

М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян, З. А. Акопян,
С. А. Бабаян, и М. С. Аревшатян

Изучение изменения основных минералов нефелино-сиенитовой породы при ее щелочной обработке

Тежсарские нефелино-сиенитовые породы Армянской ССР слагаются, главным образом, щелочным полевым шпатом, плагиоклазами, нефелином и продуктами его изменения, а также темно-цветными минералами. Примерный средний минералогический состав изученных разновидностей нефелиновых сиенитов приводится в таблице 1.

При комплексной переработке указанной породы методом Манвеляна [1] получается алюмосиликатный осадок, имеющий применение в глиноземной промышленности. Задачей данного исследования является химическое, кристаллооптическое и рентгенометрическое изучение характера изменений составов нефелино-сиенитовой породы и главных составляющих ее минералов при обработке последних раствором NaOH в определенных условиях с определением фазового состава получаемых осадков.

Экспериментальная часть

Опыты проводились над нефелино-сиенитовой породой Тежсарского месторождения и отдельными доминирующими в породе минералами—микроклин и альбитом, а также над темно-цветной частью породы. Последняя извлекалась из нефелиновых сиенитов названного месторождения и была представлена, главным образом, обыкновенной, а также в небольшом количестве щелочной роговой обманкой. Микроклин и альбит были получены из Минералогического музея АН СССР им. Е. А. Ферсмана.

Подлежащие исследованию порода и минералы (последние отделялись от включений кварца, мусковита, биотита) измельчались и пропускались через сито 2500 отв./см². Затем каждый в отдельности подвергался воздействию раствора NaOH в автоклаве при 260° в течение 15 минут. Щелочность раствора бралась из расчета 300 г/л по NaOH при отношении Ж : Т = 3 : 1 по весу. После автоклавной обработки пульпа извлекалась, а щелочно-кремнеземистый раствор фильтрацией отделялся от осадка, который промывался теплой водой до слабо-щелочной реакции и далее высушивался при 120°. Поскольку осадки под микроскопом МИН-4 были представлены новообразованием и непрореагировавшим исходным материалом, путем водной декантации

последний отделялся в виде тяжелой фракции, новообразование же при этом составляло легкую фракцию. Условия опытов, количество исходных материалов и получаемых продуктов приводятся в таблице 2. В данной работе подвергались детальному изучению только легкие фракции опытов.

Таблица 1

№№ пп	Минералы	Количество в %.
1	калиевый полевоый шпат	60,28
2	плагноклаз	5,67
3	нефелин	5,26
4	канкринит	2,16
5	анильцим	11,49
6	цеолиты	6,57
7	натролит	0,61
8	роговая обманка	3,11
9	пироксен	0,59
10	биотит	0,09
11	скаполит	0,05
12	апатит	0,8
13	циркон	0,3
14	сфен	0,16
15	магнетит	1,3
16	эпидот	0,85
17	гранат	0,64
18	мусковит	следы

Сумма 99,93

Таблица 2

№№ опы- тов	Минералы и порода	количество в г	Т, в °С	Объем щелочи в мл	Щелочность раствора в г/л		Общее количество осадков в г	Легкая фракция в г	Тяжелая фракция в г	Объем щелочно- кремнезе- мистого раствора в мл
					NaOH	Na ₂ CO ₃				
1	альбит	200	260	476	294,4	12,72	120,00	98,60	1,38	415
2	микроклин	200	260	476	311,0	11,60	137,00	96,60	2,70	575
3	нефелиновый сиенит	200	260	476	301,0	7,95	170,00	91,60	6,91	375
4	роговая обманка	70	260	167	300,0	10,6	68,20	0,02	68,18	152

Показатель преломления измерялся с точностью $\pm 0,002$ при увеличении $480\times$. Рентгенометрическое изучение проводилось методом порошка в камерах РКД-57,3, при железном неотфильтрованном излучении. Дебаграммы измерялись на компараторе ИЗА-2 с точностью $\pm 0,005$ мм.

