

**УСТОЙЧИВОСТЬ И ВОЗМОЖНОСТЬ СИНТЕЗА ТУРМАЛИНА
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 450-750°C
И ДАВЛЕНИЯХ ДО 1.5 КБ**

Сеткова Т.В., Шаповалов Ю.Б., Балицкий В.С. (ИЭМ РАН)

setkova@iem.ac.ru

Ключевые слова: турмалин, пегматиты, гидротермальный синтез

Турмалин – один из распространенных минералов гранитных пегматитов, а также пневматолито-гидротермальных и гидротермальных образований, хотя нередко встречается в качестве породообразующего минерала, как в самих гранитах, так и метасоматитах и метаморфических породах. Благодаря яркой и разнообразной окраске, высокой твердости и отсутствию спайности монокристаллы турмалина издавна находят применение в качестве популярного ограночного материала. Вместе с тем, турмалин обладает ценными пьезо- и пирозлектрическими свойствами, а использование его в пьезотехнике, позволит существенно повысить чувствительность подобного рода аппаратуры. Между тем, многие вопросы образования турмалина до сих пор остаются не выясненными, несмотря на многочисленные геолого-минералогические, геохимические и кристаллохимические исследования. В частности, не установлены такие важные характеристики турмалина как его устойчивость и растворимость в гидротермальных растворах различного состава в широком интервале температур и давлений не разработаны надежные и воспроизводимые методы выращивания его монокристаллов.

С целью выяснения устойчивости и возможности выращивания турмалина, были осуществлены эксперименты в водных растворах борной кислоты, ее смеси с фтористо-водородной и соляной кислотами, а также фторидами и хлоридами щелочных и тяжелых металлов при температурах 450 - 750°C и давлениях до 1,5 кбар. Опыты проводились в автоклавах объемом 20, 30 и 50 мл, изготовленных из титанового и хромоникелевого сплавов. В качестве образцов для изучения устойчивости турмалина и затравок использовались призматические монокристаллы эльбаита из Малханского месторождения (Забайкалье) размером от 3х3х10 до 5х5х10 мм. Питательной шихтой служили либо монокристаллы эльбаита иногда с добавлением кварца, либо смесь из монокристаллов кварца и корунда, взятых в соотношениях, близких по стехиометрии к турмалину. Опыты проводились в термоградиентных условиях при отсутствии в автоклаве разделительной диафрагмы. Температура измерялась с помощью хромель-алюмелевой термопары с погрешностью $\pm 5^\circ\text{C}$, давление задавалось коэффициентом заполнения автоклава. Характер растворения турмалина и новообразованные фазы изучались под бинокулярной лупой и поляризационным микроскопом, а также с помощью рентгенофазового и электронно-зондового микроанализа на цифровом электронном сканирующем микроскопе CamScan MV2300 (VEGA TS 5130MM) TPPT, оснащенный YAG детекторами вторичных и отраженных электронов и энерго-дисперсионным рентгеновским микроанализатором с полупроводниковым Si(Li) детектором INCA Energy.

В результате было выяснено, что эльбаит в слабо кислых водно-боратных растворах (концентрация H_3BO_3 менее 6 масс. %) при указанных выше Т-Р параметрах ведет себя крайне инертно. Однако при повышении концентрации H_3BO_3 до 12 масс. % как затравочный, так и шихтовой эльбаит замещаются тонкой пленкой шерла (вероятно, диффузионно, за счет железа, поступающего в раствор при коррозии стенок автоклавов). При этом на поверхности затравочного кристалла образуются правильно ограненные мелкие призматические кристаллики шерла размером до 1 мм, а обломки эльбаита в шихте несут следы растворения. Добавление в шихту кварца не вносит изменения в характер растворения и переноса эльбаита, так же как присутствие эльбаита не влияет на интенсивность растворения и переотложения кварца.

В кислых алюмо-фторидных растворах при температуре 700 °C эльбаит неустойчив и интенсивно растворяется с образованием, по крайней мере, двух тонкокристаллических фаз - кварца и топаза, покрывающих поверхность обломков шихты и затравочных кристаллов.

В растворах 5 масс. % NH_4F и 5 масс. % NH_4F +10 масс. % H_3BO_3 при температурах 600 и 750°C и давлениях порядка 1кбар поверхность затравок и шихты покрывается тонкокристаллической фазой с правильно сформированными кристаллами AlF_3 , блокирующими как растворение, так и рост эльбаита. Наиболее заметное растворение эльбаитовой затравки и шихты наблюдается в опытах с раствором 10масс. % LiF . Растворение сопровождается образованием сростков мелких (десятые и сотые доли мм) хорошо сформированных кристалликов кианита и кристобалита.



Рис 1. Затравочный кристалл эльбаита и наростивший на него слой Со-турмалина.

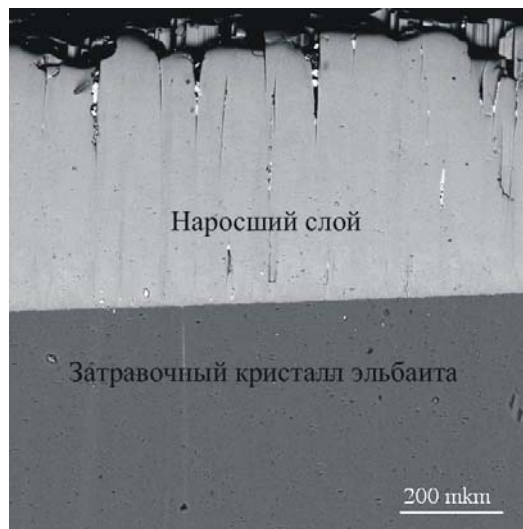


Рис 2. Увеличенная деталь рисунка 1 в отраженных электронах.

Рост турмалина на затравку наблюдался только в опытах с использованием растворов 10 масс. % NaCl + 15 масс. % H_3BO_3 + 20 масс. % $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 10 масс. % NaCl + 15 масс. % H_3BO_3 + 20 масс. % $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при температуре 500°C и давлении порядка 1 кбар. В качестве шихты в этих опытах использовались монокристаллы корундовые и кварцевые стержни, помещаемые на дно автоклава. Эльбаитовые затравки размещались в верхней и нижней зонах автоклава. Продолжительность опытов составляла 20 суток. Нарастание турмалина на затравках происходило как в нижней, так и верхней зонах автоклава на грани $\{+001\}$. При использовании в опытах $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ новообразованный слой характеризуется интенсивной розовой окраской (Рис. 1, 2), а в опытах с $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – бледно-зеленой. Толщина нароста не превышает 0,5 и 0,06 мм, соответственно. Помимо этого в случаях кобальтовых растворов на затравках и на шихте наблюдается большое количество спонтанных кристаллов Со-турмалина размером до 50 мкм того же состава, что и наростивший слой. Микронзондовое и рентгеновское изучение новообразованных слоев указывает на принадлежность их, соответственно, к синтетическим аналогам кобальтового и никелевого турмалина.

Авторы выражают благодарность В.Е. Загорскому за предоставленные для опытов образцы эльбаита из Малханского месторождения (Забайкалье). Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (Грант № 06-05-64900-а)

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(24) 2006

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2006)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/mineral-23.pdf

Опубликовано 1 июля 2006 г

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2006

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна