

УДК 620.181:549.623.9

МИНЕРАЛОГИЯ

А. Н. ТОМАШЕНКО, В. А. ФРАНК-КАМЕНЕЦКИЙ, Н. В. КОТОВ

О СИНТЕЗЕ РЕКТОРИТА ИЗ ГЕЛЯ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 26 V 1970)

Ректорит (^{1, 2}) представляет собой упорядоченную 1:1 слюда-монтмориллонитовую смешаннослойную фазу. Гидротермальный синтез фазы такого типа недавно осуществлен (^{3, 4}) из смеси природного каолинита и хлорида кальция. Межпакетные позиции в этом образовании, вероятно, существенно обогащены кальцием, однако положение этого катиона в структуре точно не установлено. Предполагалось, что эта смешаннослойная фаза образовалась трансформационным путем, наследуя элементы структуры промежуточной монтмориллонитоподобной (бейделлитоподобной?) фазы, развивавшейся по каолиниту. Для уточнения вопроса об условиях и механизме образования ректорита представляло интерес выяснить возможность его синтеза по рентгеноаморфному гелю.

Синтезы проводились в реакторе с холодным затвором (типа аппарата конструкции О. Ф. Таттла (⁵)) при $P_{H_2O} = 1000-1500$ кг/см² в интервале $T = 250-450^\circ$. Использовались или смесь проснянского каолинита с $CaCl_2$ (в отношении 2:1 по весу) или $Ca-Al-Si$ -гель близкого состава. Гель приготавливался на основе этилортосиликата и растворов нитратов кальция и алюминия в этаноле с последующим соосаждением

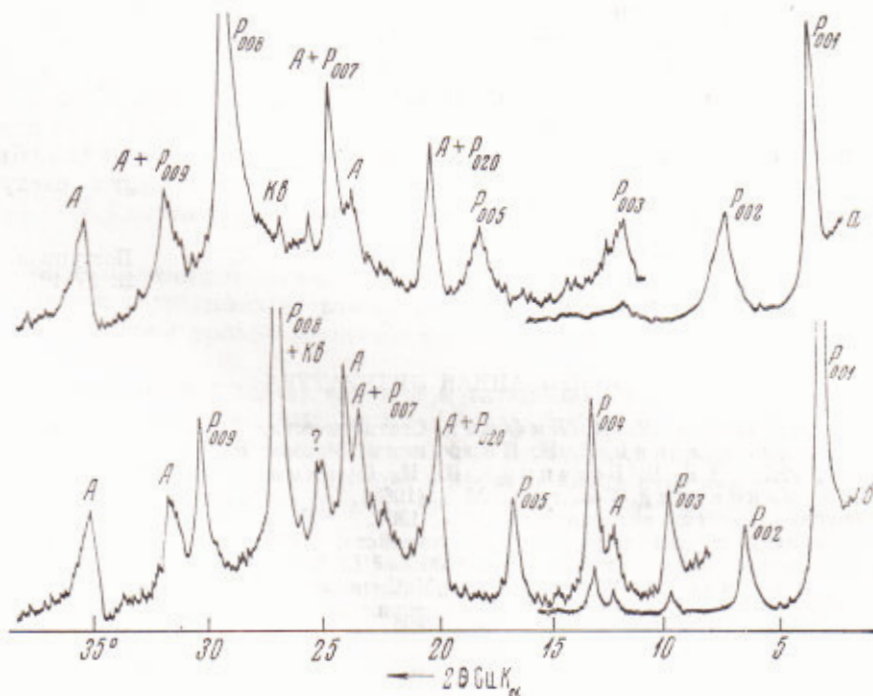


Рис. 1. Дифрактограммы фаз, синтезированных по каолиниту + $CaCl_2$ ($P_{H_2O} \sim 1$ кбар; 450° ; 48 час.). а — воздушно-сухой образец; б — то же, гликолизированный. Р — ректорит, А — гексагональный аналог анортита, Кв — кварц

NH_4OH и прокаливанием до 450° . Химический состав геля $1,5 \text{ CaO} \cdot 3,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ SiO}_2$ примерно соответствовал предполагаемой стехиометрии ректорита. На рис. 2а видно, что гель является рентгеноаморфным. Присутствие исходных и новообразованных фаз устанавливалось методом рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-1, CuK_α , 35 кв, 20 ма, щели $0,5 \times 1,0 \times 0,25$ мм, сцинтилляционный счетчик, скорость счетчика 1 град/мин, скорость счета 200—2000 имп/сек, постоянная времени 0,5—5 сек., диаграммная лента 1200 мм/час, вращение в плоскости образца). Препараты готовились на круглых предметных стеклах нанесением материала из водной суспензии.

