
**ТЕРМОДИНАМИКА АРСЕНАТОВ, СЕЛЕНИТОВ И СУЛЬФАТОВ В ЗОНЕ
ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД. XV. СИНТЕТИЧЕСКИЙ АНАЛОГ
АЛЬФРЕДОПЕТРОВИТА – СОСТАВ, СВОЙСТВА, ГРАНИЦЫ УСТОЙЧИВОСТИ**

© 2022 г. К. Л. Ушакова¹, *, д. чл. М. В. Чарыкова¹, почетный член В. Г. Кривовичев¹,
Н. М. Ефименко¹, д. чл. Н. В. Платонова¹, д. чл. В. Н. Бочаров¹, А. С. Мазур¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: k.ushakova@spbu.ru

Поступила в редакцию 31.03.2022 г.

После доработки 04.04.2022 г.

Принята к публикации 07.04.2022 г.

Целью данного исследования является синтез шестиводного селенита алюминия $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (аналог минерала альфредопетровита) и изучение его растворимости в воде. $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ был синтезирован из растворов AlCl_3 и Na_2SeO_3 при комнатной температуре и атмосферном давлении. Полученные образцы анализировались с помощью порошковой дифрактометрии, инфракрасной и рамановской спектроскопии, энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа, спектроскопии ядерного магнитного резонанса и комплексного термического анализа. Растворимость определяли методом изотермического насыщения в ампулах при 25 °С. Произведения растворимости были рассчитаны с использованием программного пакета Geochemist's Workbench (GWB 9.0, программа SpecE8). В результате расчета получена средняя величина $\lg \text{IP}[\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = -28.3 \pm 0.5$. Построена диаграмма в координатах Eh–pH для системы Al–Se–H₂O, с помощью которой проведен анализ устойчивости альфредопетровита в приповерхностных обстановках.

Ключевые слова: минералы селена, селениты, альфредопетровит, селен, алюминий

DOI: 10.31857/S0869605522030108

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущих статьях серии “Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд” (Кривовичев и др., 2010, 2011; Чарыкова и др., 2012, 2013, 2015) нами были рассмотрены системы Me–Se–H₂O с типичными для зон окисления селенсодержащих сульфидных руд элементами (Me = Co, Ni, Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, Ag, Hg). Для оценки устойчивости природных соединений селена в приповерхностных обстановках был использован метод компьютерного моделирования с построением Eh–pH диаграмм. Позднее, в работах (Charukova, Krivovichev, 2017; Krivovichev et al., 2017) мы расширили круг рассматриваемых систем Me–Se–H₂O и построили диаграммы Eh–pH также для систем с As, Bi, Sb, Al и Ca.

Все изученные системы Me–Se–H₂O можно разделить на три группы. Первая группа включает элементы (Me = Co, Ni, Fe, Cu, Pb), для которых в природе найдены как селениды (наименее подвижные, практически нерастворимые и биологически недоступные), так и селениты (более подвижные, в основном более растворимые и биоло-

гически усваиваемые). Элементы второй группы систем $\text{Me}-\text{Se}-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Ag}, \text{Hg}, \text{Zn}, \text{Cd}$) в природе, как правило, встречаются в виде селенидов и, за исключением редких находок в более сложных системах (фавроит $\text{PbBiCu}_6\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ и франсисит $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$), не образуются в зонах окисления сульфидных руд. Открытый сравнительно недавно минерал цинкоменит, ZnSeO_3 (Pekov et al., 2016) относится к другой системе ($\text{Zn}-\text{Se}-\text{O}$), поскольку условия его нахождения весьма специфичны – он образуется при повышенных температурах и встречается в продуктах fumarольных возгонов в ассоциации с минералами, не содержащими конституционную или кристаллизационную воду. Отметим, что в приповерхностных $P-T$ условиях термодинамически устойчивы водосодержащие селениты цинка (Чарыкова и др., 2013). Что касается селенитов цинка и кадмия с добавочными ионами (софиит $\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)\text{Cl}_2$, приюиттит $\text{K}_2\text{Pb}_3\text{Zn}_2\text{Cu}_{12}\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_{20}$, бёрнсит $\text{KCdCu}_7(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_6$), то их находки также относятся к продуктам fumarол. Наконец, для двух систем $\text{Me}-\text{Se}-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Al}$) в природе найдены соединения с селеном только в виде водосодержащих селенитов – это нестолит ($\text{CaSeO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) и альфредопетровит ($\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Система $\text{Al}-\text{Se}-\text{H}_2\text{O}$ и синтетический аналог альфредопетровита являются предметом исследования в настоящей работе.

Альфредопетровит, шестиводный селенит алюминия ($\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), был найден на месторождении Эль Драгон (El Dragon) Боливия (Kampf et al., 2016). Этот редкий минерал встречается в ассоциации с селенитами меди, свинца и никеля, а также с минералами алюминия – аллофаном ($\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_{1.3-2}\cdot 2.5-3\text{H}_2\text{O}$) и фельшбаниитом $\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Термодинамические данные для шестиводного селенита алюминия крайне немногочисленны. В статье Г. Господинова (Gospodinov, 1991) изучена растворимость твердых фаз, образующихся в системе $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SeO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 100°C , но не рассчитаны значения произведений растворимости. Указано только, что “растворимость $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ незначительна и увеличивается с увеличением концентрации SeO_2 в жидкой фазе”. Произведение растворимости селенита алюминия при 25°C ($\lg \text{IP} = -31.1$) приведено в работе (Pорова et al., 1986). Однако, как сказано в самом полном и авторитетном справочнике по термодинамике селена (Olin et al., 2005), эта величина не может быть принята как достоверная и нуждается в проверке и уточнении, т.к. авторы не приводят в своей работе исходные экспериментальные данные и оценку точности определения произведения растворимости. К тому же формула селенита алюминия в этой работе (Pорова et al., 1986) указана как $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3$, и нет уверенности, что речь идет именно о шестиводном кристаллогидрате.

Альфредопетровит является очень редким минералом и встречается в чрезвычайно малых количествах. Поэтому, как и в других подобных случаях, для исследования термодинамических свойств минерала не может быть использован природный материал. Отсюда возникает необходимость синтеза аналога альфредопетровита в лабораторных условиях, его идентификации и последующего экспериментального определения растворимости, что и явилось целью настоящей работы.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1. Синтез

За основу синтеза $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ была взята методика, описанная в работе (Савченко, Тананаев, 1968). Синтез выполнялся медленным смешиванием двух водных растворов (концентрация 0.03 моль/л) $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и Na_2SeO_3 при комнатной температуре и атмосферном давлении. В результате выпадал белый осадок селенита алюминия, который выдерживали в течение недели в маточном растворе, затем промывали

дистиллированной водой, фильтровали и просушивали сначала при комнатной температуре, а затем дополнительно при 50 °С до постоянной массы. Всего проведено 10 синтезов, что позволило получить количество вещества, достаточное для его идентификации и изучения различными методами, а также экспериментального определения растворимости.

