

Е. И. СОКОЛОВА, Л. П. ЛИСТОВА и А. З. ВАЙНШТЕЙН *

СИНТЕЗ ФЕРРИ- И ФЕРРОСИЛИКАТОВ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 11 III 1954)

В Лаборатории синтеза минералов при отделе петрографии осадочных пород Института геологических наук Академии наук СССР проведена работа по изучению ферри- и ферросиликатных сульфатных и хлоридных систем равновесия и получены синтетическим путем при 20° и нормальном давлении гетиты и гидрогетиты, ферросиликаты и минералы, близкие к хлоритовой группе.

Были изучены окисные системы, составленные из компонентов: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{MgSO}_4 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$, и закисные системы, составленные из компонентов: $\text{FeSO}_4 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 - \text{MgSO}_4 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 - \text{MgSO}_4 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$. Для окисных систем использовались концентрации растворов: Fe_2O_3 — 136 мг/л, SiO_2 — 50—100 мг/л и MgO — 17—34 мг/л. Опыты были поставлены при различных значениях pH — от 2 до 9 и Eh от +700 до +330 мв и с разными молекулярными отношениями $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ и $1 : 2$. В системах закисного типа были использованы концентрации: FeO от 600 до 1600 мг/л, SiO_2 700—900 мг/л, MgO 350—900 мг/л и Al_2O_3 400—800 мг/л. Все опыты по закисным системам были поставлены в интервалах pH 6,0—7,0 и в интервалах Eh от —20 до +200 мв. Молекулярные отношения химических компонентов: $\text{FeO} : \text{MgO} : \text{SiO}_2 = 3 : 3 : 1$, $3 : 3 : 2$ и $3 : 3 : 4$ и в опытах с присутствием алюминия $\text{FeO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} : \text{SiO}_2 = 3 : 3 : 3 : 2$.

Все опыты ставились на длительную выдержку (год и больше) для достижения системами состояния равновесия, и полученные продукты рассматривались как равновесные. Изучению сложных систем равновесий предшествовали опыты по выяснению зависимости осаждения химических компонентов от их концентрации в растворе при различных значениях pH.

Характер осаждения SiO_2 из растворов Na_2SiO_3 при изменении pH от 2,80 до 9,30 и гидроокиси магния из растворов MgCl_2 при pH от

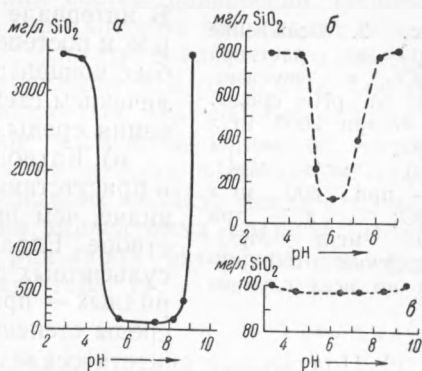


Рис. 1. Осаждение SiO_2 из растворов Na_2SiO_3 различной концентрации в зависимости от pH среды. а — 3400 мг/л SiO_2 , выдержка 30 суток; б — 800 мг/л SiO_2 , выдержка 120 суток; в — 100 мг/л SiO_2 , выдержка 150 суток

* При участии А. А. Рябининой.

6,0 до 10,5 виден из рис. 1 и 2. Полученные результаты показывают, что чем слабее концентрация SiO_2 и MgO в растворе, тем при тех же значениях pH требуется больший период времени для их осаждения из раствора. Следовательно, для генезиса минералов важны не только величины pH и Eh, но особое значение имеет концентрация отдельных порообразующих компонентов.

Для всех изученных нами систем окисного типа можно отметить общие свойства как в отношении характера осаждения из растворов отдельных химических компонентов, так и в отношении некоторых свойств полученных синтетических осадков.

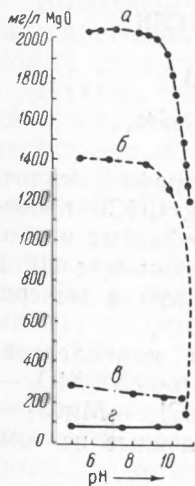


Рис. 2. Осаждение MgO из раствора MgCl_2 в зависимости от pH среды. а — при 2000 мг/л MgO ; б — при 1400 мг/л MgO ; в — при 300 мг/л MgO ; г — при 100 мг/л MgO . Выдержка 150 суток во всех случаях

а) Осаждение гидроокиси железа определяется значением pH среды и зависит от связанного с ней аниона. Начало ее осаждения из раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и из сульфатных феррисиликатных систем приурочено к pH 2,15, а из раствора FeCl_3 и хлоридных феррисиликатных систем к pH 4,6—5,0. В обоих случаях максимальное осаждение Fe_2O_3 при pH 6,5—6,8. При pH 7,0 и выше растворимость гидроокиси железа заметно увеличивается вследствие присутствия кремнекислоты, оказывающей при этом pH защитное действие на частицы золя гидроокиси железа.

