ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXI, № 1, 1968

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 620.193.423

# О ПОВЕДЕНИИ ОСНОВНОГО ПЛАГИОКЛАЗА ПРИ АВТОКЛАВНОЙ ОБРАБОТКЕ РАСТВОРОМ ЕДКОГО НАТРА

М. Г. МАНВЕЛЯН, А. К. НАДЖАРЯН, Р. Б. НИКОГОСЯН, К. Г. ГРИГОРЯН и Л. С. ВАРДАНЯН

**Изучено поведение основного плагиоклаза при обработке в автоклаве раствором едкого натра. Показано, что в изученных условиях обработки плагиоклаза образуются натриево-кальциевый гидросиликат, гидроалюмосиликат натрия и натриево-кальцевый гидроалюмосиликат, относительные количества которых зависят от условий опытов.**

Комплексная щелочная переработка нефелиновых сиенитов на глинозем и другие ценные продукты способом химического обогащения [1] предусматривает предварительную автоклавную обработку породы концентрированными растворами едких щелочей. При этом происходит переход значительной части кремнезема породы в щелочной раствор и образование твердого продукта (концентрата), обогащенного глиноземом и щелочью. Для правильного понимания химизма и механизма этого процесса весьма важное значение имеет выявление поведения основных породообразующих минералов нефелиновых сиенитов при их щелочной обработке в условиях максимального перехода кремнезема из породы в раствор.

В настоящей статье изложены результаты исследования поведения одного из минералов нефелиновых сиенитов [2] — основного плагиоклаза в процессе его обработки раствором едкого натра при повышенных температурах. Основной плагиоклаз нами был выделен из анортозита Караиман-Зодского габбро-перидотитового массива АрмССР [3] с помощью тяжелых жидкостей и электромагнита. Микроскопическое изучение показало, что полученная проба состоит из зерен плагиоклаза. Химический состав его следующий: $SiO_2$—47,80; $Al_2O_3$—29,35; $Fe_2O_3$—0,75; CaO—14,80; MgO—1,72; $Na_2O$—2,52; $K_2O$—0,40.

Химический анализ и измерение оптических констант на столике Федорова [3] показали принадлежность изучаемого образца плагиоклаза к битовниту.

Для опытов использовалась фракция частиц минерала размерами 150—250 *мк*. Навеска исходного плагиоклаза весом 12,35 *г* обрабатывалась раствором едкого натра концентрации 234,3 *г/л* $Na_2O$ в автоклаве

из нержавеющей стали емкостью 94 *мл*. Последний укреплялся на горизонтальном валу термостата с жидким теплоносителем и вращался со скоростью 49 об./мин. Опыты проводились при температурах 220, 240, 260°, продолжительности щелочной обработки от 5 до 60 минут и весовом отношении Ж : Т в исходной пульпе равном 3. После необходимой выдержки готовая пульпа фильтровалась при 75°. Полученные растворы анализировались на содержание $SiO_2$, $Al_2O_3$, $Na_2O$ и CaO (табл. 1). Твердые продукты реакции промывались дистиллированной водой до слабощелочной реакции в высушивались до постоянного веса при 105°. Микроскопический просмотр показал, что твердые продукты реакции состоят из мелких кристаллов новообразованных фаз и в различной степени измененных, в основном более крупных зерен исходного минерала.

С целью облегчения кристаллооптического, рентгенометрического и химического исследований новообразованных фаз твердые продукты реакции каждого из опытов предварительно делились на две фракции. При этом мелкие фракции в большинстве случаев состояли почти полностью из кристаллов новообразованных фаз, а крупные в основном, — из агрегатов измененного плагиоклаза и небольшого количества новообразованных фаз.

Для идентификации новообразованных твердых фаз и выявления химизма реакций, протекающих при обработке основного плагиоклаза раствором едкого натра, полученные твердые продукты реакций всех опытов подвергались кристаллоопическому и фазовому рентгеноструктурному анализам. Кроме того, некоторые наиболее характерные твердые фазы были подвергнуты также химическому анализу.

Полученные результаты приводятся, соответственно, в таблицах 1, 3 и 2.