1.2. Методы исследования

Идентификация полученного вещества проводилась методом рентгенофазового анализа на автоматическом порошковом дифрактометре UltimaIV (Rigaku), излучение рентгеновской трубки $\text{CuK}_{\alpha_{1+2}}$, длины волн $\lambda_{\text{CuK}_{\alpha_1}} = 1.54059 \text{ \AA}$ и $\lambda_{\text{CuK}_{\alpha_2}} = 1.54443 \text{ \AA}$, режим работы трубки 40 кВ/30 мА, позиционно-чувствительный детектор, геометрия на отражение, схема фокусировки Брегг–Брентано, скорость вращения образца 20 оборотов в минуту, интервал углов дифракции $2\theta = 3^\circ\text{--}75^\circ$, шаг сканирования 0.02° , скорость съемки 2 град/мин, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, атмосфера – воздух. Образцы готовили сухим прессованием исследуемого вещества в низкофоновую кювету из монокристаллического кремния. Идентификация фаз проводилась при помощи программного комплекса PDXL2 (Rigaku) с использованием базы порошковых дифракционных данных Powder Diffraction File (PDF-2, 2020). Расчет параметров элементарной ячейки проводился методом Паули в программном комплексе TOPAS 5 с использованием структурных данных для $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из базы Inorganic Crystal Structure Database (ICSD 2021/1).

Фазовый состав синтезированного образца дополнительно исследовался методом ЯМР на спектрометре Bruker Avance III 400 WB. Вещество помещалось в цилиндрический ротор с внешним диаметром 4 мм, вращалось в постоянном магнитном поле под магическим углом с частотами 15 и 12.5 кГц; исследования проводились на ядрах ^1H и ^{27}Al (резонансная частота 400.2 и 104.3 МГц, соответственно); для возбуждения резонанса использовалась одноимпульсная последовательность с длительностью возбуждающего импульса 2.5 и 4.5 мкс, релаксационной задержкой 30 и 2 с, количеством накоплений 8 и 1024 для соответствующих ядер. В качестве внешних референсов использовались тетраметилсилан для ^1H спектров и $1\text{M} \cdot \text{D}_2\text{O}$ раствор AlCl_3 для ^{27}Al спектров. Для ядер ^{27}Al были так же зарегистрированы 2D MQMAS спектры ЯМР.

Для изучения микроморфологии синтезированных образцов и определения их химического состава использовался электронный микроскоп Hitachi S-3400N с аналитической приставкой для энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа.

Дополнительная идентификация соединения и исследование характера связей в нем проводилось с помощью методов инфракрасной и рамановской спектроскопии. Регистрация ИК-спектров выполнялась на ИК-спектрометре Bruker Vertex 70 в КВр таблетке. Условия съемки: разрешение 1 см^{-1} , диапазон измерений $370\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$, сканирование со скоростью $64 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$. Рамановские спектры были получены с помощью спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800. Источником возбуждения служил Ar ионный лазер с рабочей частотой 514 нм и мощностью 50 мВт. Спектральное разрешение 2 см^{-1} , диапазон измерений $70\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Для улучшения соотношения сигнал/шум происходило накопление сигнала в течение 5 с с десятью повторами.

Для определения областей термической устойчивости образцов применялся комплексный термический анализ. Он проводился на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449 F3 Jupiter, позволяющем одновременно определять потери массы (термогравиметрический анализ) и тепловые эффекты (дифференциальная сканирующая калориметрия) при линейном программированном изменении температуры. Съемка образцов проходила в интервале температур от 25 до 1000 °С с шагом $10^\circ/\text{мин}$, использовался корундовый тигель. Обработка результатов проводилась в программе NETZSCH Proteus Thermal analysis v. 5.2.1.

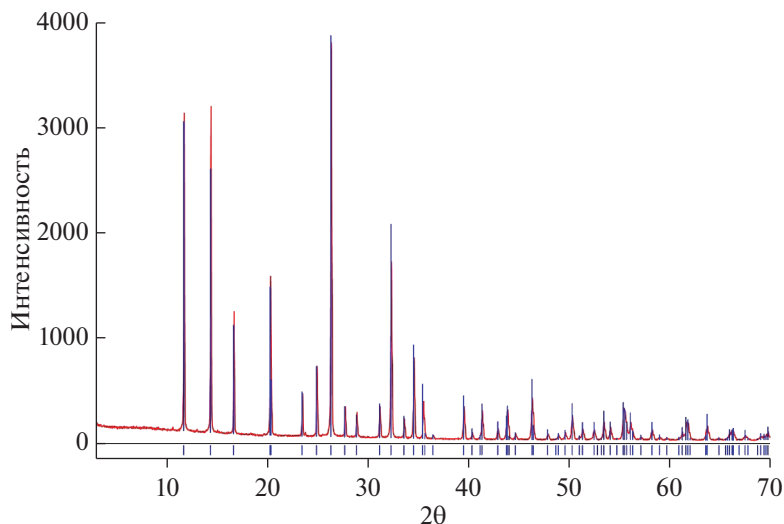


Рис. 1. Дифрактограмма синтезированного $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (образец № 5).

Fig. 1. Representative XRD pattern of synthesized $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (sample #5).

Для определения произведения растворимости использовался метод изотермического насыщения: небольшие количества твердой фазы переносили в колбы, заливали растворами с различным значением pH и помещали в термостатируемый шейкер при температуре 25 °С. Исходные значения pH были выбраны равными 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, использовались растворы серной и азотной кислот. Отбор проб насыщенных растворов проводился через 15 сут и через 30 или 45 сут — для подтверждения установления равновесия. Концентрации Al и Se в растворах определяли методом ICP MS на масс-спектрометре Agilent 7700х. После окончания эксперимента осадок отделяли центрифугированием и фильтрованием и исследовали методом порошковой рентгенографии.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ был выполнен для всех синтезированных образцов; полученные дифрактограммы оказались практически идентичными и соответствующими альфредопетровиту ($\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, PDF-2 № 01-081-1483), без примеси дополнительных фаз. Одна из дифрактограмм в качестве примера представлена на рис. 1. В табл. 1 приведены параметры элементарной ячейки $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Как видно из таблицы, они хорошо согласуются с литературными данными (Morris et al, 1991; Kampf et al, 2016).