б) Количество SiO_2 , осажденной из растворов феррисиликатных систем, значительно превосходит ее количество, осаждающееся из раствора NaSiO_3 при тех же значениях pH и концентрации, что можно объяснить взаимной коагуляцией зольей Fe_2O_3 и SiO_2 . В интервале pH от 3,0 до 9,0 наблюдается медленное и постепенное осаждение SiO_2 из растворов слабых концентраций (60—100 мг/л) с заметным увеличением степени ее осаждения по мере подщелачивания среды.

в) Катион магния в феррисиликатных системах в присутствии других катионов в растворе ведет себя иначе, чем при наличии только одного Mg^{++} в растворе. Едва заметное осаждение окиси магния в сульфатных системах начинается при pH 5,0, в хлоридных — при pH 6,80. По мере подщелачивания среды степень осаждения MgO увеличивается.

г) Полученные синтетические осадки обладают общими свойствами: 1) мало растворимы в 20% HCl при 20° и растворимы на 75% в 0,5% HCl при нагревании, 2) имеют в своем составе SiO_2 аморфную, связанную с железом в виде феррисиликата, 3) содержат Fe_2O_3 свободную и связанную с кремнекислотой в виде феррисиликата.

В феррисиликатных сульфатных системах $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{MgSO}_4 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ при pH от 2,0 до 8,0 образуются два минералогических типа осадков.

В кислых полях в интервалах pH от 2,0 до 4,5 образуются осадки с большим содержанием железа (около 80% Fe_2O_3), очень незначительным содержанием SiO_2 (3,5%) и большим количеством кристаллизационной воды (17%). Существенным для этих осадков является их прекрасная раскристаллизованность и высокий показатель преломления, колеблющийся от 1,883 до 1,905, характерный для гетита и гидрогетита. Рентгеновский анализ осадков неоднократно показывал на дебаеграммах наличие до 10 линий интерференции, характерных для гетита. Кривая нагревания осадка, образованного при pH 2,74, подтверждает его гидрогетитовую природу, так как основная масса воды выделяется до 320°, после чего выделения воды уже не происходит.

Таким образом, в сульфатных системах в интервалах рН от 2,0 до 4,6 по данным микроскопического, химического, рентгеновского и термического анализов образуется в основном минерал типа гетита или гидрогетита с небольшой примесью феррисиликата или силикагеля.

В слабо кислых, нейтральных и слабо щелочных полях образуются скрытокристаллические силикаты железа. В системах без магния образуются феррисиликаты типа $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - n\text{H}_2\text{O}$, при $n = 1-7$. В системах с магнием — $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, при $n = 0,5-2,5$. Показатель преломления таких феррисиликатов колеблется от 1,666 до 1,725. Кривая нагревания для одного из осадков, полученного при рН 5,5, отлична от кривой нагревания гетита. Кроме выделения воды до 320°, обнаруживается еще экзотермический эффект при 650°.

В феррисиликатных хлоридных системах $\text{FeCl}_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ осадок начинает выпадать из раствора лишь при рН 5,0—5,5, следовательно, кислое поле кристаллизации гетита в этих системах отсутствует. Все осадки феррисиликатных хлоридных систем — со средним показателем преломления 1,750. Осадки обладают однородным химическим составом и содержат кристаллизационной воды 12%, SiO_2 18—23%, Fe_2O_3 63—70%, свободной Fe_2O_3 от 25 до 30% от общего валового ее содержания, аморфной SiO_2 от 6 до 9%. В системе без магния осадки, полученные при рН 4,5—5,5, рентгеноаморфны и представляют собой соединения типа $3\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2 - 5,5\text{H}_2\text{O}$; в более щелочных полях осадки имеют форму несколько иного вида, а именно: $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - n\text{H}_2\text{O}$. В системах с магнием рентгеновскими анализами установлена для осадков, полученных при рН 7,0, хорошая раскристаллизованность вещества.

Одной из наших задач при изучении систем равновесий закисного типа было уточнение границ рН и Eh, при которых происходит образование минералов хлоритовой группы. Результаты показали, что заметное осаждение FeO из раствора Fe_2SO_4 происходит при рН 5,45 и уже при рН 6,5 гидрозакись железа оседает полностью. Полученные синтетические осадки закисных систем обладают темнозеленым цветом, чрезвычайно неустойчивы, быстро окисляются на воздухе и имеют субмикроскопическое строение. Данные рентгеновского анализа свидетельствуют о начальной стадии раскристаллизации исследуемых осадков, неоднократно обнаруживая на дебаграммах ряд линий интерференции, близких к минералам хлоритовой группы (см. табл. 1).

