

НОВЫЕ СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИЕ РАЗНОВИДНОСТИ ХИЛЬГАРДИТА

Бор относится к подвижным элементам и находится в водных растворах, насыщенных летучими компонентами: Cl^- , F^- , $(\text{OH})^-$, CO_3^{2-} , образуя собственные минералы на всех этапах геологических процессов как в эндогенных, так и в экзогенных условиях. В присутствии воды главной формой миграции бора является ортоборная кислота. Для боратов характерно наличие в структуре молекул H_2O и групп OH^- . Также в качестве дополнительных анионов нередко выступают Cl^- , реже CO_3^{2-} [7]. Состав и строение боратов целиком зависят от условий среды образования. По ним бораты можно разделить на высоко-, формирующиеся при повышенных давлениях, средне-, наиболее многообразные по строению и составу, и низкотемпературные [6].

Минерал хильгардит $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}\cdot(\text{H}_2\text{O})$, условия кристаллизации которого приурочены к среднетемпературной области образования минералов, относится к группе Са-боратов и генетически связан с региональными галогенидными формациями хлоридного типа, содержащими Li, Na, Rb, Cs. Он также обнаружен совместно с боразитом, ангидритом, данбурином, кальцитом в нерастворимом осадке соляной скважины в присутствии К [8].

Хильгардит относится к группе пентаборатов. При изменении PT -параметров пентаборатная группировка, состоящая из двух треугольников и трех тетраэдров, полимеризуется с выделением воды, создавая структуры с радикалами различной степени конденсации: улексит $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6]$ имеет изолированную группировку $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6]^{3-}$, пробертит $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_4]$ — цепочку $[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_4]^{3-}$, гейдорнит $\text{Na}_2\text{Ca}_3[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]\text{Cl}(\text{SO}_4)_2$ — слой $[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]^{3-}$, а хильгардит $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}\cdot(\text{H}_2\text{O})$ — каркас $[\text{B}_5\text{O}_9]^{3-}$ [8]. Количество гидроксильных групп, расположенных в неподеленных вершинах В-треугольников, в структуре уменьшается по мере конденсации, поэтому при более высоких температурах вероятно образование хильгардита, а не улексита [8]. В настоящее время в природе найден минерал лейкостаурит $\text{Pb}_2[\text{B}_5\text{O}_9]\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ — борат свинца, структурная разновидность хильгардита (исследования рентгеноструктурным анализом проводятся С.В. Кривовичевым, Санкт-Петербургский университет).

Основываясь на экспериментальных данных, можно рассматривать теоретические модели минералообразования в гид-

ротермальных процессах. В данной работе исследовалось влияние катионов (Na^+ , K^+) и анионов (Cl^- , CO_3^{2-}) в составе минерализаторов на кристаллизацию свинецсодержащих разновидностей хильгардита в Pb-боратных системах. Эксперименты проводились при T 250—270°C и P 70—80 атм в гидротермальных условиях. При использовании характерных для природных процессов минерализаторов (карбонат и хлорид натрия) были синтезированы прозрачные бесцветные игольчатые кристаллы (рис. 1) $\text{Na}_{0,5}\text{Pb}_2[\text{B}_5\text{O}_9](\text{OH})_{1,5}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [1]. Структуру этого соединения сравнили со структурами известных синтетических соединений семейства хильгардита $\text{Pb}_2[\text{B}_5\text{O}_9](\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ [2], $\text{Pb}_2[\text{B}_5\text{O}_9](\text{OH})\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [5] и $\text{Na}_{0,5}\text{Pb}_2[\text{B}_5\text{O}_9]\text{Cl}(\text{OH})_{0,5}$ [3].