2.2. Ядерный магнитный резонанс

На рис. 2 представлены СЭМ-изображения синтезированных образцов $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Рентгеноспектральный микроанализ показал присутствие в синтезированном веществе только Al, Se и O, за исключением одного образца, в котором присутствуют следы Cl — по всей видимости, это связано с тем, что синтез производился из раствора хлорида алюминия. Однако, поскольку соотношение атомных содержа-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Table 1. Unit cell parameters $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Параметры элементарной ячейки	Наши данные (средние значения)	Kampf et al., 2016	Morris et al., 1991
Пространственная группа	$R\bar{6}2c$		
a , Å	8.787 ± 0.004	8.7978	8.8020
c , Å	10.692 ± 0.005	10.7184	10.7070

ний селена и алюминия в синтезированных образцах $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не вполне соответствует стехиометрическому, была проведена дополнительная проверка возможного присутствия аморфной примеси, не проявляющейся при рентгенофазовом анализе – например, гидроксида или основной соли алюминия. Подобная проблема, характерная для синтеза солей алюминия, упоминается в статье (Majzlan et al., 2018). Авторы этой работы для подтверждения фазовой чистоты синтезированного ими аналога мансфельдита ($\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) используют метод ядерного магнитного резонанса ^{27}Al . Мы также использовали этот метод, проведя измерения ЯМР-спектров и для атомов ^{27}Al , и для протонов. Спектры были получены для трех синтезированных образцов, до и после эксперимента по растворимости, они оказались идентичны. В качестве примера на рис. 3 представлены спектры для одного из них. На рис. 3, а показан спектр ЯМР на ядрах ^{27}Al . Видно, что спектр представляет собой изотропную линию центрального перехода около 2.9 м. д. с набором сателлитов вращения, огибающая которых характерна для спектров ядер, обладающих квадрупольным моментом, в условиях квадрупольных взаимодействий первого рода. На рис. 3, б показан MQMAS спектр ЯМР на ядрах ^{27}Al . Видно, что на спектре представлена единственная компонента около того же значения химического сдвига по оси f_1 , которая соответствует резонансу без вклада квадрупольных взаимодействий. На рис. 3, в показан спектр ЯМР на ядрах ^1H . Видно, что спектр состоит из двух компонент около 4.8 и 8.7 м. д., кроме того, показаны первые сателлиты вращения изотропных линий. Линии могут относиться к протонам воды, сорбированным на поверхности частиц и структурной воде соответственно. Таким образом, можно сделать вывод, что в синтезированном образце присутствует только одна фаза, содержащая алюминий и кристаллизационную воду.

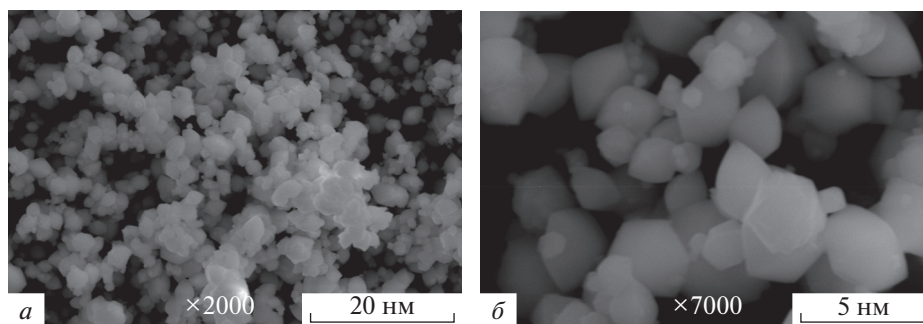


Рис. 2. СЭМ изображение синтезированного $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 2. Secondary electron images of synthesized $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

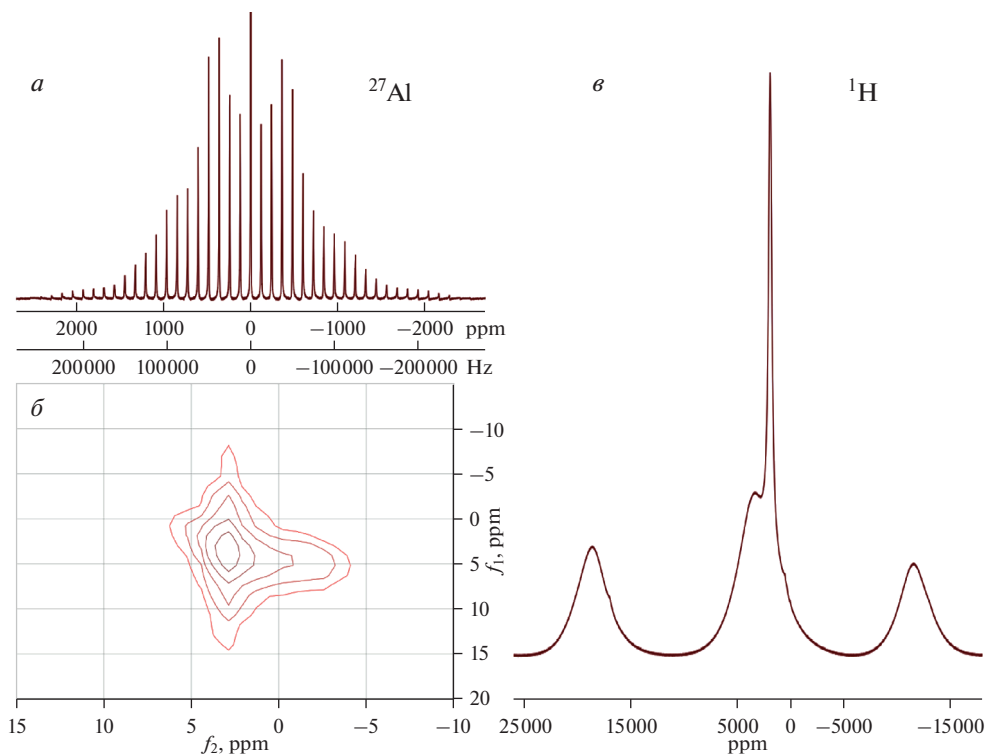


Рис. 3. Спектры ЯМР синтезированного $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: *a* – 1D ^{27}Al спектр ЯМР; *б* – 2D MQMAS ^{27}Al спектр ЯМР; *в* – 1D ^1H спектр ЯМР.