Таблица 3

Минералы и породы	И С Х О Д Н Ы Й М А Т Е Р И А Л											Л Е Г К А Я И Т Я Ж Е Л А Я Ф Р А К Ц И Я											Щелочно-кремнеземистый раствор					
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	поп	вт.	№№ опытов	Фракция	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	поп	вт.	щелочность г/л		SiO ₂	R ₂ O ₃
	NaOH		Na ₂ CO ₃		SiO ₂		R ₂ O ₃																					
альбит	69.91	следы	19.32	0.084	0.36	следы	следы	10.22	0.58	0.03	0.09	1	легкая	41.15	следы	30.40	0.25	0.70	следы	следы	22.80	—	4.35	0.35	234.0	29.15	178.3	1.65
													тяжелая	59.00	следы	23.50	0.55	1.23	следы	следы	13.50	—	1.35	0.35				
микроклин	64.25	следы	19.16	3.99	0.71	следы	следы	2.29	10.18	—	0.56	2	легкая	40.42	следы	29.16	2.99	0.45	следы	следы	17.82	1.54	6.89	244.0	21.20	145.0	1.40	
													тяжелая	37.30	следы	21.54	17.76	1.13	следы	следы	16.10	1.84	3.41					
нефелиновый сениит	54.70	0.43	20.83	4.79	3.48	0.60	0.05	4.25	8.86	1.63	0.46	3	легкая	40.36	0.43	25.70	4.07	2.83	0.50	0.01	18.39	1.86	6.22	240.5	14.57	80.86	1.10	
													тяжелая	37.50	0.76	18.72	14.22	6.30	2.12	0.58	11.76	1.93	3.51					
роговая обманка	38.27	1.30	16.35	18.85	13.02	9.67	следы	1.51	1.17	0.30	0.16	4	роговая обманка после обработки	37.22	1.35	16.42	18.95	13.22	9.75	следы	2.17	0.70	0.64	0.04	278.8	13.78	8.78	1.30

Результаты

В таблице 3 помещены результаты химического анализа исходных материалов и продуктов переработки. Из них видно, что в результате обработки альбита, микроклина и нефелино-сиенитовой породы (опыты 1, 2, 3) в условиях, приведенных в таблице 2, значительное количество кремнезема, содержащегося в исходных материалах, переходит в раствор. При этом исходные материалы, отдавая определенные количества кремнезема в щелочной раствор, не разлагаясь на составные части, превращаются в щелочной гидроалюмосиликат примерно следующего состава: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Состав полученного соединения не окончательен в отношении SiO_2 и содержание его путем дополнительной щелочной обработки можно несколько снизить.

Кристаллооптические исследования щелочных гидроалюмосиликатов показали, что они слагаются в основном из одной фазы. Последняя характеризуется кристаллами игольчато-призматической формы размерами от 1 до 25 μ в длину и 1—10 μ в поперечнике (см. рис. 1). Угасание прямое, удлинение положительное. Показатели преломления: $N_g = 1,505$, $N_p = 1,496$.



Рис. 1. Увеличено в 600*.

В зависимости от условий выход получаемой фазы колеблется в пределах 93—100%.

Дебаеграммы легких фракций опытов 1, 2, 3 имеют совершенно одинаковую дифракционную картину, обусловленную вышеописанной основной фазой. Значения

межплоскостных расстояний и интенсивностей приводятся в таблице 4.

Кристаллооптические и рентгенометрические исследования показывают, что переход исходных минералов (микроклина, альбита) в щелочной гидроалюмосиликат сопровождается повышением сингонии. Продуктом прокаливании щелочного гидроалюмосиликата при 900° является нефелин, идентифицированный оптически и рентгенометрически.

Баррером, Уайтом, Фридманом [2—4] при синтезе алюмосиликатов, а также Сандом, Роем и Осборном [5] при изучении системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ были получены гидроалюмосиликаты натрия, отличные от описанного в настоящей работе гидроалюмосиликата натрия (см. табл. 5).

