

СИНТЕТИЧЕСКИЙ АНАЛОГ ВЕРГАСОВАИТА $\text{Cu}_3\text{O}[(\text{Mo},\text{S})\text{O}_4]\text{SO}_4$: ПОЛУЧЕНИЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ТОПОТАКТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В КУПРОМОЛИБДИТ $\text{Cu}_3\text{O}[\text{MoO}_4]_2$

Николаевич Г.В.¹, Чаркин Д.О.¹, Сийдра О.И.², Назарчук Е.В.²

¹Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, gleb.nikolaevich@chemistry.msu.ru

²Кафедра кристаллографии, Институт наук о Земле СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

Впервые успешно выполнен синтез аналога минерала вергасоваита. Аналог получен в виде поликристаллического агрегата с содержанием до 85% по массе, а также выделены отдельные кристаллы. С использованием микрозондового, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа установлена и изучена

кристаллическая структура полученных вещества. Синтез проводился с использованием двух подходов: в запаянных вакуумированных ампулах при температуре 675 °С и в трубчатой печи в токе влажного хлороводорода при температуре около 800 °С, т.е. с имитацией природных условий образования.

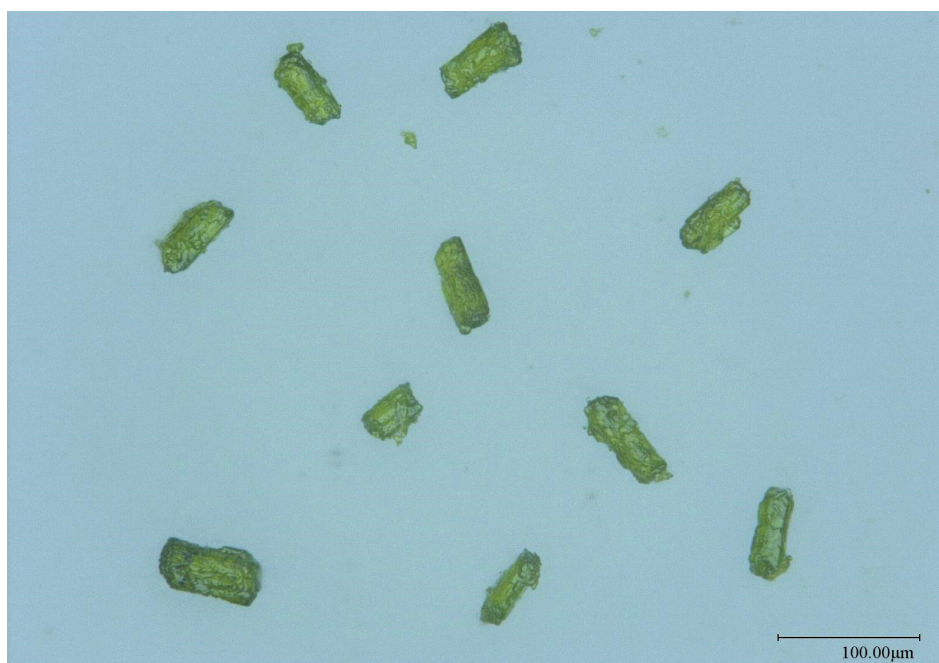


Рис. 1. Кристаллы синтетического аналога вергасоваита, выделенные из образца в ампуле (первый эксперимент)

Таблица 1. Заселённость тетраэдрических позиций в структурах синтетических $\text{Cu}_3\text{O}(\text{TlO}_4)(\text{T2O}_4)$, параметры кристаллической решётки и общее количество Mo и S на структурную единицу вещества

Состав исходной смеси	<i>T1</i>	<i>T2</i>	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	Итого Mo _x S _y
$\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_{0.25}(\text{SO}_4)_{1.75}$	S _{1.00}	Mo _{0.91} S _{0.09}	7.415	6.791	13.530	Mo _{0.91} S _{1.09}
$\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_{0.50}(\text{SO}_4)_{1.50}$	S _{1.00}	Mo _{0.91} S _{0.09}	7.421	6.791	13.530	Mo _{0.91} S _{1.09}
$\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_{0.75}(\text{SO}_4)_{1.25}$	S _{1.00}	Mo _{0.91} S _{0.09}	7.418	6.794	13.530	Mo _{0.91} S _{1.09}
$\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_{1.75}(\text{SO}_4)_{0.25}$	Mo _{0.95} S _{0.04}	Mo _{1.00}	7.674	6.870	14.629	Mo _{1.96} S _{0.04}
$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{CuO} \cdot \text{MoO}_3$ быстрое охлаждение (эксп. 2)	Mo _{0.03} S _{0.97}	Mo _{0.63} S _{0.37}	7.402	6.694	13.666	Mo _{0.66} S _{1.34}
Быстрое охлаждение	Mo _{0.03} S _{0.970}	Mo _{0.11} S _{0.89}	7.644	6.870	14.480	Mo _{0.14} S _{1.86}
Синтетический аналог вергасоваита	S _{1.00}	Mo _{1.00}	7.430	6.829	13.509	Mo _{1.00} S _{1.00}
Вергасоваит	S _{1.00}	Mo _{0.947} S _{0.053}	7.430	6.815	13.531	Mo _{0.95} S _{1.05}

