Fsp</sup>=0.4 – 0.89 пока неясно. Рассчитаны параметры элементарных ячеек мышьяксодержащих полевых шпатов с мольной долей As- минала X<sub>As</sub><sup>Fsp</sup>=0.4 и 0.95: значения приведены в табл.3 (прилож. файл).

В гидротермальных условиях при 650°C и P=1 кбар из стекла соответствующего состава был синтезирован калиевый минерал мышьяксодержащего полевого шпата состава K<sub>0.81</sub>Al<sub>1.84</sub>Si<sub>1.05</sub>As<sub>1.15</sub>O<sub>8</sub> (X<sub>As</sub><sup>Fsp</sup>=0.98). Параметры элементарной ячейки данного полевого шпата приведены в таблице 4 (прилож. файл).

В результате обобщения наших экспериментальных и имеющихся в литературе данных по параметрам элементарных ячеек полевых шпатов мы отстроили зависимость параметров элементарных ячеек щелочных полевых шпатов от среднего размера тетраэдрических катионов в структуре типа AO<sub>4</sub>, где А – такие катионы как В, Al, Ga, Fe, Si, Ge, Р, As. ПЭЯ различных щелочных полевых шпатов приведены в табл. 5 (прилож. файл).

Зависимости параметров “а” и “V” для различных полевых шпатов в зависимости от среднего размера тетраэдрического катиона (R<sub>i</sub>) были аппроксимированы уравнениями второй степени, для натровой серии щелочных полевых шпатов:

$$a = 5.828 + 7.4859*(R_i) - 4.9377*(R_i)^2; [A] \pm 0.015$$

$$V = -180.29 + 3007.31*(R_i) - 2428.48*(R_i)^2; [A]^3 \pm 2.5;$$

Для калиевой серии щелочных полевых шпатов:

$$a = 3.9269 + 17.7889*(R_i) - 16.14689*(R_i)^2; [A] \pm 0.012$$

$$V = -310.681 + 3672.66*(R_i) - 2965.006*(R_i)^2; [A]^3 \pm 3.4.$$

Синтез мышьяксодержащего содалита проводился в рамках исследования по созданию алюмосиликатных матричных материалов, надежно фиксирующих мышьяк, что необходимо для иммобилизации мышьяксодержащих техногенных отходов промышленности России. Для оценки возможности фиксации мышьяка в минеральные матрицы каркасных алюмосиликатов были проведен синтез мышьяксодержащего содалита. Опыты по синтезу As-содержащего содалита проводили в гидротермальных условиях, при  $T=450^{\circ}\text{C}$  и давлении 1 кбар. В качестве исходных реактивов использовали гель нефелина ( $\text{NaAlSiO}_4$ ), синтетический метаарсенат натрия ( $\text{NaAsO}_3$ ), хлорид натрия ( $\text{NaCl}$ ) и дистиллированную воду. В качестве затравки применяли природный хлорсодалит (Ловозерский массив). Соотношение солей  $\text{NaCl}:\text{NaAsO}_3$  в опытах было 1:1. Продолжительность опытов составляла 20 суток. Продукты опытов изучали методами микрорентгеноспектрального анализа и рентгеновским. Показано, что были синтезированы мышьяксодержащие содалиты ( $\text{As}_2\text{O}_5$  до 1.25 мас.%).

Данные рентгенофазового анализа указывают на наличие содалита в продуктах опытов. Для As-содержащего содалита были определены ПЭЯ:  $a = 8.8785(2) [A]$ ,  $V=699.87(4) [A]^3$ . Идеализированная формула синтетического содалита (с учетом потери натрия при съемке) следующая:

$\text{Na}_{8.01}(\text{Al}_{5.89}\text{Si}_{6.11})_{12.00}\text{O}_{24.05}[\text{Cl}_{1.91}(\text{AsO}_3)_{0.10}]_{2.01}$ . Мольная доля мышьяка в синтетических содалитах ( $X_{\text{As}}^{\text{Sod}} = \text{As}/(\text{As}+\text{Cl})$ ) равна 0.05. Таким образом, показано, что мышьяк обогащает флюид относительно содалита:  $K = (X_{\text{As}}^{\text{fl}})/(X_{\text{As}}^{\text{Sod}}) \approx 10$ . В дальнейшем были синтезированы содалиты с содержанием  $\text{As}_2\text{O}_5$  до 2.8 мас.%. Необходимы дальнейшие исследования для оценки устойчивости содалита как матричного материала для иммобилизации мышьяка.