Изучение полученных твердых фаз под микроскопом показало следующее. Твердый продукт щелочной обработки плагиоклаза в течение 5 минут при 220° состоит почти исключительно из слабо измененных плагиоклазовых зерен и небольшого количества новообразованной фазы. Последняя образует изотропные округлые кристаллы величиной до 10—15 *мк* с показателем преломления 1,485. Эта фаза представляет собой гидроалюмосиликат натрия (фаза В) [4]. По уточненным данным состав ее выражается формулой:

$$1{,}3Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 1{,}2H_2O$$

Увеличение продолжительности обработки до 10 минут приводит к некоторому увеличению кристаллов гидроалюмосиликата натрия, а также появлению кристаллов других новообразованных фаз. Одна из них (фаза Д) представлена однородными и равномерно зернистыми кристаллами правильной тетраэдрической формы величиной в среднем 15—20 *мк*. Они изотропны и имеют показатель преломления 1,532. По оптической характеристике и габитусу кристаллов эта фаза соответствует натриево-кальциевому гидроалюмосиликату [5—11], о составе которого будет сказано ниже.

*Таблица 1*

Взаимодействие основного плагиоклаза с раствором едкого натра и фазовый состав твердых продуктов реакций

| №№ опытов | Т взаимодействия, °С | Продолжительность взаимодействия, мин. | Количество твердого продукта реакции, % от веса исходного плагиоклаза | Состав полученных растворов, г/л | | | | Фазовый состав твердого продукта реакции, % | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $Na_2O$ | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | CaO | B | Д | E | осн. плагиоклаз |
| 1 | 220 | 5 | 97,97 | 240,80 | 7,75 | 6,82 | 0,17 | 5—10 | — | — | 90—95 |
| 2 | 220 | 10 | 100,24 | 232,89 | 6,53 | 5,49 | 0,15 | 5—15 | 2—5 | 1—3 | 80—90 |
| 3 | 220 | 15 | 101,78 | 219,32 | 5,67 | 5,13 | 0,20 | 5—15 | 3—6 | 2—6 | 75—85 |
| 4 | 220 | 25 | 108,08 | 201,50 | 4,28 | 6,20 | 0,19 | 10—20 | 3—6 | 4—8 | 70—85 |
| 5 | 220 | 35 | 110,00 | 197,00 | 3,47 | 5,83 | 0,20 | 15—20 | 4—8 | 2—4 | 70—80 |
| 6 | 220 | 60 | 112,55 | 191,81 | 2,51 | 5,90 | 0,17 | 15—25 | 5—10 | 3—6 | 65—75 |
| 7 | 240 | 5 | 100,00 | 234,82 | 7,06 | 6,51 | 0,14 | 5—10 | 2—5 | 3—5 | 85—95 |
| 8 | 240 | 10 | 106,88 | 217,00 | 5,51 | 5,95 | 0,16 | 5—15 | 2—5 | 3—5 | 75—90 |
| 9 | 240 | 15 | 110,12 | 194,51 | 3,92 | 6,50 | 0,18 | 10—15 | 2—5 | 3—6 | 75—85 |
| 10 | 240 | 25 | 113,92 | 186,78 | 3,40 | 7,46 | 0,18 | 10—20 | 3—6 | 4—8 | 70—85 |
| 11 | 240 | 35 | 115,38 | 181,75 | 2,47 | 7,38 | 0,23 | 15—20 | 4—8 | 4—8 | 70—80 |
| 12 | 240 | 60 | 117,00 | 178,25 | 2,10 | 7,58 | 0,14 | 15—20 | 10—20 | 2—4 | 65—75 |
| 13 | 260 | 5 | 102,00 | 221,65 | 5,70 | 6,35 | 0,20 | 5—10 | 3—6 | 1—3 | 85—95 |
| 14 | 260 | 10 | 109,71 | 201,89 | 2,86 | 6,18 | 0,28 | 5—15 | 3—8 | 2—5 | 80—90 |
| 15 | 260 | 15 | 111,76 | 189,12 | 2,34 | 6,63 | 0,20 | 10—20 | 10—15 | 4—8 | 70—80 |
| 16 | 260 | 25 | 115,38 | 177,47 | 2,22 | 8,00 | 0,21 | 10—20 | 10—15 | 2—5 | 65—75 |
| 17 | 260 | 35 | 116,00 | 169,73 | 2,15 | 7,70 | 0,19 | 5—10 | 15—25 | 1—3 | 65—80 |
| 18 | 260 | 60 | 115,62 | 172,43 | 1,95 | 7,90 | 0,25 | 5—10 | 20—30 | 1—2 | 60—75 |