В природном хильгардите атомы хлора и молекулы воды находятся в одной плоскости, в то время как в $\text{Pb}_2[\text{B}_5\text{O}_9](\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ одни полости содержат только OH^- , а другие — только H_2O , что связано с пространственным различием этих двух соединений. Идентичность химической формулы и близость параметров элементарных ячеек центросимметричной моноклинной модификации $\text{Pb}_2[\text{B}_5\text{O}_9](\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ и хильгардита, при различии симметрии в результате смены особого направления в моноклинном кристалле (в хильгардите ось b , а в соединении $\text{Pb}_2[\text{B}_5\text{O}_9](\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ — ось c), позволяют считать данный борат — полиморфной разновидностью хильгардита [2]. Соединение $\text{Pb}_2[\text{B}_5\text{O}_9](\text{OH})\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ имеет каркас идентичный $\text{Pb}_2[\text{B}_5\text{O}_9](\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$. Совпадает также расположение атомов Pb и гидроксильных групп. Различие структур заключается в позиции молекулы воды в полостях каркаса, которая занимает общее положение [5]. В структуре соединения $\text{Na}_{0,5}\text{Pb}_2[\text{B}_5\text{O}_9]\text{Cl}(\text{OH})_{0,5}$, являющимся ромбической модификацией хильгардита, дополнительные щелочные катионы расположены в полостях каркаса [3].

Сравнение $\text{Na}_{0,5}\text{Pb}_2[\text{B}_5\text{O}_9](\text{OH})_{1,5}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ с перечисленными соединениями показало, что его структура близка к полярному $\text{Na}_{0,5}\text{Pb}_2[\text{B}_5\text{O}_9]\text{Cl}(\text{OH})_{0,5}$ и занимает промежуточное положение между ним и центросимметричным $\text{Pb}_2[\text{B}_5\text{O}_9](\text{OH})\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, являясь также родственной хильгардиту [1].

Для соединений свинца характерен ряд специфических физических свойств, связанных с его высокой электронной поляризуемостью, например, сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические.

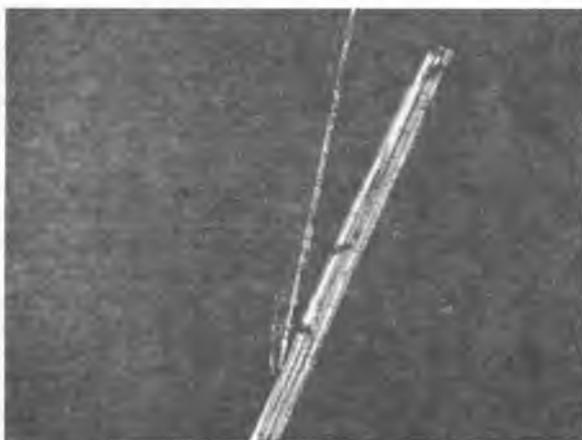


Рис. 1. Кристаллы $\text{Na}_{0,5}\text{Pb}_2[\text{B}_5\text{O}_9](\text{OH})_{1,5}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (ув. 16)

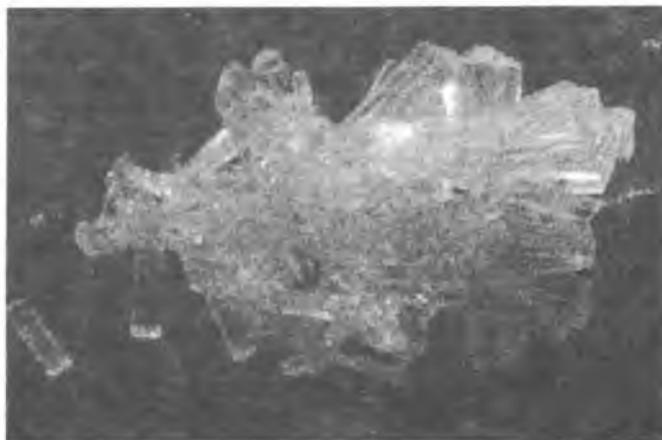


Рис. 2. Сrostок кристаллов $\text{Pb}_2[\text{B}_5\text{O}_9]\text{Br}$ (ув. 16)

В присутствии карбонат-иона и бромида калия получены бесцветные прозрачные призматические кристаллы $Pb_2[B_5O_9]Br$ (рис. 2) — ромбическая модификация Pb -хильгардита [4, 9]. Монокристаллы этого соединения являются перспективным нелинейно-оптическим материалом УФ-диапазона.