### 3.6 Сопоставление полученных результатов с мировым уровнем

Полученные результаты соответствуют мировому уровню и являются оригинальными

#### 3.7.1 Методы и подходы, использованные в ходе выполнения Проекта (описать, уделив особое внимание степени оригинальности и новизны)

Для синтеза фосфорсодержащих полевых шпатов использовали в качестве исходных стекла полевых шпатов состава  $\text{NaAl}_2\text{SiPO}_8$ , полученных при плавлении стехиометричных смесей метафосфата натрия и геля состава  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  на установке высокого газового давления при 1250 С и давлении 4 кбар в присутствии 5% воды. Полученные стекла характеризовались высокой степенью гомогенности и их химические составы соответствовали заданным. Для получения гомогенных стекол мышьяксодержащих полевых шпатов ( $\text{NaAl}_2\text{SiAsO}_8$ ) проводили плавление стехиметричных смесей метаарсената натрия и геля состава  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  при 1300 С в печи КО-14 (на воздухе), причем процесс плавления проводили дважды для каждого образца. Для синтеза полевых мышьяксодержащих полевых шпатов в гидротермальных условиях применяли специальные составы загрузки, препятствующие выщелачиванию оксида  $\text{As}_2\text{O}_5$  из исходного материала. Процессы гидротермального синтеза мышьяксодержащих полевых шпатов проводили в специальных условиях,

отвечающих высокому потенциалу кислорода (применяли буфер Cu-CuO) и добавки перекиси водорода. Степень окисления мышьяка в продуктах опытов определяли методом XANES на ускорителе ANKA (Институт технологий Карлсруэ, Германия). Все указанные методы являются оригинальными.

- 3.7.2 Вклад каждого члена коллектива в выполнение Проекта в 2015 году (указать работу, выполненную каждым членом коллектива по Проекту в 2015 году с новой строки)
- Котельников А.Р. - синтез фаз, расчет параметров элементарных ячеек, подготовка материалов к публикации  
Сук Н.И. - анализ фаз на микронзонде, подготовка материалов к публикации  
Ковальская Т.Н. - рентгеновские исследования, подготовка материалов к публикации
- 3.8.1 Количество научных работ, опубликованных в ходе выполнения Проекта (за весь период выполнения Проекта, цифрами)
- 10
- 3.8.1.1 Из них в изданиях, включенных в перечень ВАК
- 1
- 3.8.1.2 Из них в изданиях, включенных в библиографическую базу данных РИНЦ
- 1
- 3.10.1.3 Из них в изданиях, включенных в международные системы цитирования (библиографические и реферативные базы научных публикаций)
- 1
- 3.8.2 Количество научных работ, подготовленных в ходе выполнения Проекта и принятых к печати в 2015 году (цифрами)
- 0
- 3.9 Участие в 2015 году в научных мероприятиях по тематике Проекта (каждое мероприятие с новой строки, указать названия мероприятий и тип доклада)
- Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ-2015) 21-22 апреля 2015 - стендовый доклад  
VIII Международный симпозиум «Минеральное разнообразие - исследование и сохранение» 9-12 октября 2015 - стендовый доклад
- 3.10 Участие в 2015 году в экспедициях по тематике Проекта, которые проводились при финансовой поддержке Фонда (указать номера проектов)
- нет
- 3.11.1 Финансовые средства, полученные в 2015 году от Фонда (указать общий объем, в руб.)

430000,00

3.11.2. Финансовые средства, полученные в 2014 году от Фонда (указать общий объем, в руб.)

330000,00

3.11.3. Финансовые средства, полученные в 2013 году от Фонда (указать общий объем, в руб.)

330000,00

3.12 Адреса (полностью) ресурсов в Интернете, подготовленных авторами по данному проекту, например, <http://www.somewhere.ru/mypub.html>

нет

3.13 Библиографический список всех публикаций по проекту за весь период выполнения проекта, в порядке значимости: монографии, статьи в научных изданиях, тезисы докладов и материалы съездов, конференций и т.д.

1. Yakubovich Olga V., Kotelnikov Alexey R., Suk Natalya I., Chukanov Nikita V. The novel arsenate  $\text{Na}_3\text{Al}_5\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_4$ : crystal structure and topological relations with minerals of the palermoite and carmitite-attakolite families. *European Journal of Mineralogy*, 2015, v 27, № 6.

2. Алексей Котельников, Валерий Ананьев, Андрей Ковальский, Наталия Сук. Синтез фосфор - и мышьяк-содержащих полевых шпатов. В сборнике докладов VII Международного симпозиума «Минеральное разнообразие - исследование и сохранение», 7-10 октября 2011. София, Болгария. Национальный музей «Земля и люди». Фонд «Земля и люди», София. 2013. С. 31-35.

3. Котельников А.Р., Т.И. Щекина, Е.Н. Граменицкий, З.А. Котельникова, Й. Готтлишер, Н.И. Сук, Е.С. Зубков, Ю.А. Куликова. Изоморфизм в каркасных алюмосиликатах (экспериментальные исследования). Материалы минералогического семинара с международным участием «Проблемы и перспективы современной минералогии» (Юшкинские чтения – 2014), Сыктывкар, Республика Коми, Россия, 19-22 мая 2014 г. Сыктывкар. Изд. «Геопринт». 2014. С. 173-174.

4. Котельников А.Р., Ю.Б. Шаповалов, К.В. Мартынов, В.И. Тихомирова, Г.М. Ахмеджанова, А.М. Ковальский, В.А. Суворова, Н.И. Сук. Минералы как матричные материалы для безопасного захоронения РАО в горных породах. Материалы минералогического семинара с международным участием «Проблемы и перспективы современной минералогии» (Юшкинские чтения – 2014), Сыктывкар, Республика Коми, Россия, 19-22 мая 2014 г. Сыктывкар. Изд. «Геопринт». 2014. С. 256-257.

5. Алексей Р. Котельников, Готтлишер Й., Сук Н.И., Ананьев В.В., Куликова Ю.А. Синтез фосфор- и мышьяксодержащих каркасных силикатов (полевых шпатов и фельдшпатоидов). В сборнике докладов VII Международного симпозиума «Минеральное разнообразие - исследование и сохранение», 11-14 октября 2013. София, Болгария. Национальный музей «Земля и люди». Фонд «Земля и люди», София. 2014. С. 29-39.

6. Котельников А.Р., Готтлишер Й., Сук Н.И., Ананьев В.В. Синтез мышьяк-содержащих минералов (полевых шпатов, нефелина и кальсилита) и их

рентгеновское изучение. Тез. докл. Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ-2013) 16-17 апреля 2013. Москва. ОНТИ ГЕОХИ РАН. 2013, С. 51.

7. Alexey R. Kotelnikov, J. Goettlicher, N.I. Suk, V.V Ananyev, J.A. Kulikova. Synthesis and investigation of P- and As-bearing feldspars. Abstracts VII International Symposium "Mineral diversity: research and preservation" 11-14 October 2013. Earth and Man National Museum. Sofia, Bulgaria. P. 6.

8. Куликова Ю.А., Котельников А.Р. Синтез As-содержащего содалита. Тез. докл. Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ-2014) 15-16 апреля 2014. Москва. ОНТИ ГЕОХИ РАН. 2014. С. 46.

9. Alexey Kotelnikov, Nataliya Suk. (P, As)-bearing feldspars. Abstracts VIII International Symposium "Mineral diversity: research and preservation" 9-12 October 2015. Earth and Man National Museum. Sofia, Bulgaria. 2015. P. 6.

10. Котельников А.Р., Сук Н.И., Емельянова В.Н., Якубович О.В. P, As-содержащие алюмосиликаты. Тез. докл. Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ-2015) 21-22 апреля 2015. Москва. ОНТИ ГЕОХИ РАН. 2015. С. 46-47.

3.14 Приоритетное направление развития науки, технологий и техники РФ, которому, по мнению исполнителей, соответствуют результаты данного проекта

Рациональное природопользование

3.15 Критическая технология РФ, которой, по мнению исполнителей, соответствуют результаты данного проекта

Технологии мониторинга и прогнозирования состояния окружающей среды, предотвращения и ликвидации ее загрязнения

3.16 Основное направление технологической модернизации экономики России, которому, по мнению исполнителей, соответствуют результаты данного проекта

не очевидно

## Основные результаты проекта

За текущий период фактически были выполнены следующие исследования по проблеме изучения фосфор- и мышьяксодержащих полевых шпатов.

1. Разработаны методы приготовления исходных материалов для синтеза указанных полевых шпатов (метаарсенатов Na и K, стекол составов  $(\text{Na,K})\text{Al}_2\text{SiP}(\text{As})\text{O}_8$  и др.).

2. В гидротермальных условиях синтезированы различные минералы: для системы Na(K)-Al-Si-P-O - полевые шпаты, нефелины, алюмофосфаты натрия, ортофосфаты алюминия; для системы Na(K)-Al-Si-As-O - полевые шпаты, нефелины, алюмоарсенаты натрия, содалиты. Для ряда впервые синтезированных фаз определены параметры элементарных ячеек (ПЭЯ). Для алюмоарсената натрия выполнено рентгеновское определение структуры (доктор О.В.Якубович, Геологический ф-т МГУ).