*Таблица 2*

Состав мелких фракций твердых продуктов реакций опытов 4, 18 и чистого натриево-кальциевого гидроалюмосиликата

| Наименование продукта | Химический состав | | | | | Молекулярный состав | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Na_2O$ | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | CaO | ппп | $Na_2O$ | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | CaO | $H_2O$ |
| 1. Мелкая фракция опыта 4 | 21,98 | 24,79 | 37,88 | 8,85 | 6,52 | 1,46 | 1 | 2,59 | 0,65 | 1,49 |
| 2. Мелкая фракция опыта 18 | 21,75 | 26,70 | 37,94 | 7,92 | 5,69 | 1,34 | 1 | 2,42 | 0,54 | 1,21 |
| 3. Натриеро-кальциевый гидроалюмосиликат, полученный при продолжительности опыта 2 часа | 22,50 | 25,50 | 37,90 | 9,47 | 4,74 | 1,45 | 1 | 2,52 | 0,67 | 1,05 |
| 4. Натриево-кальциевый гидроалюмосиликат, полученный при продолжительности опыта 3 часа | 22,40 | 25,20 | 37,40 | 9,96 | 5,08 | 1,46 | 1 | 2,52 | 0,72 | 1,14 |

Кроме кристаллов гидроалюмосиликата натрия и натриево-кальциевого гидроалюмосиликата в поле зрения микроскопа наблюдаются также анизотропные зерна различных форм с показателем преломления около 1,60. Содержание новообразованных фаз в твердом продукте

*Таблица 3*

Структурные характеристики мелких фракций твердых продуктов реакций некоторых опытов и чистого натриево-кальциевого гидроалюмосиликата