Таблица 4

№№ пп	l	d/n	№№ пп	d/n	
1	3	7,020	33	5	1,765
2	6	6,400	34	3	1,712
3	1	5,980	35	3	1,673
4	2	5,532	36	3	1,645
5	4	5,185	37	1	1,613
6	10	4,700	38	6	1,596
7	5	4,165	39	1	1,576
8	4	4,050	40	4	1,507
9	8	3,680	41	5	1,464
10	4	3,585	42	2	1,428
11	10	3,250	43	2	1,378
12	3	3,045	44	4	1,358
13	1	2,912	45	5	1,334
14	2	2,857	46	3	1,305
15	7	2,760	47	3	1,274
16	2	2,691	48	3	1,253
17	3	2,638	49	4	1,227
18	5	2,591	50	3	1,208
19	2	2,528	51	2	1,174
20	7	2,435	52	2	1,166
21	2	2,337	53	2	1,156
22	3	2,275	54	2	1,147
23	3	2,184	55	2	1,130
24	5	2,121	56	1	1,119
25	1	2,090	57	1	1,109
26	1	2,039	58	1	1,096
27	1	2,012	59	2	1,080
28	1	1,981	60	2	1,065
29	1	1,947	61	2	1,047
30	4	1,888	62	2	1,037
31	3	1,850	63	5	1,024
32	4	1,813	64	4	1,007

Таблица 5

	Фаза	Химическая формула	Ng	Np	Определяющие d/n
По литературным данным	нефелин- гидрат-I	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,508	1,503	8,3; 7,4; 4,39; 3,40 2,60; 2,43
	нефелин- гидрат-II	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	1,548	1,534	4,67; 4,34; 4,07; 3,67; 3,24; 2,95
	фаза X	$13\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{SiO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1,502	1,495	3,23; 2,40; 1,91 1,71; 1,65
	фаза Y	$28\text{Na}_2\text{O} \cdot 19\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 42\text{SiO}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	n=1,498		3,25; 1,92; 1,41; 1,53
	из альбита	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,505	1,496	4,71; 3,67; 3,24; 2,75; 2,42; 2,12
По данным нашего ис- следования	из микро- клина	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,505	1,496	4,71; 3,67; 3,24; 2,75; 2,42; 2,12
	из нефели- но-сиени- товой по- роды	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,505	1,496	4,71; 3,67; 3,24; 2,75; 2,42; 2,12

Для полного изучения поведения минералов нефелино-сиенитовой породы, наряду со щелочными полевыми шпатами, исследовалась также темно-цветная часть породы. Она была представлена на 97% роговой обманкой, которая ведет себя совершенно отлично в условиях обработки, принятых для микроклина, альбита и самой породы (исключая темно-цветные минералы). Данные химического анализа показывают на незначительные изменения в составе, тогда как по рентгенометрическим и оптическим данным она с небольшим отклонением идентифицируется как исходный материал. По-видимому, темно-цветная часть породы (амфиболы, пироксены, магнетит и т. д.) в принятых условиях обработки очень слабо реагируют со щелочным раствором.

Поведение нефелина и продуктов его изменения, которые являются также составными частями нефелино-сиенитовой породы, нами изучается отдельно.

В ы в о д ы

1. При щелочной обработке нефелино-сиенитовой породы в автоклаве, вследствие отщепления определенного количества кремнезема, образуется щелочной гидроалюмосиликат примерно следующего состава— $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2. Щелочная обработка отдельных составляющих породу минералов (микроклина, альбита) в аналогичных условиях приводит к образованию той же фазы щелочного гидроалюмосиликата.

3. Характер изменения пороодообразующих минералов как в комплексе породы, так и в отдельности одинаков, и фазовый состав нефелино-сиенитовой породы при щелочной обработке обязан поведению натрий-калиевых полевых шпатов.

4. Темно-цветная часть породы почти не претерпевает изменений при щелочной обработке в принятых для щелочных алюмосиликатов условиях.