Моделирование физико-химических условий минералообразования хильгардита позволяет проводить дальнейший поиск новых свинецсодержащих хильгардитоподобных соединений, обладающих ценными физическими свойствами. Используя минерализаторы, характерные для природных процессов, мож-

но изменять значения pH раствора, определяющее формирование боратного радикала, который в свою очередь играет ведущую роль в образовании типа структур соединений как для катионов-минералообразователей, так и для изоморфно замещающих их элементов. Одновременно возможно изоморфное замещение дополнительно входящих в структуру анионов, таких как OH^- , на галогены и наоборот, а также вхождение в структуру дополнительных щелочных катионов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 02-03-33316.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аль-Ама А.Г., Белоконева Е.Л., Стефанович С.Ю., Димитрова О.В., Моченова Н.Н. Новый нелинейно-оптический борат $Na_{0.5}Pb_2[B_5O_9](OH)_{1.5} \cdot 0.5H_2O$ семейства ромбических хильгардитов // Кристаллография. 2006. Т. 51, № 4. С. 670–674.
2. Белоконева Е.Л., Димитрова О.В., Корчемкина Т.А., Стефанович С.Ю. $Pb_2[B_5O_9](OH)H_2O$ — новая центросимметричная модификация природного хильгардита. Структуры группы хильгардита как члены OD-семейства // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 5. С. 864–873.
3. Белоконева Е.Л., Корчемкина Т.А., Димитрова О.В., Стефанович С.Ю. $Na_{0.5}Pb_2[B_5O_9]Cl(OH)_{0.5}$ — новая полярная разновидность хильгардита, содержащая Na в полостях каркаса. OD-семейство пентаборатов 5(2+3): хильгардиты, гейдорнит, пробертит, и улесит // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 5. С. 814–823.
4. Белоконева Е.Л., Кабалов Ю.К., Димитрова О.В., Стефанович С.Ю. Новый полиборат с высокой оптической нелинейностью $Pb_2[B_5O_9]Br$ из группы хильгардита // Кристаллография. 2003. т. 48. № 1. С. 49–53.
5. Борисова Т.А., Димитрова О.В., Белоконева Е.Л. Новая центросимметричная разновидность синтетического хильгардита $Pb_2[B_5O_9] \cdot 0.5H_2O$ // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 3. С. 435–438.
6. Горбов А.Ф. Геохимия бора, М.: Наука, 1976.
7. Иванов В.А. Экологическая геохимия элементов. Т. 2. М.: Недра, 1994.
8. Ghose S., Wang C. Hilgardite, $Ca_2[B_5O_9]Cl \cdot H_2O$: a piezoelectric zeolite-type pentaborate // Amer. Miner. 1979. V.64. P. 87.
9. Yakubovich O.V., Mochonova N.N., Dimitrova O.V., Massa W. Reinvestigation of the $Pb_2[B_5O_9]Br$ structure based on single-crystal data // Acta Cryst. 2004. E60. i127–i130.

Московский государственный университет
Студентка
Рецензент — В.И. Пирогов

УДК 551.343 + 550.83 + 55:502.55

Н.В. ДЁМИН, НГУЕН ХАНЬ ЛАН

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ГЕОДИНАМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ОПОЛЗНЕВЫХ СКЛОНОВ ЭМАНАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Образование оползня — результат разрушения присклонового массива грунта, т. е. потери устойчивости. Для оценки устойчивости оползневых склонов необходима информация как о геологическом строении, так и об особенностях напряженно-деформированного состояния и прочных характеристиках пород приповерхностной части склона. Получение такой информации в местах, характеризующихся труднодоступностью и повышенной оползневой опасностью, по данным бурения и традиционными геомеханическими методами сопряжено со значительными трудностями. Поэтому в последнее время при изучении оползневых структур все большее применение находят различные геофизические методы [2, 4].

Геодинамические процессы, происходящие в породах оползневого склона, отражаются в геофизических полях [2, 4]. Режимные наблюдения за такими процессами ведутся различными геофизическими методами. Однако наиболее перспективными

для изучения геодинамических процессов и мониторинга склонов, по-видимому, следует признать наблюдения за естественными структурно-динамическими процессами в верхних слоях массива горных пород склона. В этом отношении весьма перспективен эманационный метод [1, 5].

Авторы представили один из возможных подходов к определению структурных и геодинамических особенностей локальных зон оползневого склона на основе данных эманационных исследований.

За счет эманирования, диффузии, движения флюидов и других видов миграции газов в литосфере существует постоянный эманационный поток, направленный из недр к дневной поверхности и взаимодействующий с атмосферой. Миграция радона в горном массиве и его выделение с поверхности почвы определяются макроскопическим коэффициентом диффузии, который зависит от многих факторов [3].