3. Впервые синтезированы твердые растворы систем  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAl}_2\text{SiPO}_8$  и  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAl}_2\text{SiAsO}_8$ . Показано существование непрерывного твердого раствора альбит – фосфор-содержащий полевой шпат и ограниченного (по предварительным данным) в системе альбит – мышьяксодержащий полевой шпат. Определены ПЭЯ твердых растворов системы альбит – P- содержащий полевой шпат, показана близость данного твердого раствора к идеальному.

4. При  $600^\circ\text{C}$  и давлении 1.5 кбар синтезированы твердые растворы (Na,K)-фосфорсодержащих полевых шпатов. Показано, что при данных условиях существует ряд непрерывных твердых растворов. Определены ПЭЯ твердых растворов этих полевых шпатов, показано, что они соответствуют пространственной группе C1 по крайней мере до состава с 90 мол.% калиевого минала. Твердые растворы (Na,K)- фосфорсодержащих полевых шпатов имеют незначительное отклонение от идеальности.

5. Синтезированы натровый и калиевый миналы мышьяксодержащих полевых шпатов. Показано, что ПЭЯ калиевого минала близки к ПЭЯ природного филатовита.

6. На основе оригинальных и литературных данных оценена количественная зависимость размера элементарных ячеек полевых шпатов от среднего радиуса тетраэдрического катиона.

7. С целью разработки матриц для фиксации техногенного мышьяка, проведен синтез мышьяксодержащего содалита. Этот содалит может контаминировать до 2.8 мас.%  $\text{As}_2\text{O}_5$  и может быть использован в качестве матричного материала для иммобилизации мышьяка.

## Список публикаций

1. Alexey Kotelnikov, Nataliya Suk. (P, As)-bearing feldspars. Abstracts VIII International Symposium "Mineral diversity: research and preservation" 9-12 October 2015. Earth and Man National Museum. Sofia, Bulgaria. 2015. P. 6.

В системе альбит – фосфорный полевой шпат При 500°C и давлении 1 кбар синтезированы фосфорсодержащие полевые шпаты ряда  $\text{NaAl}_2\text{SiPO}_8 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ; ( $X_{(\text{P-Fsp})}$ ): 0,45; 0,5; 0,75; 0,8; 0,86. Для этих полевых шпатов проведено уточнение параметров элементарных ячеек. Показана близкая к линейной зависимость объема твердого раствора от состава. Избыточный объем смешения описан несимметричной двухпараметрической моделью Маргулеса:  $V^e = X^2 \cdot (1-X) \cdot W1 + (1-X)^2 \cdot X \cdot W2$ . Методом наименьших квадратов определены величины модели:  $W1=2.12(19)$ ;  $W2= -8.06(25)$  [ $\text{Å}^3$ ].

Синтез фаз в системе Na-Al-Si-As-O проводили в гидротермальных условиях, при 600 и 700°C и давлении 1.5 кбар. Кроме полевого шпата были синтезированы мышьяксодержащие нефелины и алюмоарсенаты натрия. На основе рентгеновских данных определены параметры элементарной ячейки мышьяксодержащего нефелина. Оценены параметры элементарной ячейки мышьяк-содержащего полевого шпата.

2. Котельников А.Р., Сук Н.И., Емельянова В.Н., Якубович О.В. Р, As-содержащие алюмосиликаты. Тез. докл. Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ-2015) 21-22 апреля 2015. Москва. ОНТИ ГЕОХИ РАН. 2015. С. 46-47.

В системе альбит – фосфорный полевой шпат при 500°C и давлении 1 кбар синтезированы фосфорсодержащие полевые шпаты ряда  $\text{NaAl}_2\text{SiPO}_8 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ; ( $X_{(\text{P-Fsp})}$ ): 0,45; 0,5; 0,75; 0,8; 0,86. Для этих полевых шпатов проведено уточнение параметров элементарных ячеек. Показана близкая к линейной зависимость объема твердого раствора от состава. Избыточный объем смешения описан несимметричной двухпараметрической моделью Маргулеса:  $V^e = X^2 \cdot (1-X) \cdot W1 + (1-X)^2 \cdot X \cdot W2$ . Методом наименьших квадратов определены величины модели:  $W1=2.12(19)$ ;  $W2= -8.06(25)$  [ $\text{Å}^3$ ].

Синтез фаз в системе Na-Al-Si-As-O проводили в гидротермальных условиях, при 600 и 700°C и давлении 1.5 кбар. Кроме полевого шпата были синтезированы мышьяксодержащие нефелины и алюмоарсенаты натрия. На основе рентгеновских данных определены параметры элементарной ячейки мышьяксодержащего нефелина. Впервые выполнено определение структуры и рассчитаны параметры элементарной ячейки алюмоарсената натрия. Оценены параметры элементарной ячейки мышьяк-содержащего полевого шпата.