Fig. 3. NMR spectra of synthesized $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: *a* – 1D ^{27}Al NMR spectrum; *б* – 2D MQMAS ^{27}Al NMR spectrum; *в* – 1D ^1H NMR spectrum.

2.3. ИК- и рамановская спектроскопия

Дополнительная идентификация вещества проводилась с использованием методов колебательной спектроскопии. На рис. 4 и 5 приведены рамановский и ИК-спектры синтезированного аналога альфредопетровита. Сравнение наших результатов с данными для синтетического $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полученными в работах (Тананаев и др., 1976; Morris et al., 1991; Ratheesh et al., 1997), а также отнесение полос можно видеть в табл. 2. Пики в районе $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ отвечают валентным колебаниям селенит-иона, $300\text{--}500\text{ см}^{-1}$ – деформационным колебаниям. Полосы в интервале $526\text{--}580\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям Al–O. Волновые числа меньше 300 см^{-1} характеризуют решеточные колебания. Широкий контур в водной области свидетельствует об образовании сильных и многообразных водородных связей (Ratheesh et al., 1997). Также в ИК-спектре присутствуют полосы в районе деформационных колебаний воды.

2.4. Комплексный термический анализ

Термическая устойчивость шестиводного селенита алюминия впервые была исследована в работе (Тананаев и др., 1976). Авторы приводят следующие температурные интервалы эндотермических эффектов: $120\text{--}210\text{ }^\circ\text{C}$ (дегидратация), $420\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$

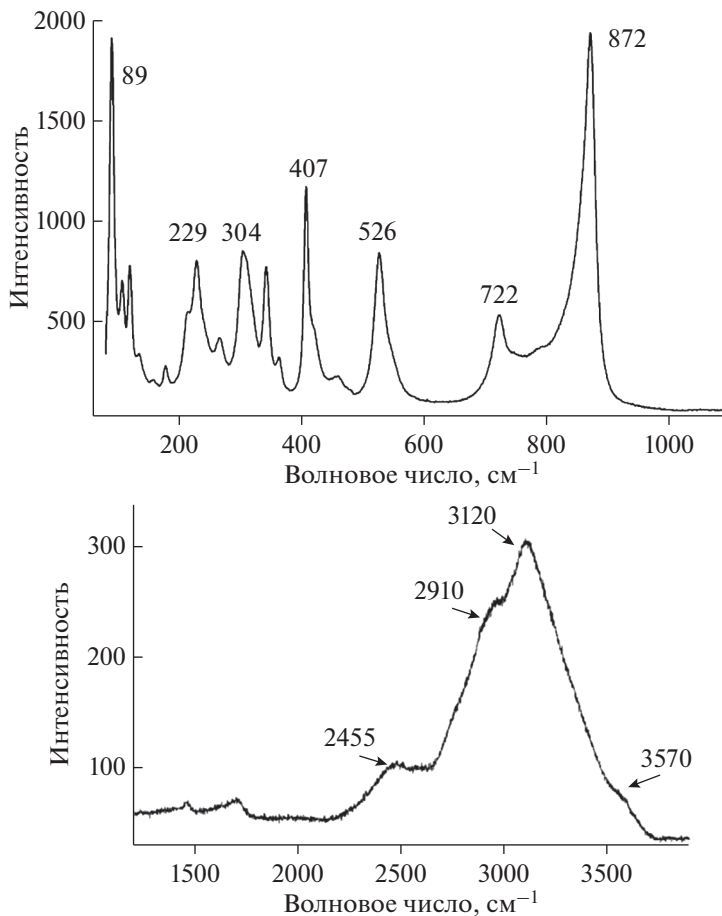
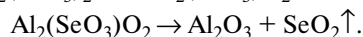
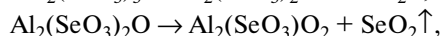
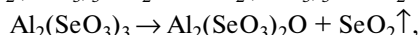
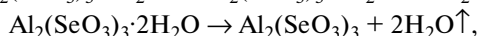
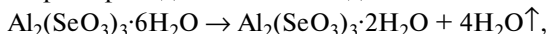


Рис. 4. Рамановский спектр синтезированного $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 4. Raman spectrum of synthesized $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

(частичное разложение с выделением SeO_2), 630–680 °C (полное разложение до оксида алюминия). При этом они отмечают, что для образца, полученного методом гидротермального синтеза, температуры дегидратации и разложения оказались заметно выше. В статье (Morris et al., 1991) подробных данных термического анализа не приводится, но упоминается о дегидратации $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в районе 190 °C. Наконец, подробное исследование поведения $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при нагревании выполнено Г. Господиновым (Gospodinov, 1991). Им отмечены на термограмме эндотермические пики при 160, 255, 475, 562 и 715 °C и предложена схема термических превращений исходного вещества, которая приводится ниже в виде составленных нами реакций:



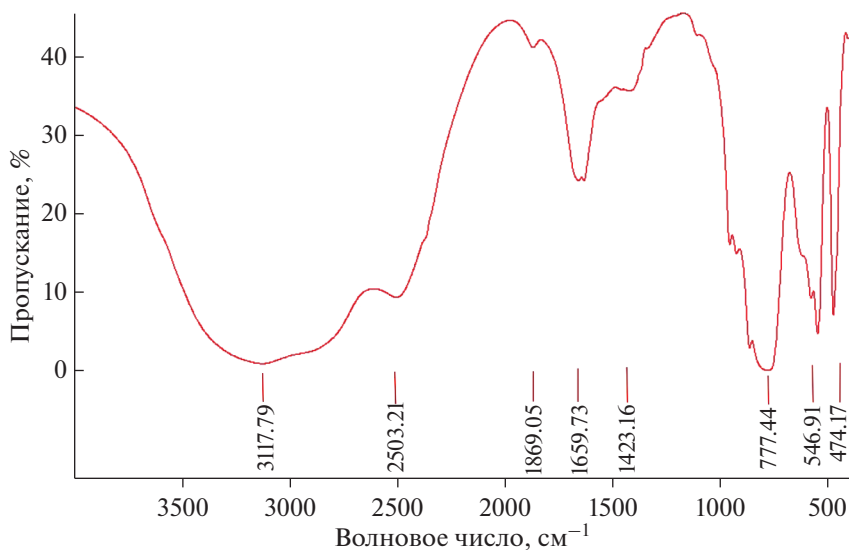


Рис. 5. ИК-спектр синтезированного $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 5. IR-spectrum of synthesized $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Наши данные комплексного термического анализа (TG, DTG и DSC кривые при нагревании до 1000 °С) представлены на рис. 6. В целом наблюдается их согласие с литературными данными. Как видно из графика, первый этап потери массы, сопровождающийся эндотермическим эффектом и, очевидно, связанный с потерей воды, происходит при 125–220 °С. Потеря массы на этом этапе составляет 19.74%, что достаточно близко к расчетному значению согласно уравнению реакции $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ (19.9%). Следующая потеря массы происходит в интервале температур 320–683 °С. На кривой DSC при этом наблюдаются два эндотермических эф-