| №№ линий | Мелкая фракция опыта 1 | | Мелкая фракция опыта 4 | | Мелкая фракция опыта 18 | | Натриево-кальциевый гидроалюмосиликат | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *J* | *d/n* | *J* | *d/n* | *J* | *d/n* | *J* | *d/n* | *hkl* |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 1 | 3 | 7,76 | 1 | 7,78 | | | | | |
| 2 | 8 | 6,26 | 8 | 6,26 | 5 | 6,28 | 2 | 6,29 | 200 |
| 3 | | | 2 | 4,77 | 10 | 4,80 | 10 | 4,79 | 211 |
| 4 | | | 1 | 4,41 | | | | | |
| 5 | | | 1 | 4,24 | | | | | |
| 6 | | | 1 | 4,15 | 8 | 4,17 | 8 | 4,15 | 220 |
| 7 | | | 1 | 3,87 | | | | | |
| 8 | | | | | 2 | 3,73 | 2 | 3,71 | 310 |
| 9 | 10 | 3,59 | 10 | 3,61 | 6 | 3,62 | | | |
| 10 | | | | | 1 | 3,50 | 2 | 3,46 | 222 |
| 11 | 1 | 3,32 | | | | | | | |
| 12 | 1 | 3,21 | 2 | 3,14 | 5 | 3,18 | 6 | 3,14 | 321 |
| 13 | | | 1 | 3,09 | | | | | |
| 14 | | | 1 | 2,94 | 8 | 2,94 | 8 | 2,94 | 400 |
| 15 | | | 7 | 2,84 | | | | | |
| 16 | 7 | 2,804 | 7 | 2,796 | 3 | 2,791 | 2 | 2,765 | 330; 411 |
| 17 | | | 2 | 2,713 | | | | | |
| 18 | | | 1 | 2,679 | | | | | |
| 19 | | | 2 | 2,626 | 10 | 2,629 | 10 | 2,628 | 420 |
| 20 | 8 | 2,552 | 7 | 2,554 | 3 | 2,559 | | | |
| 21 | | | 1 | 2,503 | 5 | 2,498 | 5 | 2,503 | 332 |
| 22 | | | 1 | 2,441 | | | | | |
| 23 | | | 1 | 2,397 | 9 | 2,400 | 8 | 2,399 | 422 |
| 24 | 3 | 2,358 | 3 | 2,367 | 1 | 2,366 | | | |
| 25 | | | 3 | 2,301 | 4 | 2,304 | 3 | 2,307 | 431; 510 |
| 26 | | | 1 | 2,212 | | | | | |
| 27 | | | 1 | 2,149 | 6 | 2,147 | 7 | 2,147 | 521 |
| 28 | 7 | 2,084 | 6 | 2,088 | 4 | 2,086 | | | |
| 29 | | | 1 | 2,005 | 4 | 2,012 | 3 | 2,017 | 433; 530 |
| 30 | 1 ш | 1,988 | 1 | 1,952 | | | | | |
| 31 | | | 1 | 1,920 | 6 | 1,905 | 5 | 1,908 | 532; 611 |
| 32 | | | 1 | 1,859 | | | | | |
| 33 | 2 | 1,805 | 3 | 1,786 | 3 | 1,809 | 1 | 1,803 | 541 |
| 34 | 3 | 1,737 | 2 | 1,738 | 4 | 1,735 | 3 | 1,733 | 631 |
| 35 | | | | | 3 | 1,698 | 2 | 1,698 | 444 |
| 36 | | | | | 3 | 1,662 | 3 | 1,664 | 550; 710; 543 |
| 37 | 1 | 1,624 | 1 | 1,626 | 5 | 1,631 | 6 | 1,632 | 640 |
| 38 | | | 1 | 1,604 | 3 | 1,600 | 4 | 1,600 | 633; 552; 721 |
| 39 | | | 1 | 1,587 | | | | | |
| 40 | 4 | 1,565 | 3 | 1,567 | 7 | 1,570 | 7 | 1,572 | 642 |
| 41 | 4 | 1,519 | 3 | 1,520 | 2 | 1,515 | | | |
| 42 | | | | | 3 | 1,491 | 3 | 1,495 | 651; 732 |
| 43 | 3 | 1,475 | 3 | 1,476 | 2 | 1,472 | 3 | 1,470 | 800 |
| 44 | | | | | 4 | 1,446 | 4 | 1,450 | 741; 811; 554 |
| 45 | 2 | 1,436 | 2 | 1,440 | 1 | 1,439 | | | |
| 46 | | | | | | | 1 | 1,407 | 644; 820 |
| 47 | 2 | 1,368 | 3 | 1,368 | 6 | 1,368 | 7 | 1,368 | 750; 831; 743 |
| 48 | 3 | 1,337 | 2 | 1,326 | 3 | 1,333 | 1 | 1,333 | 752 |
| 49 | | | | | 3 | 1,316 | 2 | 1,316 | 840 |
| 50 | | | | | 1 | 1,298 | 1 | 1,299 | 833; 910 |
| 51 | 1 | 1,286 | 1 | 1,280 | 2 | 1,284 | 3 | 1,284 | 842 |
| 52 | 1 | 1,251 | 1 | 1,265 | 2 | 1,269 | 2 | 1,269 | 761; 921; 655 |

Продолжение таблицы 3

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 53 | | | 1 | 1,255 | 2 | 1,253 | 2 | 1,254 | 664 |
| 54 | | | | | 3 | 1,246 | 4 | 1,241 | 851; 930; 754 |
| 55 | 4 | 1,206 | 3 | 1,199 | 1 | 1,207 | | | |
| 56 | 1 | 1,185 | 1 | 1,186 | 8 | 1,188 | 4 | 1,190 | 853; 941; 770 |
| 57 | 2 | 1,152 | 1 | 1,165 | 1 | 1,154 | 3 | 1,154 | 862; 1020 |
| 58 | | | 1 | 1,138 | | | | | |
| 59 | 2 | 1,115 | 1 | 1,128 | 2 | 1,123 | 3 | 1,129 | 666; 1022 |
| 60 | | | | | | | 1 | 1,103 | 774; 871; 855 |
| 61 | 3 | 1,091 | 2 | 1,094 | 2 | 1,093 | 4 | 1,093 | 864; 1040 |
| 62 | | | | | | | 2 | 1,084 | 961; 1033 |
| 63 | | | 1 | 1,076 | 1 | 1,075 | 3 | 1,075 | 1042 |
| 64 | | | | | 2 | 1,066 | 4 | 1,066 | 1110; 954; 873 |
| 65 | | | | | 2 | 1,048 | 3 | 1,050 | 1051; 1121; 963 |
| 66 | | | | | 1 | 1,041 | 2 | 1,041 | 880 |
| 67 | | | | | 2 | 1,033 | 3 | 1,033 | 970; 1130 |
| 68 | 3 | 1,017 | 3 | 1,018 | 4 | 1,017 | 5 | 1,017 | 1053; 1132; 972 |
| 69 | 3 | 0,992 | 2 | 0,992 | 1 | 0,990 | | | |
| 70 | | | | | | | 3 | 0,975 | 1150; 1211; 981 |