Для уточнения параметров синтеза был воспроизведен гидротермаль-

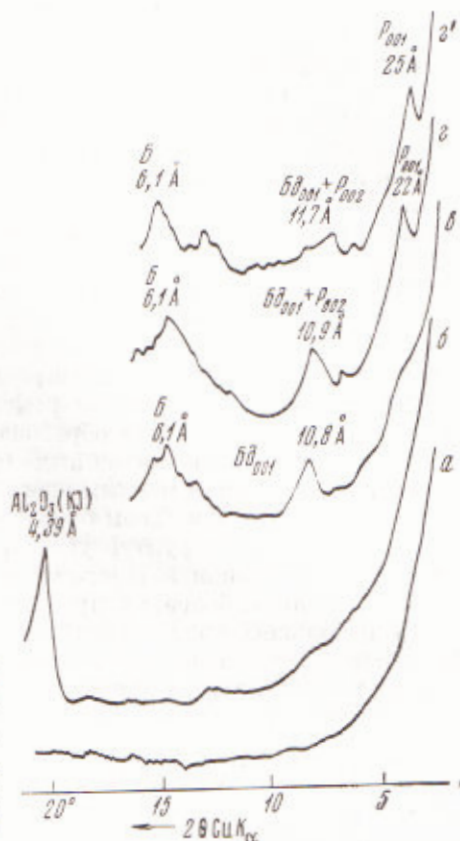


Рис. 2. Дифрактограммы фаз, синтезированных по гелю состава $1,5 \text{ CaO} \cdot 3,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ SiO}_2$ ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 1$ кбар; $250-450^\circ$; экспозиции 20—360 час.). Один образец. а — исходный гель; б — 450° , 20 час.; в — 250° , 48 час.; в' — 250° , 360 час.; в' — то же после гликоляции. Бб — бейделитоподобная фаза, Б — бемит, КJ — КJ-форма глинозема по (?), P — ректорит

ный синтез ректорита по каолиниту + CaCl_2 и в тех же условиях поставлены опыты с гелем. Оказалось, что если в системе каолинит + CaCl_2 при $T=450^\circ$, $P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 1$ кбар и экспозиции 48 час. новообразованный материал почти целиком сложен ректоритом (см. рис. 1), то в тех же условиях синтез по гелю не привел к образованию этой фазы (рис. 2б). Поэтому в дальнейшем гель подвергался обработке в более широком интервале температур и при более длительных выдержках. Ректорит оказалось возможным синтезировать лишь в длительных опытах (более 10 суток) при $T=250^\circ$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 1$ кбар. Если в опытах по каолиниту смешаннослойная фаза характеризуется набором по крайней мере 9 порядков базальных отражений: $d_{001} = 23,5$; $d_{002} = 12,01$, $d_{003} = 7,4$ Å и т. д. (см. рис. 1), смещающихся при гликоляции образца соответственно до 26,7; 13,19; 8,89 Å и т. д., — то в случае синтеза по гелю та же фаза выявляется только по первому базальному отражению $d_{001} = 22$ Å, смещающемуся при гликоляции до 25 Å (рис. 2 в, в'). Это указывает на несовершенство строения ректорита, синтезированного по гелю. Эта фаза образуется вместе с монтмориллоноидом, причем последний всегда образуется при более низких температурах и экспозициях (рис. 2в, в'), т. е. предшествует синтезу ректорита:

Данные синтеза			Продукты синтеза
Давление, кг/см ²	Температура, °C	Экспозиция, час.	
1000	250	48	Монтмориллоноид — в заметных количествах; ректорит практически отсутствует
1000	250	312	Монтмориллоноид в тех же количествах, что и ранее, ректорит — в заметных количествах

Монтмориллоноид синтезируется в кратковременных (48 час.) и длительных (360 час.) опытах при $T \leq 350^\circ$. Насыщение образца LiCl и прокаливание при 250° не приводит к необратимому сжатию его структуры. Согласно Р. Грин-Келли, это свидетельствует о Si—Al-замещениях в кремнекислородных сетках и о принадлежности описываемого смектита к бейделлитоподобному типу. В продуктах опытов по гелю постоянно отмечается бемит, сменяющийся при 450° фазой Al_2O_3 (согласно ⁽⁷⁾ — форма KJ). Кроме названных выше фаз, по гелю синтезируется гексагональный аналог апортита, отмечавшийся и в продуктах синтеза по каолиниту. Следует отметить, что характер межpacketного заселения в синтезированном по гелю ректорите остается не ясным. Поскольку из катионов, которые могут занимать межpacketные позиции, при синтезе присутствовал только Ca, можно полагать, что именно этот катион участвует в межpacketном заселении синтезированного ректорита.

Таким образом, при синтезе ректорита получены новые данные в пользу его трансформационного образования. Как видно из рис. 2, эта фаза не образуется в кратковременных (48 — 250 час.) опытах по гелю. Из слоистых образований первым здесь появляется монтмориллоноид. Можно предполагать, что при своем образовании ректорит в обоих случаях использует элементы структур уже сформировавшегося по каолиниту или гелю монтмориллоноида. В опытах по гелю ректорит формируется медленно (за 10 суток и более); в продуктах опытов он содержится в сравнительно небольших количествах и имеет весьма несовершенную структуру. На основе готовой слоистой структуры, в ходе преобразования каолинита, ректорит синтезируется значительно быстрее (в 80 — 100 раз) и в структурном отношении более совершенен.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
20 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. N. R. Rackett, J. F. Williams, Am. J. Sci., 42, 11 (1891). ² G. Brown, A. H. Weir, Intern. Clay Confer. Proc. of the Conf. Held at Stockholm, Sweden, 1963, p. 27. ³ V. A. Frank-Kamenetzkiy, N. V. Kotov, E. A. Gajlo, Kristall und Technik, 3, H.4, 643 (1968). ⁴ В. А. Франк-Каменецкий, Н. В. Котов, Э. А. Гойло, В сборн. Проблемы петрологии и генетической минералогии, «Наука», 1969, стр. 143. ⁵ O. F. Tuttle, Am. J. Sci., 246, 628 (1948). ⁶ R. Green-Kelly, J. Soil. Sci., 4, 233 (1953). ⁷ K. Torkar, H. Krischen, Monatsh. Chem., 91, 658 (1960).