3. Yakubovich Olga V., Kotelnikov Alexey R., Suk Natalya I., Chukanov Nikita V. The novel arsenate  $\text{Na}_3\text{Al}_5\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_4$ : crystal structure and topological relations with minerals of the palermoite and carmitite-attakolite families. European Journal of Mineralogy, 2015, v 27, № 6.

В гидротермальных условиях при 873°K и 0.15 ГПа была синтезирована новая фаза  $\text{Na}_3\text{Al}_5\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_4$ . Она кристаллизуется в орторомбической пространственной группе *Ibam*, параметры элементарной ячейки  $a = 7.4614(8)$ ,  $b = 17.468(3)$ ,  $c = 11.282(1)$  Å,  $V = 1470.5(3)$  Å<sup>3</sup>, and  $Z = 4$ . Структура сложена цепями октаэдров  $\text{AlO}_6$ , эти цепи параллельны направлению [001]. Одни тетраэдры  $\text{AsO}_4$  «сшивают» эти цепочки, другие находятся в каналах структуры, в то время как другие тетраэдры  $\text{AsO}_4$  соединяют их в трехмерный каркас, с каналами, заполненными атомами натрия.

4. Алексей Котельников, Валерий Ананьев, Андрей Ковальский, Наталия Сук. Синтез фосфор- и мышьяк-содержащих полевых шпатов. В сборнике докладов VII Международного симпозиума «Минеральное разнообразие - исследование и сохранение», 7-10 октября 2011. София, Болгария. Национальный музей «Земля и люди». Фонд «Земля и люди», София. 2013. С. 31-35.

Был проведен синтез фосфор- и мышьяксодержащих натриевых (калиевых) полевых шпатов в гидротермальных условиях при  $T = 400$  и  $600^\circ\text{C}$ ,  $P = 1.5$  кбар. Исходными смесями служили смеси солей и гелей:  $\text{NaPO}_3 + \text{Al}_2\text{SiO}_5$  (гель силлиманита);  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  (или  $\text{NaOH} + \text{As}_2\text{O}_5$ ) +

$\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (гель силлиманита) +  $\text{SiO}_2$ . 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):  $2\text{Si}^{4+} - \text{Al}^{3+} + \text{P}^{5+}(\text{As}^{5+})$ . Фосфорсодержащие фазы: замещение  $2\text{Si}^{4+} - \text{Al}^{3+} + \text{P}^{5+}$  в синтезированных фазах описывается следующим уравнением регрессии:  $(\text{Al}+\text{P})= 3.956 - 0.488*(2\text{Si})$ . Мышьяксодержащие фазы: синтез мышьяк-содержащих полевых шпатов позволил получить As- замещенные фазы, отвечающие составом:  $\text{NaAl}_{1.5}\text{Si}_2\text{As}_{0.5}\text{O}_8$  и  $\text{NaAl}_2\text{SiAsO}_8$ . Замещение  $2\text{Si}^{4+} - \text{Al}^{3+} + \text{As}^{5+}$  в синтезированных фазах описывается следующим уравнением регрессии:  $(\text{Al}+\text{As})= 3.754 - 0.448*(2\text{Si})$ . Показана хорошая корреляция значений параметров элементарных ячеек различных полевых шпатов со средним радиусом тетраэдрических катионов.

5. Котельников А.Р., Готтлишер Й., Сук Н.И., Ананьев В.В. Синтез мышьяксодержащих минералов (полевых шпатов, нефелина и кальсилита) и их рентгеновское изучение. Тез. докл. Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ-2013) 16-17 апреля 2013. Москва. ОНТИ ГЕОХИ РАН. 2013, С. 51.

Синтез мышьяксодержащих натриевых полевых шпатов проводился в гидротермальных условиях при  $T = 600-700$  C,  $P = 1-1.5$  кбар. Исходными веществами служили смеси солей и гелей:  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{NaAsO}_3$ ,  $\text{KAsO}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$  +  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (гель). Анализ синтезированных фаз выполняли методами микрозондового и рентгеновского анализа. Показано, что синтезированные фазы по составу и рентгеновским свойствам могут быть отнесены к полевым шпатам. Методом XANES определено валентное состояние мышьяка в полевых шпатах. Показано, что доминирующей формой является пятивалентный мышьяк. Изоморфизм в синтезированных полевых шпатах осуществляется по схеме замещения двух атомов кремния на алюминий и фосфор (мышьяк):  $2\text{Si}^{4+} - \text{Al}^{3+} + \text{P}^{5+}(\text{As}^{5+})$ . Уточнены параметры синтетических As-содержащих полевых шпатов и фельдшпатоидов. Рассчитаны зависимости параметров элементарных ячеек полевых шпатов от среднего размера тетраэдрических катионов.