реакций составляет примерно 10—20%, остальные же 80—90% представлены крупными агрегатами измененных зерен плагиоклаза.

С увеличением продолжительности щелочной обработки основного плагиоклаза до 60 минут наблюдается довольно быстрое развитие процесса изменения зерен исходного минерала, сопровождаемое увеличением количества и размеров кристаллов новообразованных фаз. После 60 минут взаимодействия главная масса кристаллов гидроалюмосиликата натрия приобретает вид ромбододекаэдров величиной около 20—25 *мк*, а часть анизотропных кристаллов образуется в виде коротких призм размерами приблизительно 20×30 *мк*. Последние обладают прямым угасанием и показателями преломления Ng = 1,635, Np = 1,597. Такие кристаллооптические свойства характерны для натриево-кальциевого гидросиликата $NaO \cdot 2CaO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ (фаза Е), физико-химические характеристики которого подробно описаны в литературе [5—7, 9, 11]. Зерна плагиоклаза сильно замутнены. На их поверхности наблюдаются явно индивидуализированные кристаллы новообразованных фаз.

Повышение температуры взаимодействия до 240 и 260° приводит к интенсификации процесса изменения зерен основного плагиоклаза и развитию кристаллов новообразованных фаз. В отличие от опытов, проведенных при 220°, кристаллы натриево-кальциевого гидросиликата и натриево-кальциевого гидроалюмосиликата наряду с кристаллами гидроалюмосиликата натрия наблюдаются уже после 5 минут щелочной обработки исходного минерала. С увеличением продолжительности опытов количество натриево-кальциевого гидросиликата в твердой фазе увеличивается, достигает определенного максимума через 25—35 минут при 240°, и через 10—15 минут при 260°, затем вновь уменьшается.

На конечных стадиях обработки происходит также увеличение количества кристаллов натриево-кальциевого гидроалюмосиликата и некоторое уменьшение количества кристаллов гидроалюмосиликата

натрия. Как видно из таблицы 1, максимальный выход натриево-кальциевого гидроалюмосиликата наблюдается при 260° и продолжительности взаимодействия 60 минут.

В таблице 2 приводятся результаты химического анализа некоторых наиболее характерных фракций твердых продуктов реакции проведенных опытов. Представленные данные показывают, что мелкая фракция опыта 4 отличается от мелкой фракции опыта 18 несколько большим значением молекулярного отношения $CaO : Al_2O_3$. Это вполне совпадает с результатами кристаллооптического анализа, согласно которому в мелкой фракции опыта 4 содержится сравнительно больше натриево-кальциевого гидросиликата, чем в мелкой фракции опыта 18.

Как указывалось выше, для рентгенометрической характеристики новообразованных фаз и определения фазового состава мелкие фракции твердых продуктов реакций всех опытов были подвергнуты рентгенометрическому исследованию. Результаты расчета дебаеграмм некоторых наиболее характерных мелких фракций и синтезированного чистого натриево-кальциевого гидроалюмосиликата приводятся в таблице 3.

