

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ОСНОВНОГО ПЛАГИОКЛАЗА ПРИ ОБРАБОТКЕ ЩЕЛОЧНО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫМИ РАСТВОРАМИ

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

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 26 V 1970

Исследовано преобразование основного плагиоклаза при автоклавной обработке щелочно-кремнеземистыми растворами составов 233—235 г/л Na_2O , 10—90 г/л SiO_2 при 240° в течение 60 минут и весовом отношении Ж:Т=3. Показано, что в зависимости от содержания SiO_2 в растворе образуются следующие соединения: гидроалюмосиликаты натрия $1,3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ и $1,3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$, натрий-кальциевый гидроалюмосиликат $1,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,67\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, натрий-кальциевый гидросиликат $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и натрий-кальциевый силикат $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$.

Рис. 1, табл. 3, библиографических ссылок 10.

В технологической схеме комплексной переработки нефелиновых сиенитов способом Манвеляна [1] предусмотрена предварительная автоклавная щелочная обработка породы.

При этом вследствие преобразований породообразующих минералов происходит переход значительного количества кремнезема в раствор. Для выяснения природы взаимодействий, протекающих при щелочной обработке породы, весьма важно исследование поведения породообразующих минералов при их отдельной щелочной обработке в условиях указанного способа. В работе [2] нами были приведены результаты исследования преобразований одного из главных породообразующих минералов нефелиновых пород [3,4] (основного плагиоклаза) при обработке раствором едкого натра. Поскольку в процессе автоклавной щелочной обработки породы раствор постепенно обогащается кремнеземом и непрореагировавшая к данному времени часть породы подвергается воздействию уже этого раствора, то представляет интерес также исследование поведения минералов при обработке щелочно-кремнеземистым раствором.

В настоящей работе приводятся результаты исследования преобразований основного плагиоклаза, характеристика которого приведена в работе [2], при автоклавной обработке щелочно-кремнеземистыми растворами составов 233—235 г/л Na_2O и 10—90 г/л SiO_2 при 240° в течение 60 минут и весовом отношении Ж:Т=3. Опыты проводились по методике, описанной нами в [2].

Предварительное микроскопическое изучение полученных твердых продуктов реакции показало, что они состоят из мельчайших зерен новообразований и сравнительно более крупных зерен в различной степени измененного плагиоклаза. Для исследования природы новообразований фаз последние в виде мелкой фракции величиной примерно 3—

30 мк выделялись из твердых продуктов реакции методом отмучивания [5].

Из данных по изменению состава раствора и количества твердой фазы (табл. 1) видно, что во всех опытах в результате обработки минерала происходит уменьшение содержания кремнезема и щелочи в растворе и увеличение количества твердой фазы. При этом, чем больше содержание SiO_2 в исходном растворе, тем больше вес полученной твердой фазы и меньше концентрация щелочи в растворе после обработки. Это свидетельствует о преобразовании плагиоклаза при обработке в новые фазы, в состав которых, кроме других компонентов, входят Na_2O и SiO_2 .

Таблица 1

Изменение состава раствора и количества твердой фазы
при автоклавной обработке основного плагиоклаза
щелочно-кремнеземистыми растворами

№ опыта	Содержание SiO_2 в исходном растворе, г/л	Количество полученной твердой фазы, % от исходного веса минерала	Состав раствора после опыта, г/л			
			Na_2O	SiO_2	Al_2O_3	CaO
1	10	122,26	175,30	6,45	2,10	0,08
2	30	126,31	173,41	15,22	1,25	сл.
3	50	127,12	173,00	18,34	0,72	сл.
4	70	127,93	170,72	32,32	0,30	сл.
5	90	128,74	168,95	50,02	0,72	сл.

Кристаллооптическое исследование показало, что твердая фаза, полученная при обработке плагиоклаза щелочно-кремнеземистым раствором, содержащим 10 г/л SiO_2 (опыт 1), состоит из измененных зерен плагиоклаза и трех новообразованных фаз, составляющих примерно 20—30% твердого продукта. Одно из новообразований представлено изотропными округлыми кристаллами величиной до 10—15 мк с показателем преломления $n=1,485$. Эта фаза представляет собой описанный нами ранее [6] гидроалюмосиликат натрия $1,3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ (фаза В). Другая фаза кристаллизуется в виде однородных и равномернoзернистых кристаллов тетраэдрической формы величиной 15—20 мк. Кристаллы изотропны и имеют показатель преломления $n=1,532$. Согласно физико-химической характеристике, рассматриваемая фаза представляет собой натрий-кальциевый гидроалюмосиликат $1,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,67\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (фаза D) [2]. Третья фаза представлена анизотропными кристаллами различных форм, имеет средний показатель преломления $n=1,600$ и является натрий-кальциевым гидросиликатом $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [7, 8]. Наряду с описанными фазами, в твердом продукте обнаруживается также незначительное количество игольчато-призматических кристаллов второго гидроалюмосиликата

натрия—фазы А [6]—со средним показателем преломления $n=1,500$ и слабым двупреломлением.