Таблица 2. Колебательный спектр $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cm^{-1} и отнесение полос
Table 2. Vibrational spectrum of $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cm^{-1} and band assignments

Рамановский спектр		ИК-спектр				Отнесение частот
наши данные	Ratheesh, 1997	наши данные	Тананаев и др., 1976	Morris et al., 1991	Ratheesh, 1997	
3120, 2910, 2455	3165, 3024 1640 1329	3118, 2503 1659, 1632 1423	3500 1650	3320 1652 1362	3286–2900 1638 1372	$\nu_1, \nu_3 \text{H}_2\text{O}$ $\nu_2 \text{H}_2\text{O}$ $\nu \text{O-H}\dots\text{O}$
872	874, 831	863	860	860	857	$\nu_1 \text{SeO}_3$
796, 749, 722	750, 722, 704	777	780	775	770	$\nu_3 \text{SeO}_3$
545, 526	566, 542, 532	577, 547	580, 550	560	570, 546	$\nu \text{Al-O}$
457, 421, 407	439, 412	474	475	475	460, 421	$\nu_2 \text{SeO}_3$
363, 342, 304	347, 329, 310				372, 360, 310	$\nu_4 \text{SeO}_3$
229-89	232, 191, 174, 123, 110, 92, 74				295, 241, 221	Решеточные колебания

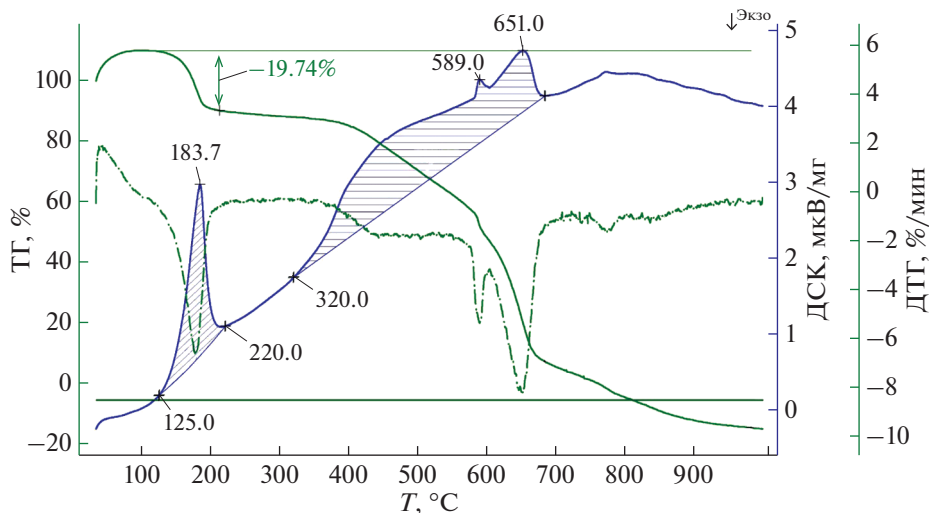


Рис. 6. ТГ (зеленая), ДТГ (пунктир) и ДСК (синяя) кривые синтезированного $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 6. TG (green), DTG (dotted) and DSC (blue) curves of synthesized $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

фекта, очевидно, связанные с различными стадиями разложения селенита алюминия с выделением SeO_2 . Суммарная потеря массы составляет 80.81%, что соответствует полному разложению $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до Al_2O_3 (расчетное значение 81.2%).

2.5. Определение произведения растворимости

Для подавления гидролиза ионов Al^{3+} определение растворимости выполнялось в растворах кислот (серной и азотной). Предварительная серия экспериментов была проведена для исходных значений pH 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0. Небольшое количество $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ заливали раствором и встряхивали в термостатируемом шейкере. Первые пробы растворов отбирали через 15 сут, вторые – через 30 или 45 сут. В этих растворах методом ICP MS определяли концентрации Se и Al. Время проведения эксперимента было выбрано с учетом результатов работы (Rai et al., 2005), посвященной изучению растворимости селенита железа и показавшей, что в аналогичных кислых растворах уже через две недели концентрации определяемых элементов достигают значений, близких к равновесным. По окончании эксперимента осадок исследовали методом порошковой рентгенографии для подтверждения того, что в ходе взаимодействия с раствором состав твердой фазы не изменился (рис. 7). Результаты предварительных экспериментов показали, что оптимальными являются исходные значения pH растворов 1.5, 2 и 2.5. Более низкое значение (pH 1) привело к полному растворению твердой фазы, а при более высоких значениях в ходе насыщения раствора возникает опасность осаждения гидроксида или основной соли алюминия.

Полученные экспериментально составы насыщенных растворов были использованы в качестве брутто-концентраций для расчета произведения растворимости альфредопетровита. Расчет проводился с помощью программного комплекса Geochemist's Workbench (GMB 9.0, программа SpecE8). Коэффициенты активности вычислялись по расширенному уравнению Дебая–Хюккеля (уравнение B-dot), что для данных значений ионной силы вполне корректно. Расчет выполнен с учетом образования в растворе различных форм диссоциации селенистой кислоты, гидроксокомплексов