Полученные данные показали, что на рентгенограмме мелкой фракции, полученной после щелочной обработки основного плагиоклаза в течение 5 минут при 220°, наряду с довольно слабыми линиями сохранившегося исходного минерала, имеется ряд четких и интенсивных линий, принадлежащих новообразованному гидроалюмосиликату натрия. Рентгенограмма мелкой фракции опыта с экспозицией 15 минут и при той же температуре имеет более сложный вид. Здесь наряду с интенсивными линиями гидроалюмосиликата обнаруживаются дополнительные слабые линии, что обусловлено присутствием в образце небольшого количества других новообразованных фаз. Линии со значениями межплоскостных расстояний $d = 2{,}84$; 2,713, и 4,77, 2,626 *кх* совпадают с наиболее сильными линиями соответственно натриево-кальциевого гидросиликата $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ [9, 11] и натриево-кальциевого гидроалюмосиликата [9, 11]. Интенсивность почернения линий натриево-кальциевого гидросиликата увеличивается с увеличением продолжительности обработки до 25—35 минут, после чего наблюдается их ослабление. Одновременно с этим происходит постепенное увеличение интенсивности почернения линий натриево-кальциевого гидроалюмосиликата почти без изменения интенсивности линий гидроалюмосиликата натрия.

Рентгенограммы мелких фракций опытов, проведенных при 240°, выявили образование наряду с гидроалюмосиликатом натрия натриево-кальциевого гидроалюмосиликата уже после 5 минутной обработки основного плагиоклаза раствором едкого натра. Согласно рентгенограммам, при этой температуре количество натриево-кальциевого гидросиликата увеличивается при продолжительности обработки приблизительно до 25 минут и, затем уменьшается по мере дальнейшего увеличения экспозиции опыта до 60 минут.

Рентгенограммы мелких фракций, полученных при 260° еще более наглядно показали отрицательное влияние увеличения температуры и продолжительности обработки на количество образуемого натриево-кальциевого гидросиликата. Линии последнего при этой температуре проявляются только на рентгенограммах мелких фракций опытов с экспозициями от 5 до 25 минут. На рентгенограммах мелких фракций опытов с продолжительностями более 25 минут наблюдаются только интерференционные максимумы гидроалюмосиликата натрия и натриево-кальциевого гидроалюмосиликата, причем интенсивность линий натриево-кальциевого гидроалюмосиликата возрастает с увеличением продолжительности опытов, тогда как интенсивность линий гидроалюмосиликата натрия ослабевает.

Таким образом, результаты фазового рентгеноструктурного анализа подтвердили данные кристаллооптики и показали, что при обработке основного плагиоклаза раствором едкого натра в изученных условиях образуются натриево-кальциевый гидросиликат, гидроалюмосиликат натрия и натриево-кальциевый гидроалюмосиликат, относительные количества которых зависят от условий опыта. Повышение температуры и увеличение продолжительности взаимодействия приводят к увеличению выхода новообразованных фаз, причем на конечных стадиях обработки, особенно при 260°, наблюдается изменение количественного соотношения этих фаз в сторону уменьшения относительного количества натриево-кальциевого гидросиликата и гидроалюмосиликата натрия, и в сторону увеличения относительного количества натриево-кальциевого гидроалюмосиликата.

Натриево-кальциевый гидроалюмосиликат с приведенным выше показателем преломления описан в ряде работ [5—11]. Однако различные исследователи приводят неодинаковый состав этого соединения. По данным Ни и других [5, 6] при взаимодействии в системе $Na_2O$—$Al_2O_3$—$CaO$—$SiO_2$—$H_2O$ в оптимальных условиях гидрохимического щелочного способа разложения алюмосиликатов и молекулярных отношениях $CaO : SiO_2$ выше 0 и до 1 образуется натриево-кальциевый гидроалюмосиликат, состав которого может быть представлен в виде: $1{,}2Na_2O \cdot 0{,}5CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$. Сажин и соавторы [7, 8] получили натриево-кальциевый гидроалюмосиликат состава $2(Na_2O+CaO)\ Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ при изучении взаимодействия в системе $Na_2O - Al_2O_3 - CaO - SiO_2 - H_2O$ в следующих условиях: температура 160—300°, продолжительность термостатирования 4 часа, концентрация $Na_2O$ от 20 до 40 вес.%, отношения $Na_2O : Al_2O_3 = 8$, $SiO_2 : Al_2O_3 = 2$ и $CaO : SiO_2 = 1$. Авторы отмечают, что состав натриево-кальциевого гидроалюмосиликата постоянен и не зависит от температуры или концентрации окиси натрия. В дальнейшем, продолжая исследование той же системы, Сажин и другие [10, 11] уточнили состав натриево-кальциевого гидроалюмосиликата. Согласно данным анализа мономинерального продукта, авторы выразили его формулой: $4Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 3H_2O$.