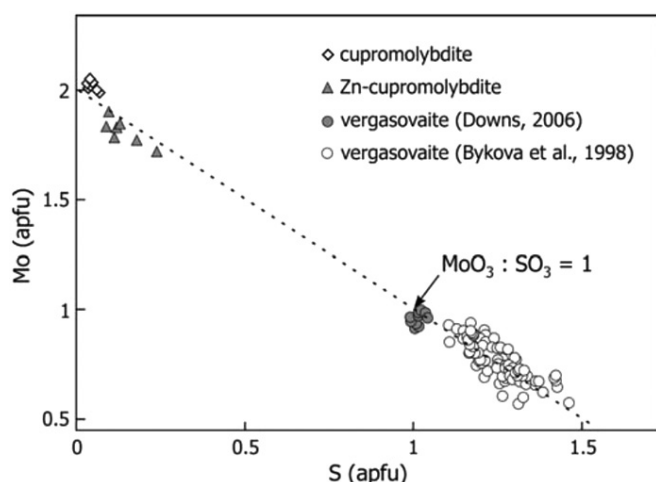


Рис. 2. Количество атомов молибдена и серы на формульную единицу вергасоваита и купромолибдита

Для первого эксперимента была подготовлена серия из семи составов общей формулой $\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_x(\text{SO}_4)_{2-x}$, где $x = 0.25-1.75$ с шагом 0.25. Необходимая стехиометрия достигалась комбинацией исходных веществ: CuSO_4 , Cu_2OSO_4 (полученного по реакции: $\text{CuO} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}_2\text{OSO}_4$) и $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, полученного в открытом тигле из CuO и MoO_3 при

температуре 800°C ($3\text{CuO} + 2\text{MoO}_3 \rightarrow \text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$).

Во втором эксперименте смеси K_2SO_4 , CuSO_4 , CuO и MoO_3 в разных соотношениях нагревались в керамических лодочках до более высоких температур и быстро остывали в кварцевых реакторах при комнатной температуре.

Анализ кристаллов (рис. 1), выделенных из образцов в двух экспериментах, позволил установить состав и параметры элементарных ячеек (таблица 1).

Равновесный состав синтетических кристаллов, полученных при длительном отжиге и медленном охлаждении, укладывается в диапазон описанных для природных образцов. При резком охлаждении соотношение $\text{Mo}:\text{S}$ в составе кристаллов меняется: сульфатных анионов в кристаллической структуре оказывается больше.

При избытке молибдена в исходной смеси кристаллизация произошла в структурном типе гликинита $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$. По всей видимости, структурный тип вергасоваита и купромолибдита не позволяет существовать другим упорядоченным вариантам заселенности молибдат- и сульфат-анионов в соотношениях $\text{Mo}:\text{S}$, отличающихся от представленных на рис. 2 [Berlepsch et al., 1999].

