

Поведение синтетического аналога фольбортита $\text{Cu}_3(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ при повышенной температуре

Р.М. Исмагилова^{1,2}, А.В. Сергеева¹, А.А. Нуждаев¹, А.Н. Купчиненко¹, Е.С. Житова¹, Л.П. Аникин¹, Кржижановская М.Г.²

¹ *Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, 683006; e-mail: rezeda_marsovna@inbox.ru*

² *Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург*

Фольбортит встречается в зонах окисления медных руд, а безводные ванадаты меди являются сублиматами в вулканических fumarолах. Методом высокотемпературной рентгенографии зафиксировано превращение фольбортита в безводные модификации и определены поля температурной стабильности данных фаз: фольбортит (30-230 °С) → рентгеноаморфная фаза (230-280 °С) → цизит (290-500 °С) → псевдолионсит (440-500 °С) → макбернейит (440-740 °С).

Введение

В настоящей работе исследовано поведение водного ванадата меди, в природе представленного минералом фольбортитом $\text{Cu}_3(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, в области повышенных температур. Фольбортит широко распространен в зоне окисления месторождений, богатых ванадием. В нашей недавней работе [2] приводилось описание фольбортита, встреченного в северо-западной части вулкана Алаид (Курильские о-ва, Россия). В данной работе было показано, что фольбортит может являться гипергенным минералом, образующимся по первичным fumarольным минералам, или же образовываться в зоне «горячего гипергенеза», т.е. в верхней части fumarол, где происходит взаимодействие метеорных вод с ранними эксгальционными минералами при участии вулканического газа. Стоит отметить, что безводные ванадаты меди зачастую являются минералами-эндемиками вулканических fumarол: на вулкане Изалько (Кордильера Апанека, Сальвадор) были впервые установлены 5 безводных ванадатов меди – цизит, макбернейит, блоссит, фингерит, стойберит [2, 3]. Среди эксгальционных минералов fumarолы Ядовитая на Втором шлаковом конусе Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975-1976 гг. (СП БТТИ, вулкан Толбачик, Камчатка, Россия) были позднее обнаружены цизит, макбернейит, блоссит, фингерит, а также установлены два новых вида – псевдолионсит и борисенкоит [2, 4]. Таким образом, исследования в области повышенных температур интересны с точки зрения генезиса и устойчивости минералов, а также взаимных переходов и фазовых превращений для водных и безводных ванадатов меди при изменении термодинамических условий.

Целью настоящей работы являлось изучение превращения фольбортита в безводные аналоги в области повышенных температур.

Материалы и методы

В качестве образца для исследования использовался синтетический аналог фольбортита, реактив $\text{Cu}_3(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч». Предварительное рентгенодифракционное исследование и электронно-зондовый микроанализ показали отсутствие посторонних фаз в образце. Образец был идентифицирован по данным карточки ICDD # 01-080-1170 в моноклинной сингонии, в пространственной группе $C2/m$, $a = 10.6073 \text{ \AA}$, $b = 5.8642 \text{ \AA}$, $c = 7.2142 \text{ \AA}$, $\beta = 94.88^\circ$, $V = 447.12 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. Исследование химического состава проводилось на неполированном образце, содержания элементов в оксидной форме близки к идеальной стехиометрии фольбортита.

Для регистрации фазовых превращений при нагревании была выполнена высокотемпературная рентгенография синтетического аналога фольбортита *in situ* в

интервале температур 30-740 °С. Исследование проводилось на порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV с излучением $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1.7890 \text{ \AA}$), оснащенный высокотемпературной приставкой Rigaku SHT 1500. Образец выкладывался на платиновую подложку, отражения регистрировались в диапазоне углов 2Θ от 5 до 80°, с шагом 0.02° и скоростью сканирования 5 град/мин. Температурный шаг съемки составил 10 °С в интервале более низких температур 30-300 °С, и 20 °С в интервале более высоких температур 300-740 °С.

Кривые термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были записаны с помощью синхронного термического анализатора STA 449 F5 Jupiter (Netzsch). Анализ проводился в диапазоне температур от 30 до 1000 °С, скорость нагрева составила 10 °С/мин.