При обработке основного плагиноклаза щелочно-кремнеземистым раствором концентрации 30 г/л SiO_2 (опыт 2) фазы В и D не образуются. В составе полученного твердого продукта обнаруживается значительное количество кристаллов фазы А и гораздо меньше натрий-кальциевого гидросиликата. Новообразования составляют примерно 30—40% твердой фазы, остальные 70—60% приходятся на долю в различной степени измененных зерен плагиноклаза.

Иной фазовый состав имеет твердый продукт, полученный в результате обработки основного плагиноклаза щелочно-кремнеземистым раствором концентрации 50 г/л SiO_2 (опыт 3). Здесь, наряду с призматическими кристаллами фазы А, наблюдаются также сферические кристаллы новой фазы, названной нами условно фазой С [9]. Кристаллы фазы С однородны и бесцветны. Они равномернозернисты, диаметром около 15 мк , изотропны и имеют показатель преломления $n=1,580$. Относительные количества кристаллов новообразований и измененных зерен плагиноклаза в твердой фазе примерно такие же, как и в опыте 2.

Дальнейшее увеличение концентрации SiO_2 в исходном растворе до 90 г/л (опыты 4 и 5) не приводит к существенному изменению фазового состава твердого продукта.

Данные рентгенометрического исследования полученных твердых фаз (табл. 2) находятся в согласии с результатами кристаллооптического анализа. На порошковой рентгенограмме мелкой фракции опыта 1 отчетливо видны довольно интенсивные линии фазы В ($d/n=3,620$; $2,801$; $2,556$; $2,088 \text{ Å}$ и др.) и линии натрий-кальциевого гидроалюмосиликата фазы D ($d/n=4,789$; $4,147$; $3,121$; $2,942$; $2,625$; $2,501$; $2,393 \text{ Å}$ и др.). Натрий-кальциевый гидросиликат и фаза А, присутствующие в небольших количествах в мелкой фракции этого опыта, рентгенографически не обнаруживаются.

Иную дифракционную картину мы имеем на рентгенограмме мелкой фракции опыта 2. На ней проявляются линии фазы А и две линии ($d/n=2,8450$; $2,7480 \text{ Å}$) натрий-кальциевого гидросиликата $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

На рентгенограмме мелкой фракции опыта 3, наряду с линиями фазы А, обнаруживаются новые линии с $d/n=3,334$; $2,637$; $1,867$ и $1,533 \text{ Å}$. Эти четыре линии являются сильными линиями фазы С и свидетельствуют о наличии в препарате небольшого количества кристаллов указанного соединения.

Сопоставление порошковых рентгенограмм мелких фракций твердых фаз опытов 4 и 5 с рентгенограммой мелкой фракции опыта 3 выявило их почти полное сходство, что указывает на примерно одинаковый фазовый состав этих фракций.

В таблице 3 приводятся результаты химического анализа мелких фракций опытов 2—4. Анализ мелкой фракции опыта 2 дает состав фазы А с небольшой примесью натрий-кальциевого гидросиликата. Как ви-

Таблица 2

Данные расчета рентгенограмм фаз В, С и мелких фракций
(размер частиц ~3–30 мк) твердых фаз опытов 1, 2 и 3