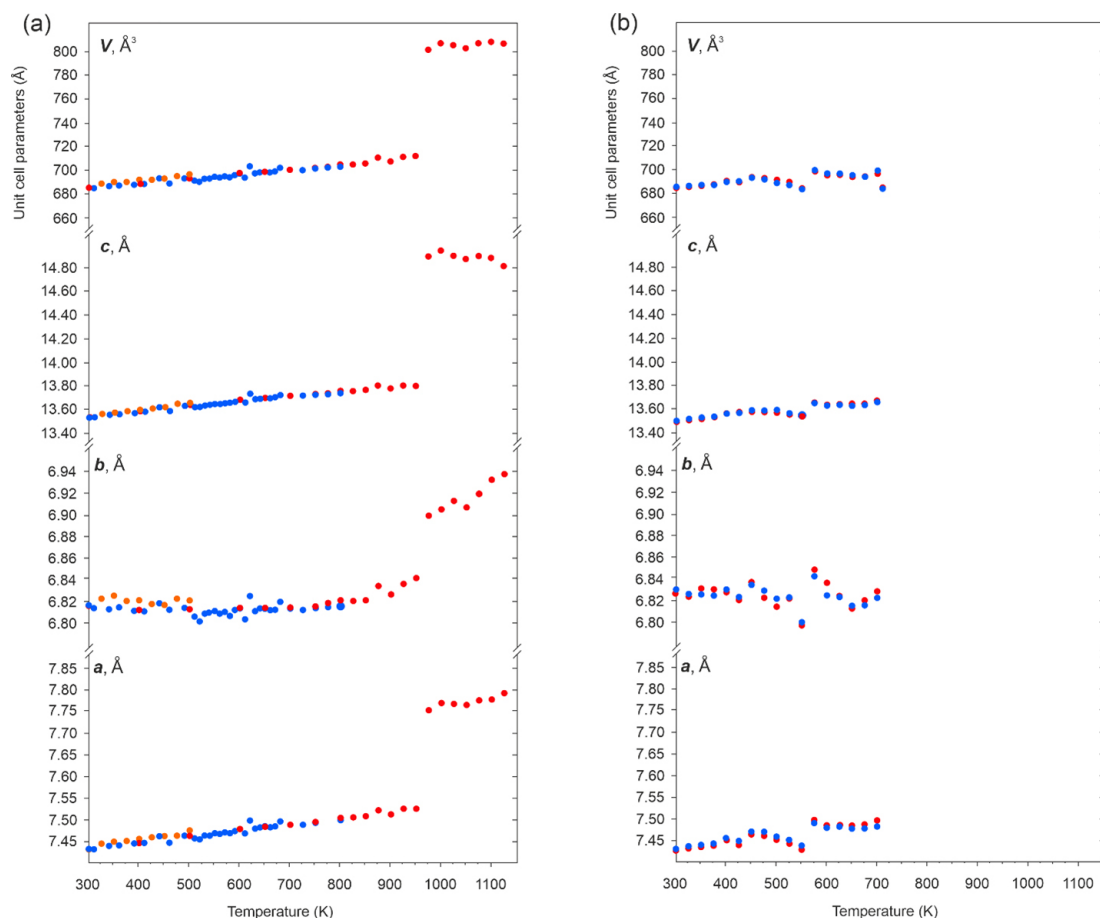


Рис. 3. Графики зависимостей параметров и объёма элементарной ячейки от температуры для природных (а) и синтетических (б) кристаллов. Разными цветами показаны точки, полученные в ходе повторных экспериментов

Образцы минерала устойчивы до температур 675 ± 15 °C [Nazarchuk et al., 2023]. В ходе политермического кристаллографического эксперимента при нагревании до 850 °C удалось зафиксировать резкое увеличение параметров и объёма элементарной ячейки из-за топотактического превращения вергасоваита в купромолибдит, сопровождающегося потерей серы без разрушения кристалла (рис. 3).

Найдено, что синтетические кристаллы, не содержащие примесей цинка и ванадия, начинают плавиться и разлагаться при более низких температурах (425 °C) без трансформации или перекристаллизации при нагревании до 900 °C. Мы предполагаем, что небольшие количества Zn и V, содержащиеся в природных образцах, способствуют повышению термической устойчивости кристаллов, возможно, за счет изоморфного распределения катионов меди и цинка. Для получения синтетических кристаллов, легированных Zn и V, из расплава также требуются

заметно более высокие температуры. Исследования этих кристаллов планируются в ближайшем будущем.

Цели дальнейшей работы – повышение чистоты образцов и более тщательное изучение их свойств: температурной устойчивости, магнитной восприимчивости и уточнение кристаллической структуры, а также синтез кристаллов, наиболее приближенных к природным по химическому составу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Berlepsch P., Armbruster T., Brugger J., Bykova E.Y., Kartashov P. M. The crystal structure of vergasovaite $\text{Cu}_3\text{O}[(\text{Mo},\text{S})\text{O}_4\text{SO}_4]$, and its relation to synthetic $\text{Cu}_3\text{O}[\text{MoO}_4]_2$ // Eur. J. Mineral. 1999. V. 11. P. 101–110.
2. Nazarchuk E.V., Siidra O.I., Charkin D.O., Nikolavich G.V., Borisov A.S., Ugolkov V.L. Vergasovaite to cupromolybdate topotactic transformation with crystal shape preservation // American Mineralogist. 2023 (в печати). DOI: 10.2138/am-2022-8753.