Таблица 1

Дебаграммы осадков

№ п.п.	Осадок 9		Осадок 2		Осадок 6		Осадки 7, 5, 13, 11 и 12		Эталон хлорита по Мак-Мерчи (*)	
	интенсивность	d	интенсивность	d	интенсивность	d	интенсивность	d	интенсивность	d
1	Сл.	7,21	Сл.	6,90	—	—	—	—	Сильн.	6,94; 7,01
2	Оч. сл.	4,609	Оч. сл.	4,60	Оч. сл.	4,60	Оч. сл.	4,64	Сильн.	4,62; 4,64
3	Сл.	3,59	—	—	—	—	—	—	Оч. сл.	3,53
4	Сл.	2,72	—	—	—	—	—	—	—	—
5	Сл.	2,557	Сл.	2,55	Оч. сл.	2,58	Оч. сл.	2,57	Сл.	2,55; 2,58
6	Сл.	2,457	—	—	Оч. сл.	2,46	Оч. сл.	2,43	Сл.	2,43; 2,46
7	Сл.	1,585	Сл.	1,573	Оч. сл.	1,55	Оч. сл.	1,56	Сл.	1,54; 1,56
8	Сл.	1,487	—	—	—	—	—	—	Оч. сл.	1,49

Линии 6,90; 7,2 и 4,64 совпадают с линиями, указанными Мак-Мерчи (*) для хлоритов, но отличаются по интенсивности. В рентгеновской лаборатории Отдела петрографии осадочных пород Института геологии

Химический состав синтетических хлоритов (за вычетом аморфной SiO_2)

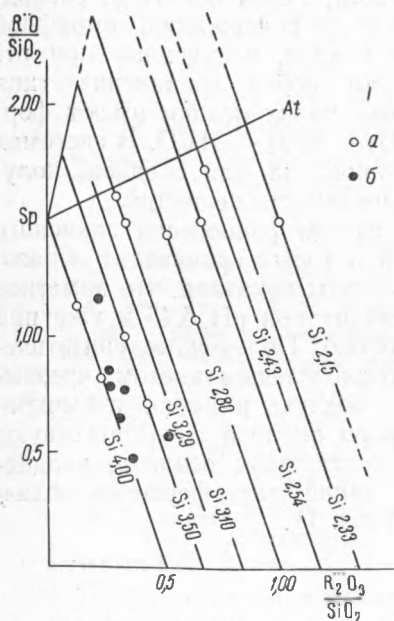
№№ п/п.	pH	Eh	Химический состав осадков в % на абсол. сух. навеску						
			гигр. H_2O	крист. H_2O	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	MgO	Сумма
7	6,40	+ 60	14,33	11,51	35,03	28,09	22,52	2,54	99,69
6	6,40	+ 80	19,62	12,00	33,93	19,49	31,48	2,62	99,52
5	6,00	+155	15,37	13,88	35,39	33,34	14,12	3,07	99,82
4	7,85	— 20	16,65	12,05	33,84	28,47	18,54	6,63	99,53
13	5,70	+185	9,46	15,32	28,30	39,26	17,05	0,98	100,91
11	5,10	+ 90	14,33	10,14	34,35	24,71	27,53	2,51	99,24
12	7,80	+130	11,82	15,39	32,83	24,02	21,61	6,59	100,44

ческих наук при исследовании хлоритов, имеющих осадочное происхождение, неоднократно получены линии 7,0 и 4,64 со слабой интенсивностью. С хлоритами осадочного происхождения мы и должны сравнивать наши синтетические осадки.

По своим химическим свойствам полученные синтетические продукты близки к природным минералам хлоритовой группы. Они содержат в своем составе как закисное, так и окисное железо, магний и кремнекислоту, связанную с железом.

Рассчитанные по данным химических анализов структурные формулы для наших синтетических осадков в системах без алюминия показывают, что мы получили продукты с различными отношениями RO/SiO_2 и $\text{R}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и с разными количествами атомов кремния в тетраэдрических слоях от 4 до 3,16. Эти значения хорошо укладываются в схему, построенную Д. П. Сердюченко⁽¹⁾ для природных хлоритов (рис. 3). Таким образом при pH 6,7 и Eh от —20 до +180 мв при высокой концентрации закисного железа в растворе в присутствии кремнекислоты и магния могут при 20° и нормальном давлении с течением времени (1—2 года) образовываться скрытокристаллические соединения, близкие по свойствам к минералам хлоритовой группы.

Рис. 3. Изоморфные ряды хлоритов. а — природные хлориты по Д. П. Сердюченко⁽¹⁾, б — синтетические осадки, полученные авторами



Большинство осадков в закисных системах с алюминием рентгеноаморфно и по химическим свойствам отклоняется от минералов хлоритовой группы.

Поступило
30 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. П. Сердюченко, ДАН, 60, № 9 (1948). ² Д. П. Сердюченко, ДАН, 58, № 9 (1947). ³ И. Д. Седлецкий, Почвенная рентгенография, Изд. АН СССР, 1939.