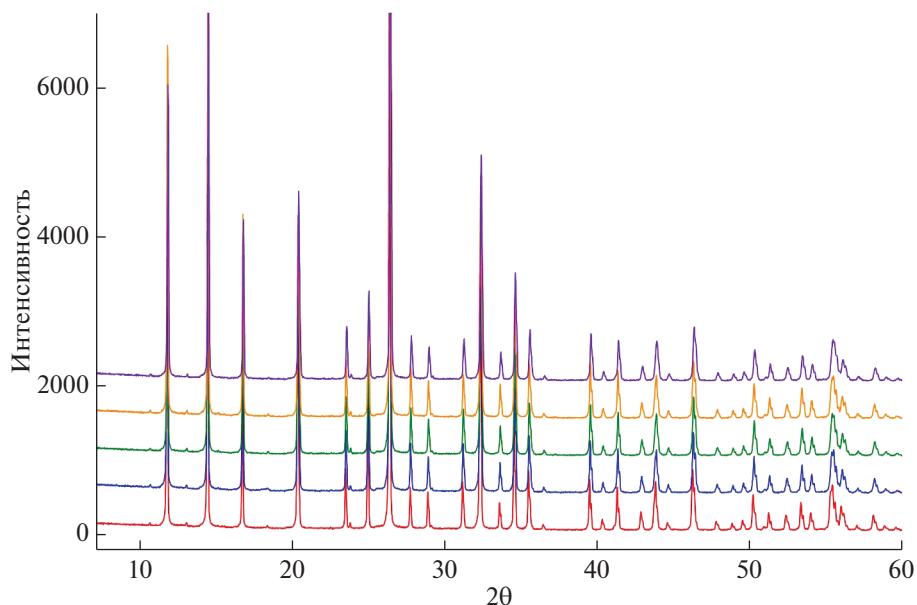


Рис. 7. Рентгенограммы образцов твердой фазы после эксперимента по растворимости (при исходных значениях pH растворов 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0).

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of solid phase samples after solubility experiment (at the initial pH values of solutions 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0).

алюминия и, в случае с раствором серной кислоты, комплексов алюминия и сульфат-ионов. Брутто-концентрации сульфат- и нитрат-ионов задавали исходя из начальных значения pH. Результатами расчета являются концентрации равновесных форм в растворе, их коэффициенты активности и логарифмы активностей. Поскольку растворы являются насыщенными относительно $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ произведение активностей ионов Al^{3+} и SeO_3^{2-} (а также воды) в степенях, равных их коэффициентам в формуле, должно быть равно произведению растворимости альфредопетровита, или в логарифмической форме $\lg \text{PP}[\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 2\lg a(\text{Al}^{3+}) + 3\lg a(\text{SeO}_3^{2-}) + 6\lg a(\text{H}_2\text{O})$. Следует отметить, что активность воды для растворов малорастворимых солей может быть принята равной единице.

Концентрации насыщенных растворов и результаты расчета произведения растворимости приведены в табл. 3. В результате расчета получена средняя величина $\lg \text{PP}[\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = -28.3 \pm 0.5$, т.е. полученное нами произведение растворимости альфредопетровита оказалось на 3 порядка выше величины, приведенной в работе (Popova et al, 1986).

2.6. Стабильность альфредопетровита в зоне гипергенеза

Полученное значение произведения растворимости альфредопетровита ($\lg \text{PP} = -28.3$) использовано для оценки условий его формирования в зоне окисления селенсодержащих сульфидных руд. На рис. 8 приведена диаграмма Eh–pH системы Al–Se–H₂O, расчет и построение которой проводился с помощью программного комплекса Geochemist's Workbench (GWB 9.0, программа Act2). Использование при расчете получен-

Таблица 3. Результаты определения растворимости синтетического аналога альфредопетровита при 25 °С

Table 3. Results of solubility measurements of synthesized analogue of alfredopetrovite at 25 °C

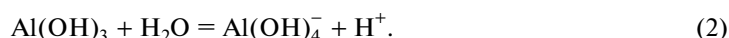
Исходный рН	рН после насыщения	Концентрация в насыщенном растворе, мг/л		lgPP[Al ₂ (SeO ₃) ₃ 6H ₂ O]
		Al	Se	
1.5 (HNO ₃)	2.01	583	2463	-28.1
2 (H ₂ SO ₄)	2.61	139	500	-27.8
2 (HNO ₃)	2.44	161	586	-28.4
2.5 (HNO ₃)	3.09	31	104	-28.9

ного в настоящей работе значения lgPP привело к значительному уменьшению области устойчивости альфредопетровита по сравнению с диаграммой, построенной нами ранее (Krivovichev et al., 2017) с использованием литературных данных (Ророва et al., 1986).

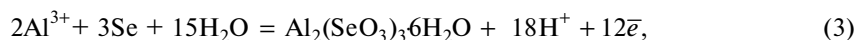
Диаграмма Eh–рН системы Al–Se–H₂O построена для суммарных активностей химических элементов в растворах $a_{\Sigma Se} = 10^{-3}$, $a_{\Sigma Al} = 10^{-3}$. При меньших значениях активности селена поле устойчивости альфредопетровита на диаграмме вырождается в линию или вообще исчезает. Из рис. 8, видно, что, наиболее распространенным минералом в рассматриваемой системе является гиббсит (Al(OH)₃), поле устойчивости которого определяется только значениями рН минералообразующей среды. Так, в кислых растворах при рН 3.65 протекает следующая реакция:



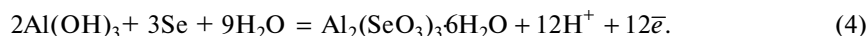
а в щелочных условиях рН 11.2 происходит разложение гиббсита:



Образование альфредопетровита происходит из кислых растворов с увеличением окислительно-восстановительного потенциала согласно двум реакциям. Первая реакция отвечает условиям образования мономинерального альфредопетровита:



а вторая – ассоциации альфредопетровита с гиббситом:



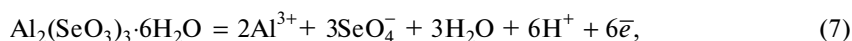
В окислительно-восстановительных условиях, отвечающих стабильности аниона HSeO₃⁻, устойчивость альфредопетровита зависит от кислотности среды и определяется двумя реакциями: разложение альфредопетровита при рН менее 2.87



и замещение альфредопетровита гиббситом при рН более 4.44:



И, наконец, по мере увеличения окислительно-восстановительного потенциала до условий, отвечающих стабильности селенат-аниона, альфредопетровит растворяется согласно следующим уравнением реакций:



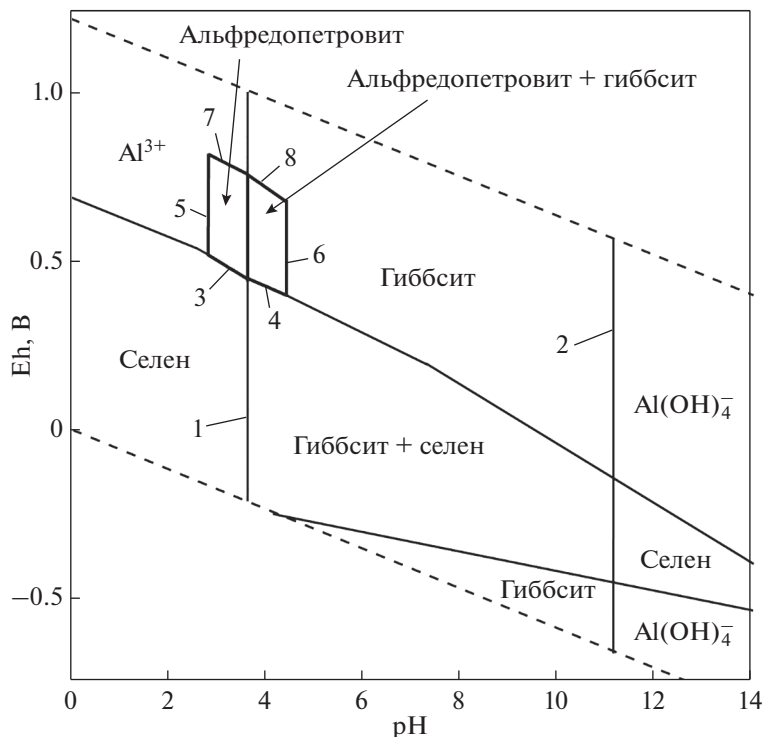
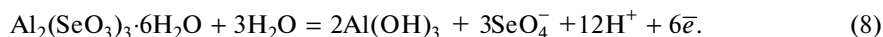


Рис. 8. Диаграмма Eh-pH системы Al-Se-H₂O при 25 °C и активностях компонентов $a_{\Sigma\text{Se}} = 10^{-3}$, $a_{\Sigma\text{Al}} = 10^{-3}$. Цифрами обозначены уравнения химических реакций (пояснения в тексте).

Fig. 8. Eh-pH diagrams of the Al-Se-H₂O system at 25 °C and the activities of the components: $a_{\Sigma\text{Se}} = 10^{-3}$, $a_{\Sigma\text{Al}} = 10^{-3}$. The numbers indicate the equations of chemical reactions (explanations in the text).



Таким образом, устойчивость альфредопетровита в приповерхностных обстановках может быть количественно объяснена изменениями окислительно-восстановительного потенциала и кислотности-основности минералообразующей среды. Именно эти параметры определяют его осаждение и стабильность в природных условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены следующие основные результаты.

1. Синтезирован аналог альфредопетровита ($\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), проведена его идентификация методом порошковой дифрактометрии и спектроскопическими методами, рассчитаны параметры элементарной ячейки, определена область термической устойчивости.

2. Определена растворимость синтетического аналога альфредопетровита $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и рассчитано значение произведения растворимости $\lg \text{PP}[\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = -28.3 \pm 0.5$.

3. Проведены термодинамические расчеты минеральных равновесий в системе Al–Se–H₂O и построена диаграмма Eh–pH, с помощью которой определены основные физико-химические параметры (pH, Eh, активности компонентов), определяющие устойчивость альфредопетровита в зонах окисления обогащенных селеном сульфидных руд.

В заключение отметим, что важность изучения условий образования альфредопетровита в первую очередь обусловлена тем, что в состав минерала входит алюминий – один из наиболее распространенных элементов земной коры. В связи с этим, необходимо при изучении миграции селена в приповерхностных обстановках учитывать возможность его осаждения в виде малорастворимого водосодержащего селенита. В первую очередь это относится к корам выветривания алюмосиликатных пород, в которых возможно образование альфредопетровита при наличии селена в поверхностных или грунтовых водах. Необходимо также изучение взаимосвязей этой фазы с рядом более распространенных вторичных минералов селена (кобальтоменита, альфельдита, мандариноита и др.) для оценки возможной роли алюминия в рассеивании селена в зоне гипергенеза. Отсутствие находок альфредопетровита в корках выветривания алюмосиликатных пород обусловлено сложностями его диагностики (предположительно, белые мелоподобные образования), что требует постановки специальных минералого-геохимических исследований.

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ “Геомодель”, “Рентгенодифракционные методы исследования” и “Магнитно-резонансные методы исследования”. Авторы выражают благодарность Н.С. Власенко, О.Г. Бубновой и Е.Л. Фокиной за помощь в проведении инструментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В., Яковенко О.С., Депмайер В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. IV. Диаграммы Eh–pH для систем Me–Se–H₂O (Me=Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Pb) при 25 °C // ЗРМО. **2010.** № 4. С. 1–15.

Кривовичев В.Г., Тарасевич Д.А., Чарыкова М.В., Бритвин С.Н., Сийдра О.И., Депмайер В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. V. Халькоменит и его синтетический аналог, свойства и условия образования // ЗРМО. **2011.** № 4. С. 1–8.

Савченко Г.С., Тананаев И.В., Володина А.Н. Исследование процесса образования, состава и некоторых свойств селенитов алюминия, галлия и индия // Неорганические материалы. **1968.** Т. 4. № 3. С. 369–380.

Тананаев И.В., Володина А.Н., Большакова Н.К., Петров К.И. Синтез и изучение свойств селенитов алюминия // Неорганические материалы. **1976.** Т. 12. № 12. С. 2212.

Чарыкова М.В., Кривовичев В.Г., Яковенко О.С., Семенова В.В., Семенов К.Н., Депмайер В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. VI. Растворимость синтетических аналогов альфельдита и кобальтоменита при 25 °C // ЗРМО. **2012.** № 1. С. 22–32.

Чарыкова М.В., Фокина Е.Л., Климова Е.В., Кривовичев В.Г., Семенова В.В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. IX. Физико-химические условия образования и термическая устойчивость селенитов цинка // ЗРМО. **2013.** № 5. С. 11–20.

Чарыкова М.В., Вишнеvский А.В., Кривовичев В.Г., Иванова Н.М., Платонова Н.В., Фокина Е.Л., Семенова В.В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. XII. Минеральные равновесия в системе Cd–Se–H₂O при 25 °C // ЗРМО. **2015.** № 5. С. 33–47.