6. Alexey R. Kotelnikov, J. Goettlicher, N.I. Suk, V.V Ananyev, J.A. Kulikova. Synthesis and investigation of P- and As-bearing feldspars. Abstracts VII International Symposium "Mineral diversity: research and preservation" 11-14 October 2013. Earth and Man National Museum. Sofia, Bulgaria. P. 6.

Был проведен синтез фосфор- и мышьяк-содержащих натриевых (калиевых) полевых шпатов в гидротермальных условиях при  $T = 400, 600^\circ\text{C}$ ,  $P = 1.5$  кбар. Исходными смесями служили смеси солей и гелей:  $\text{NaPO}_3 + \text{Al}_2\text{SiO}_5$  (гель силлиманита);  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  (или  $\text{NaOH} + \text{As}_2\text{O}_5$ ) +  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (гель силлиманита) +  $\text{SiO}_2$ . 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):  $2\text{Si}^{4+} - \text{Al}^{3+} + \text{P}^{5+}(\text{As}^{5+})$ . Фосфорсодержащие фазы: замещение  $2\text{Si}^{4+} - \text{Al}^{3+} + \text{P}^{5+}$  в синтезированных фазах описывается следующим уравнением регрессии:  $(\text{Al}+\text{P})= 3.956 - 0.488*(2\text{Si})$ . Мышьяксодержащие фазы: синтез мышьяк-содержащих полевых шпатов позволил получить As- замещенные фазы, отвечающие составом:  $\text{NaAl}_{1.5}\text{Si}_2\text{As}_{0.5}\text{O}_8$  и  $\text{NaAl}_2\text{SiAsO}_8$ . Замещение  $2\text{Si}^{4+} - \text{Al}^{3+} + \text{As}^{5+}$  в синтезированных фазах описывается следующим уравнением регрессии:  $(\text{Al}+\text{As})= 3.754 - 0.448*(2\text{Si})$ .

7. Алексей Р. Котельников, Готтлишер Й., Сук Н.И., Ананьев В.В., Куликова Ю.А. Синтез фосфор- и мышьяксодержащих каркасных силикатов (полевых шпатов и фельдшпатоидов). В сборнике докладов VII Международного симпозиума «Минеральное разнообразие - исследование и сохранение», 11-14 октября 2013. София, Болгария. Национальный музей «Земля и люди». Фонд «Земля и люди», София. 2014. С. 29-39.

Был проведен синтез фосфор- и мышьяк-содержащих натриевых (калиевых) полевых шпатов в гидротермальных условиях при  $T = 400, 600^\circ\text{C}$ ,  $P = 1.5$  кбар. Исходными смесями служили смеси солей и гелей:  $\text{NaPO}_3 + \text{Al}_2\text{SiO}_5$  (гель силлиманита);  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  (или  $\text{NaOH} + \text{As}_2\text{O}_5$ ) +  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (гель силлиманита) +  $\text{SiO}_2$ . 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):  $2\text{Si}^{4+} - \text{Al}^{3+} + \text{P}^{5+}(\text{As}^{5+})$ . Фосфорсодержащие фазы: замещение  $2\text{Si}^{4+} - \text{Al}^{3+} + \text{P}^{5+}$  в синтезированных фазах описывается следующим уравнением регрессии:  $(\text{Al}+\text{P})= 3.956 - 0.488*(2\text{Si})$ . Мышьяксодержащие 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  $2\text{Si}^{4+} - \text{Al}^{3+} + \text{As}^{5+}$  в синтезированных фазах описывается следующим уравнением регрессии:  $(\text{Al}+\text{As})= 3.754 - 0.448*(2\text{Si})$ .

8. Куликова Ю.А., Котельников А.Р. Синтез As-содержащего содалита. Тез. докл. Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ-2014) 15-16 апреля 2014. Москва. ОНТИ ГЕОХИ РАН. 2014. С. 46.

Мышьяксодержащий содалит синтезирован в гидротермальных условиях при  $T=450$  С и  $P=1$  кбар. Мольная доля мышьяка в синтезированных содалитах равна 0.05. Показано, что мышьяк обогащает флюид относительно содалита ( $K=10$ ).

9. Котельников А.Р., Т.И. Щекина, Е.Н. Граменицкий, З.А. Котельникова, Й. Готтлишер, Н.И. Сук, Е.С. Зубков, Ю.А. Куликова. Изоморфизм в каркасных алюмосиликатах (экспериментальные исследования). Материалы минералогического семинара с международным участием «Проблемы и перспективы современной минералогии» (Юшкинские чтения – 2014), Сыктывкар, Республика Коми, Россия, 19-22 мая 2014 г. Сыктывкар. Изд. «Геопринт». 2014. С. 173-174.