№	Фаза В			Мелкая фракция опыта 1		Мелкая фракция опыта 2			Мелкая фракция опыта 3		Фаза С		
	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>hkl</i>
1	8	6,303	110	8	6,260	8	6,303	1120	7	6,375	2	7,500	110
2	2	4,430	002	2	4,789	3	5,478	2020	3	5,520			
3				2	4,425								
4				2	4,147						2	5,285	200
5	10	3,630	112	10	3,620	10	4,680	1011	9	4,700			
6				2	3,1212						3	4,335	211
7	2	3,0964	220	2	3,0789	5	4,125	1230	5	4,164			
8				2	2,9425	9	3,55	3030	9	3,680	6	3,710	220
9	7	2,5085	310	7	2,5012				1	3,334	6	3,320	310
10				4	2,6259	10	3,241	1231	10	3,250			
11	6	2,5622	222	6	2,5568	2	3,0320	3140	3	3,0432	1	3,030	222
12						1	2,8450						
13				1	2,5010	7	2,7480	4040	8	2,7622	2	2,911	321
14				2	2,3930	2	2,6269	2241	6	2,6370	10	2,636	400
15	2	2,3712	321	4	2,3615	6	2,5855	3141	7	2,5945			
16				1	2,3015	2	2,5195	1012	2	2,5310	1	2,496	411
17				2	2,1440	6	2,4275	1122	7	2,4370			
18	7	2,0910	411 330	8	2,0880						2	2,3505	420
19	1	1,9893	420	1	1,9845	2	2,2675	2351	3	2,2760	1	2,257	332
20				1	1,9144	2	2,1805	5050	3	2,1850	1	2,1705	422
21	1	1,8970	332	1	1,8930	5	2,1174	3032	5	2,1245	2	2,1370	510
22	3	1,8122	422	4	1,8110	1	2,0361	4260	1	2,0340			
23	4	1,7412	510 431	5	1,7388	1	1,9715	5051	1	1,9830	2	1,9850	521
24				1	1,6778	4	1,8865	4042	4	1,8915			
25	1	1,6300	521	2	1,6319				2	1,8670	8	1,8640	440
26				1	1,6024	3	1,8488	4151	2	1,8519			
27				1	1,5820	4	1,8129		4	1,8160	2	1,7960	530
28	4	1,5697	440	5	1,5688	5	1,7639		5	1,7675	1	1,7580	600
29	4	1,5230	530 433	5	1,5214	3	1,7070	6170	2	1,7136	1	1,723	611
30	3	1,4797	600 442	4	1,4790	3	1,6710	5052	2	1,6747	1	1,6695	620
31	3	1,4415	611 532	4	1,4401	2	1,6441	5271	1	1,6490	2	1,6340	541
32	1	1,4020	620	2	1,4020	6	1,5949	1233	5 III	1,5979			
33	1	1,3690	541	4	1,3700				1	1,5330	6	1,5330	631
34	4	1,3385	622	4	1,3389	5	1,5080	6171	4	1,5110	6	1,5150	444
35	2	1,3090	631	2	1,3090	4	1,4999	6280	2	1,5028	1	1,4930	550 710
36	2	1,2820	444	3	1,2820						1	1,4800	640
37				1	1,2690	5	1,4630	4043	5 III	1,4660	1	1,4560	721 633
38	1	1,2540	710 550 543	2	1,2550	1	1,4270	3253	1	1,4290			
39				1	1,2420	1	1,4020	4153			1	1,3960	642
40	4	1,2090	721 633 552	5	1,2090	1	1,3790	7181	1	1,3812	2	1,3860	730
41	1	1,1870	642	2	1,1872	4	1,3562	5053	3	1,3591			
42	3	1,1660	730	3	1,1665	5	1,3335	3363	4	1,3352	1	1,3340	732 651
43				1	1,1561						3	1,3200	800
44	3	1,1290	732 651	3 ₂₁	1,1280	3	1,3055	6063	2	1,3070	2	1,3090	811 741
45				1 ₂₁	1,1090	3	1,2725	46103	2	1,2745	1 III	1,2760	820 644
46	4	1,0940	811 741 554	5 ₂₁	1,0940	3	1,2531	55100	2	1,2540			
47	1	1,0780	820 644	2 ₂₁	1,0770	4	1,2255	5273	2	1,2262			
48	1	1,0480	822 660	1 ₂₁	1,0470	2	1,2088	64101	1	1,2095	1	1,214	662
49	1	1,0320	831 750 743	1 ₂₁	1,0340						1	1,189	752
50	4 ₂₁	1,0195	662	5 ₂₁	1,0194	3	1,1740	4044	1	1,1755	3	1,182	840
51	1 ₂₁	1,0060	752	2 ₂₁	1,0060	2	1,1650	4483	1	1,1660			
52	4 ₂₁	0,9940	840	5 ₂₁	0,9940	2	1,1560	4154	1	1,1570	1	1,149	842
53	2 ₂₁	0,9820	910 833	3 ₂₁	0,9815	1	1,1291	5383	1	1,1300	2	1,125	664

дим, состав изученной пробы практически совпадает с составом фазы А, полученной при обработке альбита раствором едкого натра [6]. Анализы мелких фракций опытов 3 и 4 представляют составы смесей, состоящих в основном из фазы А и небольшого количества фазы С.

Таблица 3

Химический состав мелких фракций (размер частиц $\sim 3-30$ мк) некоторых твердых продуктов обработки основного плагиоклаза щелочно-кремнеземистыми растворами

№ опыта	Х и м и ч е с к и й с о с т а в, %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	п. п. п.
2	41,54	28,40	0,21	0,51	не обн.	22,47	6,74
3	41,90	27,60	0,11	1,61	не обн.	22,50	6,50
4	42,20	27,50	0,11	2,15	не обн.	22,48	6,10

Исследование специально полученной нами мономинеральной фракции фазы С* (см. рис.) показало, что она представляет собой натрий-кальциевый силикат состава, близкого к $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, с показателем преломления $n=1,580$ и имеет объемноцентрированную кубическую решетку с параметром элементарной ячейки $a=10,527 \pm 0,008$ Å. При нагревании до 1000° фаза С не претерпевает заметных изменений. Удельный вес фазы С, определенный пикнометрическим методом [10], равен 2,97.