Институт химии Совнархоза
АрмССР

Поступило 2 III 1961

Մ. Գ. Մանվելյան, Ս. Կ. Կաջարյան, Զ. Ս. Հակոբյան,
Ս. Ս. Բաբայան և Մ. Ս. Արևեսյան

ՆԵՖԵԼԻՆԱՅԻՆ ՍԻԵՆԻՏՆԵՐԻ ՀԻՄՆԱԿԱՆ ԲԱՂԿԱՑՈՒՑԻԶ
ՀԱՆՔԱՏԵՍԱԿՆԵՐԻ ԿՐԱՄ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ
ՆՐԱՆՑ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՄՇԱԿՍԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մանվելյանի առաջարկած մեթոդով նեֆելինային սիենիտների կոմպլեքսային վերամշակման պրոցեսում ստացվում են ալյումինիումի օքսիդի արդյունաբերության մեջ կիրառվող ալյումասիլիկատային նստվածքներ:

Ներկա հետազոտությունը նպատակն էր քիմիական, բյուրեղագիտական և սինթետիկ հանրագիտական եղանակներով ուսումնասիրել նեֆելինա-սինիտային ապարի և նրա բաղկացուցիչ հանքատեսակների փոփոխության բնույթը, ինչպես նաև որոշել ստացված նստվածքների ֆազային բաղադրությունը՝ նրանց NaOH -ի լուծույթով մշակելիս:

Փորձերը կատարվել են № 1 աղյուսակում բերված բաղադրությունն ունեցող շաքի. ՍՍՌ Խեմսարի նեֆելինային սինիտների, ինչպես նաև այն կազմող միկրոկլինի, ալբիտի և այդ նեֆելինային սինիտներից անջատված հորումքլենտի վրա: Փորձերի պայմանները շարադրված են № 2 աղյուսակում:

Աշխատանքները հիմնականում կատարվել են նորագոյացուներ ներկայացնող թեթև ֆրակցիաների ուսումնասիրման ուղղությամբ, քանի որ ծանր ֆրակցիաները ինչպես ցույց են տվել հետազոտությունները, բաղկացած են սևակցիտային մեզ չմտած ելանյութերից:

Ինչպես ցույց են տալիս ելանյութերի և նրանց վիրամշակման պրոդուկտների № 3 աղյուսակում բերված քիմիական անալիզի տվյալները՝ ալբիտը, միկրոկլինը և նեֆելինային սինիտները NaOH -ի լուծույթով մշակելիս նրանցում պարունակվող SiO_2 -ի որոշակի մասը հիմնային լուծույթի մեջ անցնելու հետևանքով փոխարկվում են $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ մոտավոր բաղադրությունն ունեցող նատրիումական հիդրոալյումասիլիկատի Ստացված պինդ ֆազը ներկայացված է հիմնականում ասեղնաձև պրիզմատիկ բյուրեղներով: Հորվածում բերված են նրա բյուրեղագիտական և սինթետիկ հանրագիտական մոլեկուլային բաղադրությունը:

Նույն պայմաններում հետազոտման է ենթարկվել նաև նեֆելին-սինիտային ապարի մուգ գույն ունեցող հանքատեսակների պարունակող մասը, որում 97%՝-ը կազմում էր հորումքլենտը: Ինչպես ցույց են տվել հետազոտությունները, ապարի այդ մասը համարյա փոփոխություն չի կրում:

Այսպիսով ինչպես նեֆելինային սինիտների, այնպես էլ այն կազմող դաշտային սպաթների հիմնային մշակումով ստացվում է $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ մոտավոր բաղադրությամբ նատրիումի հիդրոալյումասիլիկատ նշված ելանյութերի փոփոխության բնույթը և ֆազային բաղադրություններն այդ պրոցեսում միևնույնն են:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Авторское свидетельство № 72427, 25/11 1948.
2. Р. М. Баррер, Е. Уайт, Гидротермальный синтез силикатов, сб. Физическая химия силикатов, ИЛ, Москва, 1956, 156.
3. R. M. Barrer, J. Chem. Soc. 1959, 195.
4. J. Friedman, J. Geology 59, 19 (1951).
5. L. B. Sand, R. Roy, E. F. Osborn, Econ. Geol. 5, 2 (1957).