В отличие от указанных выше авторов, Выдревич [9], показал, что состав натриево-кальциевого гидроалюмосиликата, выделяющегося при взаимодействии в системе $Na_2O—Al_2O_3—CaO—SiO_2—H_2O$, непостоянен и зависит от концентрации щелочного раствора. По его данным, отношение $Na_2O : Al_2O_3$ в соединении меняется от 4 : 3 до 8 : 3, в то время, как отношения $SiO_2 : Al_2O_3$ и $SiO_2 : CaO$ постоянны и равны соответственно 7 : 3 и 7 : 2. Исходя из этого, Выдревич изобразил формулу натриево-кальциевого гидроалюмосиликата в следующем виде: (4—8) $Na_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 7SiO_2 \cdot 2CaO$ (6—7) $H_2O$.

Для определения состава и рентгенометрической характеристики натриево-кальциевого гидроалюмосиликата, получающегося в наших условиях, были проведены опыты по синтезу этого соединения путем автоклавной обработки основного плагиоклаза раствором едкого натра в течение 1—3 часов при 260°.

Результаты кристаллооптического и рентгенометрического исследований, полученных твердых продуктов реакций показали, что с увеличением продолжительности опытов количество натриево-кальциевого гидроалюмосиликата возрастает, а натриево-кальциевого гидросиликата и гидроалюмосиликата натрия уменьшается. После 2 часов от начала опыта твердый продукт щелочной обработки плагиоклаза состоит только из кристаллов натриево-кальциевого гидроалюмосиликата и небольшого количества крупных агрегатов измененного плагиоклаза. Из этого продукта, а также из твердой фазы опыта с экспозицией 3 часа, были выделены мономинеральные фракции, практически полностью состоящие из однородных тетраэдрических кристаллов натриево-кальциевого гидроалюмосиликата (рис. 1).

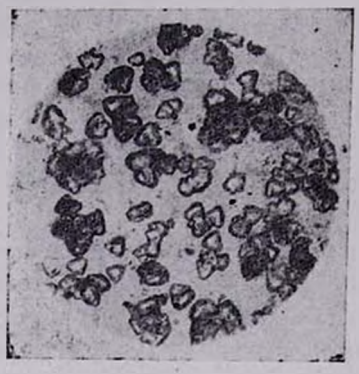

Рис. 1.

По данным химического анализа, (см. табл. 2), состав полученного натриево-кальциевого гидроалюмосиликата близок к формуле $1{,}5Na_2O \cdot 0{,}67CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2{,}5SiO_2 \cdot H_2O$ или $4{,}5Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 7{,}5SiO_2 \cdot 3H_2O$. Индицирование дебаеграммы этого соединения (см. табл. 2) показало небольшую разницу между нашими и литературными данными [11] рентенограмм натриево-кальциевого гидроалюмосиликата, заключающуюся в присутствии на дебаеграмме нашего образца дополнительных линий (330), (644) и (862). Согласно приведенным результатам индицирования, исследуемый натриево-кальциевый гидроалюмосиликат имеет объемноцентрированную кубическую решетку с параметрами $a = 11{,}798 \pm 0{,}001$ Å.

На основании полученных экспериментальных данных химизм процесса автоклавной обработки основного плагиоклаза раствором едкого натра в изученных условиях можно представить следующим образом. Разложение плагиоклаза в автоклаве идет с образованием натриево-кальциевого гидросиликата, гидроалюмосиликата натрия и натриево-кальциевого гидроалюмосиликата. Это схематически суммарно может быть представлено в следующем виде:

$$a\,(0{,}1\,Na_2O\cdot 0{,}9\,CaO\cdot Al_2O_3\cdot 2{,}8SiO_2) + b\,NaOH + aq \longrightarrow$$
$$\longrightarrow c\,(Na_2O\cdot 2CaO\cdot 2SiO_2\cdot H_2O) + d\,(1{,}3Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 1{,}2H_2O) +$$
$$+ e\,(1{,}5Na_2O\cdot 0{,}67\cdot CaO\cdot Al_2O_3\cdot 2{,}5SiO_2\cdot H_2O) + aq \qquad (1)$$

Относительные количества этих фаз зависят от условий опытов.

