ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО АНАЛОГА ЭПИФАНОВИТА $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Антонов А.А.

Центр наноматериаловедения КНЦ РАН, Анапты, z8906290@yandex.ru

Получение синтетических аналогов фосфатов и арсенатов меди представляет интерес как с минералогической, так и с материаловедческой точек зрения ввиду наличия у них интересных магнитных свойств [1, 2 и др.]. Чрезвычайное разнообразие фосфатных и арсенатных минералов меди в зонах окисления рудных месторождений определяет повышенный интерес к их полиморфизму и различным аспектам их образования и стабильности.

Данная работа посвящена получению синтетического аналога эпифановита, $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, – нового минерала из зоны окисления Кестёрского оловорудного месторождения.

Эпифановит обнаружен в кварцево-фосфатном гнезде около 5 м в диаметре, находящемся внутри грейзенизированного обогащенного касситеритом гранодиорита. Гнездо состоит из светло-серых агрегатов флюорита (до 30 см в диаметре) и пористого молочно-белого кварца (агрегаты размерами до 10 см). Внутри этих образований имеют место многочисленные трещины и пустоты, покрытые темно-зелеными кристаллами (до 4 мм в длину) и сферолитами (до 5 мм в диаметре) мышьяковистого псевдомалахита, друзами бледно-зеленых призматических кристаллов либелленита (до 7 мм в длину) и обособленными вкрапленниками самородной меди (до 3 мм в диаметре). Бирюзово-голубые таблитчатые кристаллы эпифановита размерами до 50 микрон (рис. 1) нарастают на поверхность вышеуказанных минералов меди в тесной ассоциации с радиально-лучистыми волосовидными агрегатами славковита (до 3 мм в диаметре), бесцветными кубооктаэдрами арсенолита (до 1 мм в диаметре), квадратными бесцветными пластинками тоберморита (до 1 мм в диаметре) и снежно-серыми уплощенно-призматическими кристаллами неизвестного фосфата Mg и Zn (длиной до 2 мм) [3].

Эпифановит имеет бирюзово-голубой цвет и бледно-голубую черту. Блеск стеклянный (матовый в корках). Минерал не флюоресцирует. Твердость по шкале Мооса - 3. Хрупкий [3].

В качестве критерия самопроизвольного протекания гипотетических реакций образования эпифановита принималось химическое сродство этих реакций, являющееся функцией только температуры и состава для конденсированных фаз.

Термодинамический расчёт реакции его образования в водном растворе при стандартных условиях по уравнению:

Рис. 1. Корочки эпифановита (1) и агрегаты славковита (2), нарастающие на фторapatит (3), мышьяковистый псевдомалахит (4) и самородную медь (5) (А); разрез сферолита псевдомалахита с поверхностной коркой эпифановита (В); кристалл эпифановита на поверхности корки (С) [3].

показывает невозможность её осуществления: $A < 0$, где A – химическое сродство реакции, при любом значении степени протекания процесса. При замене растворителя на глицерин получим следующие результаты (табл. 1):

Таблица 1. Результаты термодинамического расчёта (фрагмент) реакции образования епифановита в глицериновом растворе при стандартных условиях (изменение количества вещества глицерина пренебрежимо мало по сравнению с исходным количеством вещества).

ξ	μ , кДж/моль								A , кДж
	глицерат Cu	глицерат Ca	Na_3PO_4	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	Na_3AsO_4	$\text{HCl}_{(\text{aq})}$	епифановит	NaCl	
0.02	-842.3	-1388.7	-1804.2	-240.9	-1420.9	-97.4	-6489.2	-395.8	140.9
0.04	-842.4	-1388.8	-1804.2	-240.9	-1421.0	-97.4	-6487.4	-394.1	94.6
0.06	-842.4	-1388.8	-1804.3	-241.0	-1421.0	-97.5	-6486.4	-393.1	66.9
0.08	-842.5	-1388.9	-1804.3	-241.0	-1421.1	-97.5	-6485.7	-392.4	46.7
0.1	-842.5	-1388.9	-1804.4	-241.1	-1421.1	-97.6	-6485.1	-391.8	30.7
0.12	-842.6	-1388.9	-1804.4	-241.1	-1421.1	-97.6	-6484.7	-391.3	17.2
0.14	-842.6	-1389.0	-1804.5	-241.2	-1421.2	-97.7	-6484.3	-391.0	5.5
0.16	-842.7	-1389.0	-1804.5	-241.2	-1421.2	-97.7	-6484.0	-390.6	-4.9
0.18	-842.7	-1389.1	-1804.6	-241.3	-1421.3	-97.8	-6483.7	-390.3	-14.4
0.2	-842.8	-1389.1	-1804.6	-241.3	-1421.3	-97.8	-6483.4	-390.0	-23.0
0.22	-842.8	-1389.2	-1804.7	-241.4	-1421.4	-97.9	-6483.1	-389.8	-31.1
0.24	-842.9	-1389.3	-1804.7	-241.4	-1421.5	-97.9	-6482.9	-389.6	-38.7

Из таблицы 1 видно, что при небольших степенях протекания химическое сродство, а значит, и скорость реакции имеют положительные значения. Также установлено, что при увеличении температуры химическое сродство рассматриваемой реакции имеет тенденцию к возрастанию, однако, при температурах, близких к температуре кипения смеси глицерина с водой (порядка 200°C) становится возможным инициирование реакции окисления глицерина, катализируемое ионами Cu^{2+} (рис. 2). Эта реакция имеет положительное сродство и при более низких температурах, являясь примером так называемых ложных равновесий.

Рис. 2. Схема реакции окисления глицерина с участием комплексов Cu (II).

Таким образом, окончательно была выбрана следующая схема проведения процесса при нагревании до 80°C :

Синтез осуществлён в тонкостенном герметично закрытом сосуде – для предотвращения контакта реакционной смеси с кислородом воздуха и потерь воды.

Из фотографии полученного образца, представленной на рисунке 4, видно, что цвет полученного соединения совпадает с цветом его минеральной формы. Химический состав синтетического образца, приведённый в таблице 2, хорошо совпадает с составом минерала (по крайней мере, содержание элементов с относительной атомной массой больше 23 а. е. м.).

По результатам рентгенофазового анализа (рис. 5), основным компонентом смеси, полученной в результате такого процесса, является мелкокристаллический епифановит. Кроме того, обнаружены примеси, предположительно, гидроксидов кальция и меди. Также отмечено частичное окисление глицерина – по присутствию в смеси заметного количества 1,3-дигидроксипропанона-2.

Рис. 3. Схема синтеза епифановита в растворе глицерина при 80 °С.

Рис. 4. Внешний вид синтетического образца.

Таблица 2. Результаты определения состава синтетического образца, выполненного на рентгенфлуоресцентном спектрометре Спектроскан МАКС-GV (ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН).

Компонент	Массовая доля, %
Na ₂ O	3.54
CaO	6.40
CuO	45.71
P ₂ O ₅	32.46
As ₂ O ₅	11.31