Методами синтеза и ионообменных равновесий в системах минерал1 – минерал2; минерал – флюид, минерал1 – минерал2 – флюид исследованы твердые растворы полевых шпатов (как с изовалентным, так и с гетеровалентным типом изоморфизма), скаполиты, кальсилиты, содалиты. Проведено комплексное изучение твердых растворов КА: микронзондовое исследование составов твердых растворов, уточнение параметров элементарных ячеек, оценка валентного состояния элементов переменной валентности в структурах КА методом XANES и рентгеновской спектроскопии, определение коэффициентов межфазового распределения элементов.

10. Котельников А.Р., Ю.Б. Шаповалов, К.В. Мартынов, В.И. Тихомирова, Г.М. Ахмеджанова, А.М. Ковальский, В.А. Суворова, Н.И. Сук. Минералы как матричные материалы для безопасного захоронения РАО в горных породах. Материалы минералогического семинара с международным участием «Проблемы и перспективы современной минералогии» (Юшкинские чтения – 2014), Сыктывкар, Республика Коми, Россия, 19-22 мая 2014 г. Сыктывкар. Изд. «Геопринт». 2014. С. 256-257.

На основе экспериментального изучения скоростей выщелачивания различных элементов из природных минералов (потенциальных матриц для фиксации элементов РАО), проведенных по методикам теста МСС, показано, что матрицами могут служить как главные породообразующие (полевые шпаты, фельдшпатоиды, гранаты и др.), так и акцессорные и рудные (перовскит, пироклор, апатит, монацит, циркон, лопарит и др.) минералы.

## Таблицы

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек фосфорсодержащих полевых шпатов системы

$X_{(P-Fsp)}$ *	a, [Å]	b, [Å]	c, [Å]	alfa, [°]	beta, [°]	gamma, [°]	V, [Å] <sup>3</sup>
0	8.156	12.871	7.108	93.52	116.44	90.26	666.4
0.45	8.154	12.904	7.122	93.83	116.47	89.71	669.1
0.50	8.166	12.912	7.130	93.67	116.45	90.10	671.3
0.75	8.181	12.921	7.138	93.77	116.52	90.08	673.2
0.80	8.172	12.962	7.137	93.87	116.56	90.02	674.3
0.86	8.163	12.998	7.139	94.00	116.59	89.85	675.1
1.0	8.166	13.018	7.141	93.98	116.62	89.84	676.7

\*  $X_{(P-Fsp)}$  - мольная доля фосфорного минала; расчет ПЭЯ выполнен для пространственной группы C1.

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек твердых растворов натрий-калиевых фосфорсодержащих полевых шпатов.

$X_K^{Fsp}$	a, [Å]	b, [Å]	c, [Å]	alfa, [°]	beta, [°]	gamma, [°]	V, [Å] <sup>3</sup>	Прим.
0	8.166	13.018	7.141	93.98	116.62	89.84	676.7	1
0	8.164	13.019	7.139	94.01	116.61	89.85	676.4	2
0.11	8.213	13.010	7.151	93.49	116.60	89.95	681.7	1
0.19	8.254	13.029	7.152	93.24	116.48	89.85	687.1	1
0.4	8.353	13.048	7.165	91.67	116.27	89.83	699.9	1
0.42	8.371	13.050	7.170	91.75	116.19	89.86	702.5	1
0.46	8.378	13.053	7.178	91.55	116.22	89.86	703.9	1
0.62	8.459	13.044	7.181	91.31	116.15	89.80	711.0	1
0.72	8.500	13.061	7.186	91.01	116.09	89.91	716.3	1
0.89	8.571	13.079	7.186	90.78	116.05	89.90	725.1	1
1.0	8.621	13.084	7.203	90.0	115.99	90.0	730.3	2

Примечания: 1) – наши данные; 2) ПЭЯ из работы (Simpson, 1977).

Таблица 3. Параметры элементарных ячеек полевых шпатов в системе  $NaAlSi_3O_8 - NaAl_2SiAsO_8$ , синтезированных при  $T=650^\circ C$  и  $P=1.5$  кбар

$X_{As}^{Fsp}$	a, [Å]	b, [Å]	c, [Å]	alfa, [°]	beta, [°]	gamma, [°]	V, [Å] <sup>3</sup>	Прим.
0	8.156	12.871	7.108	93.52	116.44	90.26	666.4	1
0	8.152	12.847	7.123	93.68	116.50	89.58	666.0	2
0.4	8.208	12.981	7.158	93.74	116.39	90.35	681.3	2
0.95	8.285	13.139	7.225	94.24	116.35	90.37	702.2	2

1- Kroll&Ribbe, 1987; 2 – данная работа

Таблица 4. Параметры элементарных ячеек мышьяксодержащих полевых шпатов.

