

### Синтез полевошпатоподобных фосфор- и мышьяк-содержащих каркасных силикатов

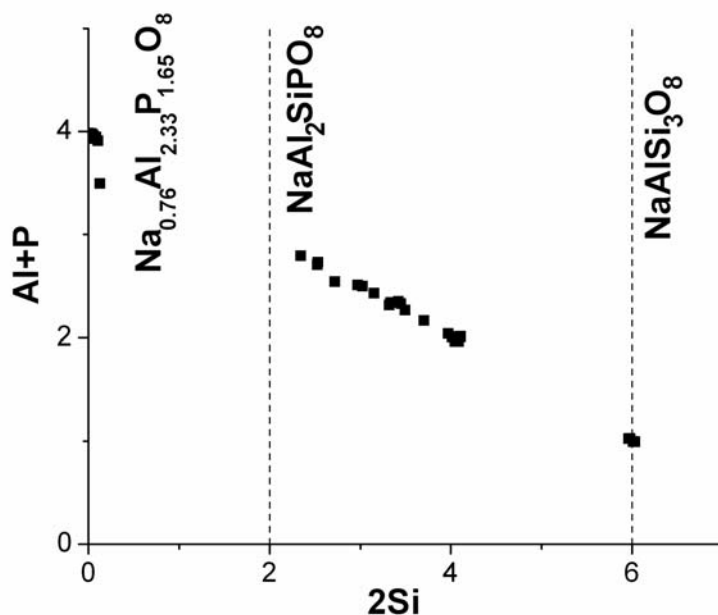
А. Р. Котельников, В. В. Ананьев, А. М. Ковальский, Н. И. Сук  
 Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка  
 Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН  
[kotelnik@iem.ac.ru](mailto:kotelnik@iem.ac.ru); факс: 8 (496) 524 4425, тел.: 8 (496) 524 4425

*Ключевые слова:* синтез, полевые шпаты, фосфор- и мышьяк-содержащие каркасные силикаты.

**Ссылка:** Котельников, А. Р., В. В. Ананьев, А. М. Ковальский, Н. И. Сук (2011), Синтез полевошпатоподобных фосфор- и мышьяк-содержащих каркасных силикатов, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6047, doi:10.2205/2011NZ000177.

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);  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  (или  $\text{NaOH} + \text{As}_2\text{O}_3$ ) +  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (гель силлиманита) +  $\text{SiO}_2$ . В ряде случаев использовали стекло состава  $\text{NaAl}_2\text{SiPO}_8$ , полученное сплавлением геля  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  и метафосфата натрия ( $\text{NaPO}_3$ ) и 10 мас.% воды при  $T=1200^\circ\text{C}$  и давлении 2 кбар. Анализ синтезированных фаз выполняли методами микронзондового 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):  $2\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{P}^{5+}(\text{As}^{5+})$ .

**1. 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



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

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:

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

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 <sup>3</sup>
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].

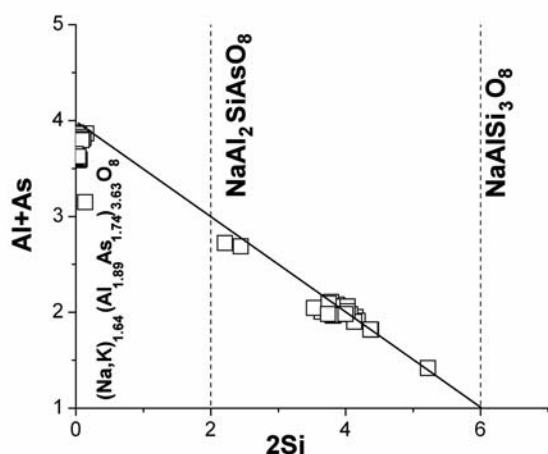
**2. Мышьяк – содержащие фазы.** Синтез мышьяк-содержащих полевых шпатов позволил получить As- замещенные фазы, отвечающие составам:  $\text{NaAl}_{1.5}\text{Si}_2\text{As}_{0.5}\text{O}_8$  и  $\text{NaAl}_2\text{SiAsO}_8$ . Замещение  $2\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{As}^{5+}$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

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

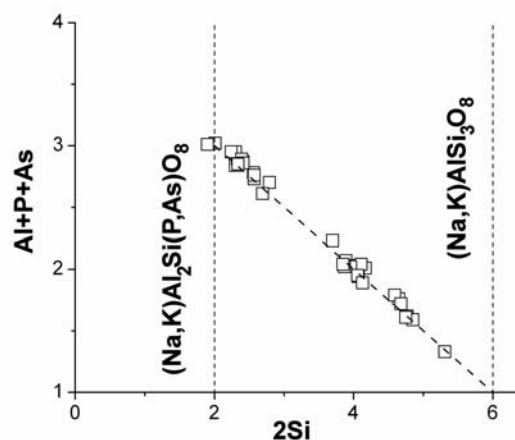
Кроме того, в ряде опытов была синтезирована фаза, отвечающая составу полного замещения кремния на алюминий и мышьяк  $2\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{As}^{5+}$ . Состав этой фазы следующий:  $(\text{Na},\text{K})_{1.64}\text{Al}_{1.89}\text{As}_{1.74}\text{O}_8$ . Сопоставление этой 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  $(\text{Na},\text{K})_{1.64}\text{Al}_{1.89}\text{As}_{1.74}\text{O}_8$ .

**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
$(\text{Na},\text{K})\text{Al}_2\text{SiP(As)O}_8$	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)

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  $(\text{Na,K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ – $(\text{Na,K})\text{Al}_2\text{Si}(\text{As,P})\text{O}_8$ . Замещение  $2\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + (\text{P}^{5+}, \text{As}^{5+})$  в синтезированных фазах описывается следующим уравнением регрессии:

$$[\text{Al}+(\text{As,P})]= 4.057 - 0.508*(2\text{Si}); (n=40; r=0.996; S_x=0.05; E_x=0.02).$$

Если экстраполировать это уравнение на полное замещение кремния алюминием, фосфором и мышьяком ( $2\text{Si}^{4+} = 0$ ) 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:  $(\text{Na,K})_{1.0}\text{Al}_{2.5}(\text{P,As})_{1.5}\text{O}_8$ ). Ближе всего к этому составу синтетическая фаза – алюмофосфат натрия  $\text{Na}_{0.76}\text{Al}_{2.33}\text{P}_{1.65}\text{O}_8$ .

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.

### 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.

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*, vol. 72, pp. 491–506.

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

Simpson, D. R. (1977), Aluminum phosphate variants of feldspar, *American Mineralogist*, vol. 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.*, vol.16, pp. 533–536.