Из данных фазового анализа твердых продуктов реакций следует, что из получающихся гидроалюмосиликата натрия и натриево-кальциевого гидросиликата в растворе едкого натра образуется натриево-кальциевый гидроалюмосиликат по схеме:

$$k\,(Na_2O\cdot 2CaO\cdot 2SiO_2\cdot H_2O) + m\,(1{,}3Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 1{,}2H_2O) +$$
$$+ n\,NaOH + aq \longrightarrow p\,(1{,}5Na_2O\cdot 0{,}67CaO\cdot Al_2O_3\cdot 2{,}5SiO_2\cdot H_2O) + aq \qquad (2)$$

Прохождение реакции (2) подтверждается наблюдаемым уменьшением количеств натриево-кальциевого гидросиликата и гидроалюмосиликата натрия с одновременным увеличением количества натриево-кальциевого гидроалюмосиликата, имеющим место на конечных стадиях щелочной обработки основного плагиоклаза при 260°.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 28 IV 1967

## ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՊԼԱԳԻՈԿԼԱԶԻ ՎԱՐՔԸ ԿԾՈՒ ՆԱՏՐՈՆԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՎ ԱՎՏՈԿԼԱՎԱՅԻՆ ՄՇԱԿՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ, Ա. Կ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ռ. Բ. ՆԻԿՈՂՈՍՅԱՆ
Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Լ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ո ւ մ

*Ուսումնասիրված է նեֆելինային սիենիտի միներալներից մեկի՝ հիմնային պլագիոկլազի վարքը կծու նատրոնի լուծույթով մշակելու ընթացքում, նեֆելինային սիենիտի քիմիական հարստացման պայմաններում։*

*Հիմնվելով բյուրեղօպտիկական, ռենտգենաֆազային և քիմիական անալիզների մեթոդներով ռեակցիայի պինդ նյութերի ֆազային բաղադրության հետազոտության վրա, ցույց է տրված, որ ուսումնասիրված պայմաններում հիմնային պլագիոկլազը վերափոխվում է նատրիում-կալցիումային-հիդրոսիլիկատի, նատրիում-հիդրոալյումասիլիկատի և նատրիում-կալցիումային-հիդրոալյումասիլիկատի, որոնց քանակը կախված է փորձի պայմաններից։*

## ЛИТЕРАТУРА

1. *М. Г. Манвелян*, Химия и технология глинозема (Труды Всесоюзного совещания, 1960 г.), 31, 1964, Ереван.
2. *Г. П. Багдасарян, Б. М. Меликсетян*, Изв. АН СССР, сер. геолог., 11, 82 (1966).
3. *С. Б. Абовян*, Геология и полезные ископаемые Северо-восточного побережья озера Севан. АН АрмССР, Ереван, 1961, 93.
4. *М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян, С. А. Бабаян, М. С. Аревшатян*, Химия и технология глинозема (Труды Всесоюзн. совещания, 1960), 163, 1964, Ереван.
5. *Л. П. Ни, Л. В. Бунчук*, Комплексные способы переработки руд цветных металлов, АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1964, 56.
6. *Л. П. Ни. Л. Б. Банчук, О. Б. Халяпина. В. Д. Пономарев*, ЖПХ, 32, 288 (1965).
7. *В. С. Сажин, О. И. Шор, О. И. Аракелян, А. И. Волковская, А. И. Колесникова*, Укр. хим. ж., 23, 1123 (1963).
8. *В. С. Сажин, О. И. Шор, И. А. Колесникова, А. И. Волковская*, Укр. хим. ж., 30. 3 (1964).
9. *Е. З. Выдревич*, ЖПХ, 35, 2612 (1962).
10. *В. С. Сажин, О. И. Шор, О. И. Аракелян и А. И. Волковская*, ЖПХ, 33, 1663 (1965).
11. *В. С. Сажин, О. И. Шор, О. И. Аракелян, А. И. Волковская. Л. Г. Шебеко*, Укр. хим. ж., 32, 393 (1966),
12. *И. А. Преображенский, С. Г. Саркисян*, Минералы осадочных пород. Гостоптехиздат, Москва, 1954, 37.