Результаты и обсуждение

По данным высокотемпературной рентгенографии (таблица) выявлено, что фольбортит $\text{Cu}_3(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ устойчив до температуры 220 °С. В интервале температур от 230 до 270 °С происходит его переход в рентгеноаморфную форму, сопровождающийся ослаблением интенсивности отражений, которые полностью исчезают к температуре 280 °С. Начиная с температуры 290 °С, из рентгеноаморфной фазы выкристаллизовываются цизит $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (триклинная сингония, $P1$, $a = 7.687 \text{ \AA}$, $b = 5.54982 \text{ \AA}$, $c = 10.090 \text{ \AA}$, $\alpha = 104.00^\circ$, $\beta = 110.45^\circ$, $\gamma = 46.17^\circ$, $V = 290.96 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, ICDD # 01-078-2581) и тенорит CuO (моноклинная сингония, $C2/c$, $a = 4.684 \text{ \AA}$, $b = 3.425 \text{ \AA}$, $c = 5.129 \text{ \AA}$, $\beta = 99.47^\circ$, $V = 81.16 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, ICDD # 00-005-0661), слабые рефлексы данных фаз сохраняются до 500 °С. Начиная с температуры 440 °С, регистрируются интенсивные отражения псевдолионсита (моноклинная сингония, $P2_1/c$, $a = 6.2493 \text{ \AA}$, $b = 7.9936 \text{ \AA}$, $c = 6.3776 \text{ \AA}$, $\beta = 111.49^\circ$, $V = 296.44 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, ICDD # 00-026-0567) и макбернейита (триклинная сингония, $P-1$, $a = 5.361(4) \text{ \AA}$, $b = 6.541(6) \text{ \AA}$, $c = 5.195(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 88.58(6)^\circ$, $\beta = 68.03(6)^\circ$, $\gamma = 69.2(1)^\circ$, $V = 156.70 \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, ICDD # 00-044-1480), являющихся полиморфными модификациями состава $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$. При температуре 440 °С более интенсивны рефлексы псевдолионсита, что косвенно свидетельствует о количественном доминировании данной фазы. Однако с ростом температуры происходит перераспределение интенсивности отражений псевдолионсита и макбернейита, соотношение которых при температуре 500 °С уточнено как ~1:1. Начиная с температуры 540 °С, регистрируется только макбернейит, который стабилен до температуры 740 °С, а при более высокой температуре разлагается.

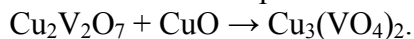
Таблица. Фазы, появляющиеся в ходе нагревания синтетического аналога фольбортита

Температурный интервал	Фольбортит $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	Цизит ($\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$) и тенорит (CuO)	Макбернейит $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$	Псевдолионсит $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$
30-220	+	–	–	–
230-280	–	–	–	–
290-420	–	+	–	–
440-500	–	+	+	+
500-740	–	–	+	–

На рисунке показаны кривые ДСК и ТГА, иллюстрирующие потерю массы, а также экзо- и эндотермические эффекты при нагревании фольбортита в режиме реального времени.

В температурном интервале от 60 до 200 °С происходит незначительная плавная потеря массы, которая может частично быть отнесена к сорбированной и/или слабосвязанной воде. При температуре ~210 °С образец резко теряет около 11 % массы. Одновременно на кривой ДСК регистрируется эндотермический эффект при

температуре 210 °С. Зарегистрированная потеря массы соответствует дегидратации и дегидроксилированию фольбортита. Так, расчетное содержание воды и гидроксильных групп в химическом составе минерала составляет 11.2 %, что очень близко к зарегистрированной потере массы. Слабый экзоэффект, зарегистрированный при 304 °С, вероятно, связан с кристаллизацией цизита и тенорита. При температуре 448 °С регистрируется сильный экзоэффект, отвечающий, скорее всего, образованию псевдолионсита и некоторого количества макбернейита по схеме:



При температуре около 500 °С наблюдается небольшой эндотермический эффект, вероятно, обусловленный полиморфным переходом псевдолионсита в макбернейит, либо переходом остаточного цизита в высокотемпературную моноклинную форму, что требует дальнейшего уточнения [1]. Начиная с температуры около 750 °С, регистрируется процесс, сопровождающийся потерей массы. Этот температурный интервал, согласно данным диаграммы состояний системы $\text{CuO} - \text{V}_2\text{O}_5$ [1], относится к разложению макбернейита, которое происходит с выделением кислорода по следующей схеме:

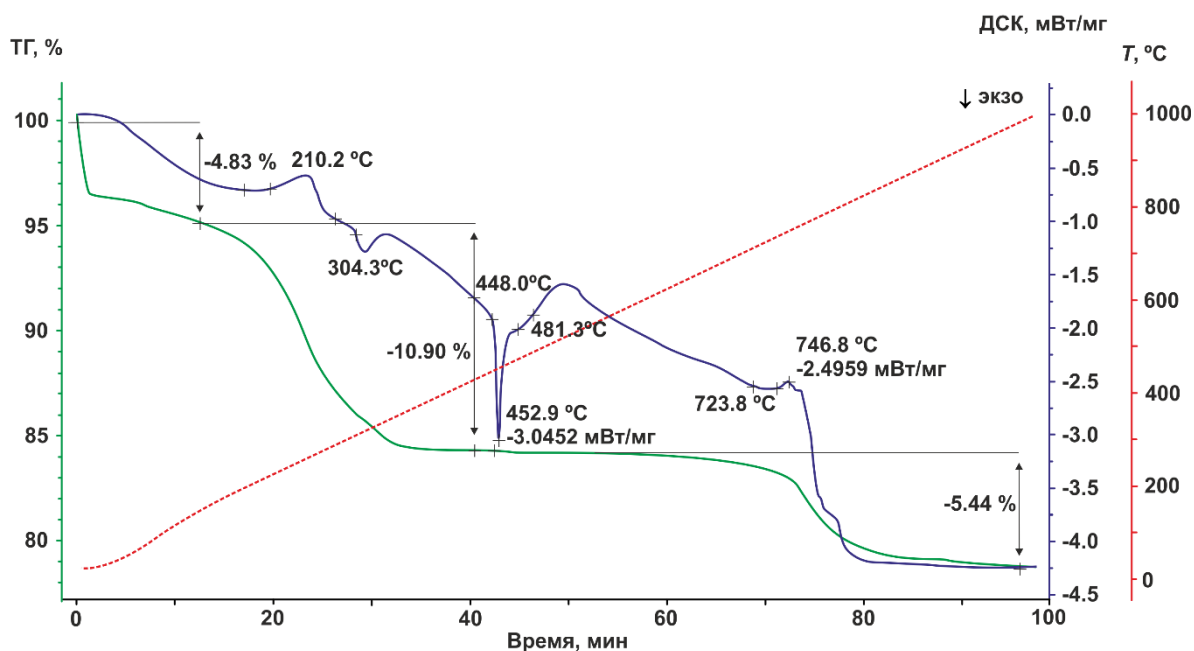
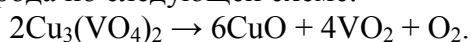


Рисунок. Кривые, записанные при нагревании фольбортита: ТГА (зеленая), характеризующая потерю массы, и ДСК (синяя), характеризующая тепловые эффекты.

Заключение

По результатам высокотемпературной рентгенографии, ТГА и ДСК были определены поля температурной стабильности фольбортита и продуктов его высокотемпературного превращения: фольбортит (30-230 °С) → рентгеноаморфная фаза (230-280 °С) → цизит и тенорит (290-500 °С) → псевдолионсит (440-500 °С) → макбернейит (440-740 °С). Это предполагает, что с повышением температуры фольбортит в результате дегидратации переходит в рентгеноаморфную фазу, из которой при дальнейшем нагревании кристаллизуются цизит и тенорит. Цизит и тенорит, в свою очередь, с ростом температуры образуют полиморфные модификации $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$, представленные псевдолионситом и макбернейитом, при этом макбернейит оказывается наиболее устойчивым к высоким температурам. При температуре выше 740 °С макбернейит разлагается на простые оксиды меди и ванадия.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-35-70008. Исследование выполнено с использованием оборудования лаборатории минералогии Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, закупленного в рамках

национального проекта «Наука», и ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» Санкт-Петербургского государственного университета.

Список литературы

1. *Галахов Ф.Я.* Д-44 Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы, Ч. 2 / Ред. Ф.Я. Галахов. Издательство «Наука». Ленинград: ИХС АН СССР, 1985. 354 с.
2. *Житова Е.С., Аникин Л.П., Сергеева А.В. и др.* Проявление фольбортита на вулкане Алаид (о. Атласова, Курильские острова, Россия) // Записки Всероссийского минералогического общества. 2020. Т. 149. № 3. С. 78-95.
3. *Birnie R.W., Hughes J.M.* Stoiberite, $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$, a new copper vanadate from Izalco volcano, El Salvador, Central America // *American Mineralogist*. 1979. V. 64. P. 941-944.
4. *Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O. et al.* A new mineral borisenkoite, $\text{Cu}_3[(\text{V},\text{As})\text{O}_4]_2$, and the isomorphous series borisenkoite–lammerite- β in fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2020. V. 47. № 3. P. 17.