Thermodynamics of Arsenates, Selenites, and Sulphates in the Zone of Oxidation of Sulfide Ores. XV. Synthetic Analogue of Alfredopetrovite – Composition, Properties, Stability Limits

K. L. Ushakova^{a,*}, M. V. Charykova^a, V. G. Krivovichev^a, N. M. Efimenko^a,
N. V. Platonova^a, V. N. Bocharov^a, and A. S. Mazur^a

^a*Saint Petersburg State University, Institute of Earth Science,
p. Dekabristov, 16, Saint Petersburg, 199155 Russia*

*e-mail: k.ushakova@spbu.ru

The purpose of this study is the synthesis of hexahydrate aluminum selenite $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (analogous to the mineral alfredopetrovite) and the study of its solubility in water. $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was synthesized from AlCl_3 and Na_2SeO_3 solutions at room temperature and atmospheric pressure. The obtained samples were studied using powder diffractometry, infrared and Raman spectroscopy, energy dispersive X-ray microanalysis, nuclear magnetic resonance spectroscopy, and complex thermal analysis. Solubility was determined by isothermal saturation in ampoules at 25 °C. Solubility products were calculated using Geochemist's Workbench software package (GMB 9.0, SpecE8 program). As a result of the calculation, the average value $\lg K_{\text{sp}}[\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = -28.3 \pm 0.5$ was obtained. An Eh–pH diagram was constructed for the Al–Se–H₂O system, which was used to analyze the stability of alfredopetrovite in near-surface conditions.

Keywords: selenite minerals, alfredopetrovite, selenium, aluminum

REFERENCES

- Charykova M.V., Krivovichev V.G., Yakovenko O.S., Semenova V.V., Semenov K.N., Depmeir W. Thermodynamics of arsenates, selenites, and sulfates in the oxidation zone of sulfide ores. VI. Solubility of synthetic analogs of ahlfeldite and cCobaltomenite at 25 °C. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2012**. N 1. P. 22–32 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. **2012**. Vol. 54. № 8. P. 638–646).
- Charykova M.V., Fokina E.L., Klimova E.V., Krivovichev V.G., Semenova V.V. Thermodynamics of arsenates, selenites, and sulfates in the oxidation zone of sulfide ores. IX. Physicochemical formation conditions and thermal stability of zinc selenites. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2013**. N 5. P. 11–20 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. **2014**. Vol. 56. № 7. P. 546–552).
- Charykova M.V., Vishnevskiy A.V., Krivovichev V.G., Fokina E.L., Ivanova N.M., Platonova N.V., Semenova V.V. Thermodynamics of arsenates, selenites and sulfates in the oxidation zone of sulfide ores: XII. Mineral equilibria in the Cd–Se–H₂O system at 25 °C. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2015**. № 5. P. 33–47 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. **2016**. Vol. 58. № 8. P. 636–645).
- Charykova M.V., Krivovichev V.G. Mineral systems and the thermodynamics of selenites and selenates in the oxidation zone of sulfide ores – a review. *Miner. Petrol.* **2017**. Vol. 111. N 1. P. 121–134.
- Gospodinov G.G. Regularities in the formation of selenites in the three-component system Al_2O_3 – SeO_2 – H_2O and their properties. *Thermochim. Acta*. **1991**. Vol. 180. P. 169–176.
- Holzheid A., Charykova M.V., Krivovichev V.G., Ledwig B., Fokina E.L., Poroshina K.L., Platonova N.V., Gurzhiy V.V. Thermal behavior of ferric selenite hydrates ($\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) and the water content in the natural ferric selenite mandarinite. *Chemie der Erde*. **2018**. Vol. 78. P. 228–240.
- Kampf A.R., Mills S.J., Nash B.P., Thorne B., Favreau G. Alfredopetrovite, a new selenite mineral from the El Drago 'n mine, Bolivia. *Eur. J. Miner.* **2016**. Vol. 28. P. 479–484.
- Krivovichev V.G., Charykova M.V., Yakovenko O.S., Depmeir W. Thermodynamics of arsenates, selenites, and sulfates in the oxidation zone of sulfide ores. IV. Eh–pH diagrams of the systems Me–Se–H₂O (Me = Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Pb) at 298 K. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2010**. N 4. P. 1–15 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. **2011**. Vol. 53. № 7. P. 514–527).
- Krivovichev V.G., Tarasevich D.A., Charykova M.V., Britvin S.N., Siidra O.I., Depmeir W. Thermodynamics of arsenates, selenites, and sulfates in the oxidation zone of sulfide ores. V. Chalkomenite and its synthetic analogue, properties and conditions of formation. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2011**. N 4. P. 1–8 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. **2012**. Vol. 54. № 7. P. 498–502).

Krivovichev V.G., Charykova M.V., Vishevsky A.V. The Thermodynamics of selenium minerals in near-surface environments. *Minerals*. **2017**. Vol. 7. N 10. P. 188.

Majzlan J., Nielsen U.G., Dachs E., Benisek A., Drahota P., Kolitsch U., Herrmann J., Bolanz R., Stevko M. Thermodynamic properties of mansfieldite ($\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), angelellite ($\text{Fe}_4(\text{AsO}_4)_2\text{O}_3$) and kamarizaite ($\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). *Miner. Mag.* **2018**. Vol. 82(6). P. 1333–1354.

Morris R.E., Harrison W.T.A., Stuck G.D., Cheetham A.K. The syntheses and crystal structures of two novel aluminum selenites, $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{AlH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Solid State Chem.* Vol. 94. **1991**. P. 227–235.

Olin A., Nolang B., Osadchii E.G. Ohman L.-O., Rosen E. Chemical thermodynamics of Selenium. Amsterdam: Elsevier, **2005**. 851 p.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Britvin S.N., Chukanov N.V., Lykova I.S., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Y. Zincomenite, ZnSeO_3 , a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Eur. J. Miner.* **2016**. Vol. 28. P. 997–1004.

Popova E., Slavtsheva J., Gospodinov G. Untersuchung der Löslichkeit einiger Phasen des Systems $\text{M}_2\text{O}_3\text{--SeO}_2\text{--H}_2\text{O}$ der Elemente der 3. Gruppe des Periodensystems der Elemente. *Z. Chem.* **1986**. Vol. 26. P. 342–343.

Rai D., Felmy A.R., Moore D.A. The solubility product of crystalline ferric selenite hexahydrate and the complexation constant of FeSeO_3^+ . *J. Solid State Chem.* **1995**. Vol. 24. P. 735–752.

Ratheesh R., Suresh G., Nayar V.U., Morris R.E. Vibrational spectra of three aluminium selenities $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{AlH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Spectrochimica Acta*. Part A. **1997**. P. 1975–1979.

Savchenko G.S., Tananaev I.V., Volodina A.N. Investigation of the formation process, composition and some properties of selenites of aluminum, gallium and indium. *Inorganic materials*. **1968**. Vol. 4. N 3. P. 369–380 (in Russian).

Tananaev I.V., Volodina A.N., Bolshakova N.K., Petrov K.I. Synthesis and study of properties of aluminum selenites. *Inorganic materials*. **1976**. Vol. 12. N 12. P. 2212–2215 (in Russian).