$X_{As}^{Fsp}$	a, [Å]	b, [Å]	c, [Å]	alfa, [°]	beta, [°]	gamma, [°]	V, [Å] <sup>3</sup>	Прим.
0	8.605	13.031	7.177	90.00	116.00	90.00	723.3	1
0.98	8.742	13.341	7.428	90.0	116.85	90.00	773.0	2
1.0	8.772	13.370	7.345	90.0	115.94	90.00	774.5	3

1- Kroll&Ribbe, 1987; 2 – данная работа; 3- Vergasova, e.a.; 2004.

Таблица 5. Зависимость параметров элементарных ячеек полевых шпатов от среднего радиуса ( $R_i$ ) тетраэдрического катиона

Мотив (тетраэдрические катионы)	$R_i$ [Å], сред.	a, [Å]	b, [Å]	c, [Å]	alfa, [°]	beta, [°]	gamma, [°]	V, [Å] <sup>3</sup>	C
Na- полевые шпаты									
BSi <sub>3</sub> (h)	0.36	7.910	12.330	6.820	93.54	116.2	92.60	584.4	1
BSi <sub>3</sub> (l)	0.36	7.852	12.350	6.806	93.37	116.3	91.58	589.6	1
AlSi <sub>3</sub> (h)	0.43	8.156	12.871	7.108	93.52	116.44	90.26	666.4	2
AlSi <sub>3</sub> (l)	0.43	8.135	12.785	7.158	94.27	116.6	87.68	663.8	2
Al <sub>1.45</sub> Si <sub>2.10</sub> P <sub>0.45</sub>	0.437	8.154	12.904	7.122	93.83	116.47	89.71	669.1	3
Al <sub>1.75</sub> Si <sub>1.50</sub> P <sub>0.75</sub>	0.440	8.181	12.921	7.138	93.77	116.52	90.08	673.2	3
Al <sub>1.86</sub> Si <sub>1.78</sub> P <sub>0.86</sub>	0.441	8.163	12.998	7.139	94.00	116.59	89.85	675.1	3
Al <sub>1.83</sub> Si <sub>1.09</sub> P <sub>1.05</sub>	0.436	8.166	13.018	7.141	93.98	116.62	89.84	676.7	3
Al <sub>2</sub> SiP	0.443	8.164	13.019	7.139	94.01	116.61	89.85	676.4	4
GaSi <sub>3</sub>	0.453	8.161	12.85	7.191	94.39	116.52	87.38	672.8	5
Al <sub>1.27</sub> Si <sub>2.18</sub> As <sub>0.52</sub>	0.451	8.208	12.981	7.158	93.74	116.39	90.35	681.2	3
Al <sub>1.71</sub> Si <sub>1.07</sub> As <sub>1.18</sub>	0.478	8.285	13.139	7.225	94.24	116.35	90.37	702.2	3
AlGe <sub>3</sub>	0.53	8.411	13.29	7.341	94.38	116.28	90.87	732.6	6
K- полевые шпаты									
AlSi <sub>3</sub> (h)	0.43	8.605	13.031	7.177	90.0	116.00	90.0	723.3	2
AlSi <sub>3</sub> (l)	0.43	8.592	12.963	7.222	90.44	115.95	87.67	722.6	2
Al <sub>2</sub> SiP	0.443	8.621	13.084	7.203	90.0	115.99	90.0	730.3	4
GaSi <sub>3</sub>	0.453	8.661	13.110	7.239	90.0	116.08	90.0	738.8	5
FeSi <sub>3</sub>	0.458	8.689	13.12	7.319	90.0	116.10	90.0	749.3	7
Al <sub>2</sub> SiAs	0.483	8.772	13.37	7.345	90.0	115.94	90.0	774.5	8
Al <sub>1.84</sub> Si <sub>1.05</sub> As <sub>1.15</sub>	0.481	8.742	13.341	7.428	90.0	116.85	90.00	773.0	3
AlGe <sub>3</sub>	0.53	8.816	13.55	7.457	90.0	115.89	90.0	801.7	6

1 - Fleet, 1992; 2 - Kroll&Ribbe, 1987; 3 - Наши данные; 4 - Simpson, 1977; 5 - Fleet, 1991; 6 - Kroll, e.a., 1991; 7 - Wones&Appleman, 1961; 8 - Vergasova, e.a. 2004.