

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ АЛЬФЕЛЬДИТ–КОБАЛЬТОМЕНИТ

О. С. Яковенко

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург,
ojakovenka@gmail.com

Актуальность работы обусловлена токсичностью соединений селена и необходимостью выяснения особенностей его миграции в приповерхностных обстановках.

Вместе с тем детальное экспериментальное изучение образующихся в этих условиях минералов селена (селенитов и селенатов) практически невозможно из-за отсутствия необходимого количества природного вещества. В связи с этим была поставлена цель настоящей работы – синтез и экспериментальное исследование аналогов двух редких минералов, образующих непрерывный изоморфный ряд: $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (кобальтоменит) и $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (альфельдит).

Данные минералы относятся к водосодержащим селенитам без добавочных анионов, сингония моноклинная, пространственная группа $P2_1/n$. Кобальтоменит впервые был найден [Bertrand, 1882] на месторождении Серо-де Качеута (Мендоса, Аргентина), где он встречается в виде мелких розово-красных кристаллов, по внешнему виду напоминающих эритрин. Альфельдит был обнаружен в 1935 г. [Herzenberg, Ahlfeld, 1935] в руднике Иако, Пакахаке (Боливия), но детально состав и свойства этого минерала были изучены значительно позднее [Aristarain, Hurlbut, 1969].

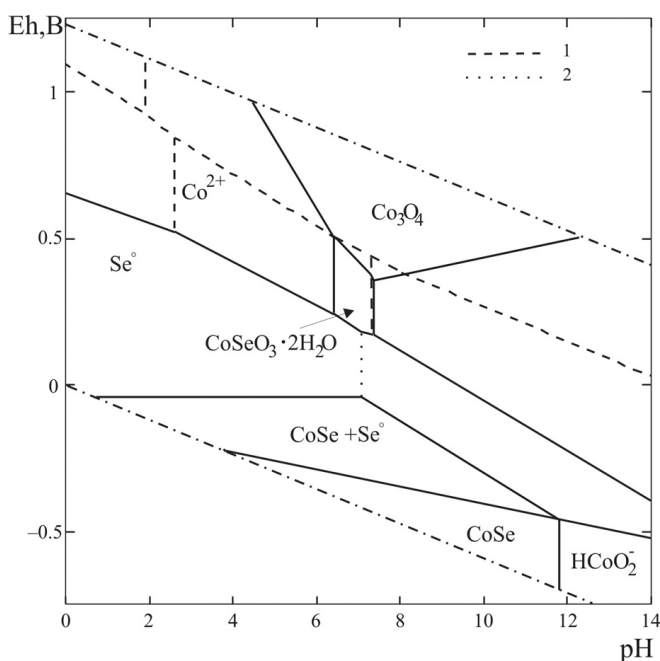


Рис. 1. Диаграммы Eh–pH систем Co–Se–H₂O и Ni–Se–H₂O при 25 °C.

кристаллизация селенитов: для $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $a_{\text{Co}} = 10^{-3}$, для $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $a_{\text{Ni}} = 10^{-1}$. То, что альфельдит начинает кристаллизоваться при значительно более высокой активности частиц металла в растворе, хорошо согласуется с данными о значительно меньшей его распространенности в природе по сравнению с кобальтоменитом.

Нами были синтезированы аналоги кобальтоменита и альфельдита, а также промежуточные члены изоморфного ряда из исходных растворов, содержащих 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 и 90 % соли Ni. Синтез производился из растворов нитратов кобальта и

Для определения физико-химических условий образования этих минералов нами были рассчитаны диаграммы Eh–pH систем Co–Se–H₂O и Ni–Se–H₂O. Для построения диаграмм использовался пакет программ Geochemist's Workbench (GWB 7.0), в исходный банк данных которого был внесен ряд дополнительных компонентов и уточнены некоторые из термодинамических констант. Полученные диаграммы можно видеть на рис. 1. Расчеты выполнялись для $P = 1$ бар и $T = 25$ °C; активность Se для вод зоны окисления селенидсодержащих руд принята равной 10^{-4} . Нами найдены значения активностей кобальта и никеля в минералообразующем растворе, при которых становится возможной

никеля и селенита натрия, подкисленных с помощью раствора азотной кислоты при температуре 50 °С. Химический состав синтезированных твердых фаз установлен с помощью микрозондового анализа (прибор Quanta 200 3D, FEI), концентрации ионов кобальта и никеля в растворах – с помощью метода ICP ES (спектрометр OPTIMA-2000 DV, Perkin Elmer).

Идентификация полученных $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также изучение твердых растворов на их основе, проводились с помощью методов рентгенофазового анализа (порошковый дифрактометр Rigaku Miniflex II) и ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр BRUKER VERTEX 80). Рассчитаны параметры элементарной ячейки для полученных веществ. Анализ ИК-спектров показал изменения в областях основных колебаний Se-O ($400\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) и некоторые различия в областях $2500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, где присутствуют колебания различных типов H_2O .

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (08-05-00253-а, 09-05-00567-а).

Литература

Aristarain L. F., Hurlbut C. S., Jr. Ahfeldite from Pacajake Bolivia; restudy // Amer. Miner. 1969. 54. P. 448–456.

Bertrand E. Sur la molybdomenite (selenite de plomb), la cobaltomenite (selenite de cobalt) et l'acide selenieux de Cacheuta (La Plata) // Bull. Soc. mineral. France. 1882. N 5. P. 90–92.

Herzenberg R., Ahlfeld F. Blockit, ein neues Selenerz aus Bolivien // Zentralbl. Mineral. Geol. Palaeontol. Abt. A. 1935. P. 277–279.