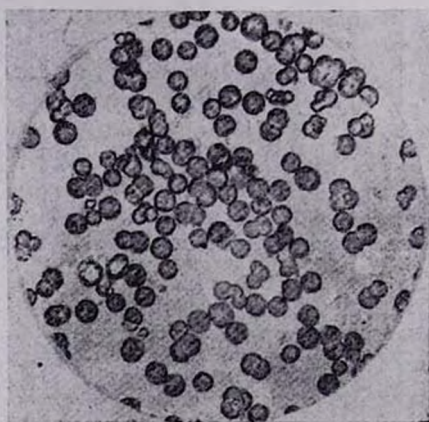


Рис. Кристаллы натрий-кальциевого силиката (фазы С). При одном николе.
Увел. в 300 раз.

Таким образом, проведенное исследование показало, что при автоклавной обработке основного плагиоклаза щелочно-кремнеземистыми

* Сведений о природе указанного соединения в литературе не найдено.

растворами при 240° в течение 60 минут образуется ряд фаз, природа которых зависит от состава исходного раствора.

При содержании 10 г/л SiO_2 в растворе образуются гидроалюмосиликаты натрия $1,3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,0\text{SiO}_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ (фаза В) и $1,3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ (фаза А), натрий-кальциевый гидроалюмосиликат $1,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,67\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (фаза D) и натрий-кальциевый гидросиликат $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При обработке основного плагиоклаза щелочно-кремнеземистым раствором, содержащим 30 г/л SiO_2 , новообразования представлены гидроалюмосиликатом натрия $1,3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ и натрий-кальциевым гидросиликатом $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При содержании в исходном растворе 50 г/л SiO_2 образуется гидроалюмосиликат натрия $1,3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ и натрий-кальциевый силикат $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (фаза С). С увеличением содержания SiO_2 в исходном растворе до 90 г/л фазовый состав твердого продукта существенно не изменяется.

ՀԻՄՔԱՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՎ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՊԼԱԳԻՈԿԼԱԶԻ ՎԵՐԱՓՈԽՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

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

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված են հիմքային սիլիկատ պարունակող հիմնային լուծույթներով պլագիոկլազը ավտոկլավում մշակելու ընթացքում տեղի ունեցող վերափոխությունները, Օզտագործված լուծույթի բաղադրությունն է $233-235 \text{ ր/լ Na}_2\text{O}$ և $10-90 \text{ ր/լ SiO}_2$, Փորձերը կատարված են 240° -ում, 60 րոպե տևողությամբ, Հեղուկ և պինդ ֆազաների կշռային հարաբերությունն ընդունված է 3:

Ժամանակակից ֆիզիկա-քիմիական մեթոդներով կատարած պինդ նյութերի անալիտիկ արդյունքների հիման վրա ցույց է տրված, որ լուծույթում հղած SiO_2 -ի բանակից կախված հիմնային պլագիոկլազի վերափոխության հետևանքով գոյանում են հետևյալ ֆազերը. նատրիումի հիդրոալյումասիլիկատներ՝ $1,3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ և $1,3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$, նատրիումի-կալցիումի հիդրոսիլիկատ՝ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, նատրիում-կալցիումի հիդրոալյումասիլիկատ՝ $1,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,67\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ և նատրիումի-կալցիումի սիլիկատ $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, *Химия и технология глинозема*, Тр. Всесоюз. совещ. Ереван, 1964, стр. 31.
2. М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян, Р. Б. Никогосян, К. Г. Григорян, Л. С. Варданян, *Арм. хим. ж.*, 21, 51 (1968).

3. Г. П. Багдасарян, Б. М. Меликсетян, Изв. АН СССР (серия геол.), № 11, 82 (1966).
4. В. Мурхауз, Практическая петрография. Изд. ИЛ Москва, 1963, стр. 302.
5. И. А. Преображенский, С. Г. Саркисян, Минералы осадочных пород. Гостехиздат, Москва, 1954, стр. 37.
6. М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян, Арм. хим. ж., 20, 883 (1967).
7. Л. П. Ни, Л. Б. Бунчук, О. Б. Халяпина, В. Д. Поломарев, ЖПХ, 32, 288 (1965).
8. В. С. Сажин, О. И. Шор, О. И. Аракелян, А. И. Волковская, А. И. Колесникова, Укр. хим. ж., 23, 1123, (1963).
9. М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян, Тезисы докл. на IV Всесоюз. совещ. по химии и технологии глинозема, Новосибирск, 1965.
10. Э. М. Бонштедт-Куллетская, Определение удельного веса минералов. Изд. АН СССР, Москва, 1951, стр. 13.