

Г. Ю. ШВЕДЕНКОВ, Д. В. КАЛИНИН

ВЛИЯНИЕ ИЗБЫТКА Fe_2O_3 И SiO_2 НА СКОРОСТЬ СИНТЕЗА АНДРАДИТА В СИСТЕМЕ $\text{CaCO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{РАСТВОР NaCl}$

(Представлено академиком В. С. Соболевым 28 VI 1971)

Ранее была исследована скорость синтеза андрадита в гидротермальных условиях в системах $3\text{CaCO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2$, $6\text{CaCO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2$, $12\text{CaCO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2$ при 500° и 500 атм. (¹⁻³).

Было показано (³), что избыток CaCO_3 в шихте против стехиометрического значительно ускоряет скорость синтеза граната в растворе NaCl.

В данной статье изложены новые результаты экспериментального изучения влияния различного соотношения исходных компонентов на скорость образования андрадита.

Методика работы соответствовала методике, описанной в (¹⁻³). Исходные материалы: CaCO_3 и Fe_2O_3 марки ч.д.а., SiO_2 аморф. марки ос.ч и раствор NaCl концентрации 50 г/л, приготовленный из реактива марки х.ч. и дистиллированной воды.

Эксперименты проведены при температуре 500° и давлении 500 атм.

Количественный анализ выхода андрадита выполнен на дифрактометре УРС-50 ИМ с точностью ± 5 мол.%. В опытах с шихтой, содержащей избыток Fe_2O_3 или соответствующей стехиометрии граната по рентгеновским данным и микроскопическим наблюдениям, синтезированы андрадит и промежуточные фазы — гидросиликаты кальция: при выдержках до 1 часа — тоберморит; при экспозиции свыше 1 часа — смесь ксонотлита и волластонита. В системе с избытком Fe_2O_3 , кроме граната, кристаллооптическими исследованиями обнаружены низкотемпературный кварц, α -кristобалит, волластонит и бабингтонит $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Fe}^{2+} \cdot \text{Fe}^{3+} \cdot \text{Si}_5\text{O}_{15}$. Все вновь образованные фазы, кроме бабингтонита, хорошо проявляются на дифрактограммах. Для бабингтонита удалось получить только главную линию ($d/n \simeq 2,96$) (⁴) из-за малых количеств этого вещества.

Реакция образования граната, как уже подчеркивалось ранее (¹), имеет последовательный характер и идет в две основные ступени:

1) $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ гидросиликаты Ca (+волластонит) + CO_2 ;

2) гидросиликаты Ca (+волластонит) + $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow$ андрадит + H_2O .

Количественные результаты получены для системы $3\text{CaCO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2$ и $3\text{CaCO}_3 - 2\text{Fe}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2$. Они представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Сравнение кинетических кривых показывает, что в системе с избытком Fe_2O_3 реакция образования андрадита прекращается за 0,5 часа, в то время как в системе $3\text{CaCO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2$ за 2 часа. При этом происходит уменьшение индукционного периода, т. е. времени, в течение которого скорость образования андрадита мала.

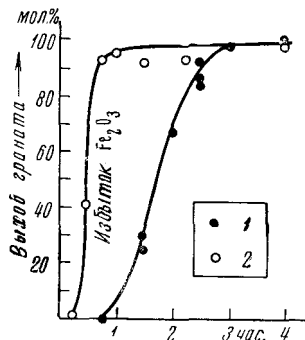


Рис. 1. Кинетические кривые синтеза андрадита. 1 — шихта со стехиометрией граната, 2 — шихта $3\text{CaCO}_3 - 2\text{Fe}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2$ (избыток Fe_2O_3)

Влияние избытка SiO_2 исследовалось в системе $3\text{CaCO}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—}6\text{SiO}_2$, и получены только качественные результаты (см. табл. 1). Наблюдения под микроскопом за непрореагировавшим остатком Fe_2O_3 показали, что выход граната уменьшается в сравнении с системой, содержащей стехиометрическое количество SiO_2 . Так, при длительности опыта 41,5 часа в шихте еще наблюдается заметное количество Fe_2O_3 .

Можно допустить, что полученные кривые отражают кинетику взаимодействия гидротермального раствора с поверхностью твердых фаз. Поскольку наиболее труднорастворимым соединением шихты в данных условиях является Fe_2O_3 ⁽⁵⁾, увеличение его количества в шихте приводит к возрастанию поверхности этого вещества, подвергаемой воздействию растворителя, и, следовательно, согласно уравнению А. И. Щукарева ⁽⁶⁾, скорости растворения

$$v = kS(c - c^*),$$

где c — растворимость, c^* — текущая концентрация вещества в растворе, S — поверхность, k — коэффициент пропорциональности.

Вследствие возрастания скорости растворения Fe_2O_3 происходит более быстрое насыщение им раствора; как результат этого, уменьшается индукционный период и увеличивается выход граната в единицу времени. Причиной замедляющего действия избытка SiO_2 на синтез граната, возможно, является возрастание устойчивости силикатов кальция в среде, богатой

Таблица 1

№№ п.п.	Шихта $3\text{CaCO}_3\text{—}$ $2\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—}3\text{SiO}_2$		№№ п.п.	Шихта $3\text{CaCO}_3\text{—}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—}3\text{SiO}_2$		№№ п.п.	Шихта $3\text{CaCO}_3\text{—} \text{Fe}_2\text{O}_3\text{—} 6\text{SiO}_2$	
	длит. опыта, час.	выход граната, мол. %		длит. опыта, час.	выход граната, мол. %		длит. опыта, час.	синтезированные фазы
1	0,25	Рентгеновски не обнар.	1	0,75	—	1	5,5	Гранат (немного) в виде округлых зерен, Fe_2O_3 , кристобалит и плохо окристаллизованный аморфный SiO_2 , сповидные ростки бабингтонита, волластонит
2	0,50	41	2	1,5	25	2	15,5	Волластонит, гексагональные пластинки кристобалита Fe_2O_3 , гранат (немного), бабингтонит
3	0,75	92	3	1,5	30	3	16,5	Шихта спрессовалась в таблетку на дне автоклава и на ее поверхности слоем лежит бабингтонит, гранат (немного), дигипирамидальный кварц, кристобалит, волластонит, Fe_2O_3
4	1,0	95	4	2,0	67	4	18,0	Фазы SiO_2 , ярко-красные просвечивающие пластинки Fe_2O_3 , волластонит, гранат (мало), примесь, бабингтонита
5	1,5	91	5	2,5	83	5	41,5	Игольчатые кристаллы волластонита, α -кристобалит, кварц ромбододекаэдри андрадита (довольно много), бабингтонит (немного), Fe_2O_3
6	2,25	93	6	2,5	87	6	64,5	Гранат, волластонит, немного Fe_2O_3 , фазы SiO_2 , бабингтонит (довольно много)
7	4,0	98	7	2,5	92	7	96	То же
8	4,75	99	8	4,0	98			
9	5,5	98	9	4,75	99			
10	17,0	99	10	5,51	96			
			11	6,0	98			

кремнекислотой. Возникновение такой экзотической фазы, как бабингтонит, может идти за счет катионного замещения, так как, по имеющимся сведениям, он относится к цепочечным пироксеноидам и имеет структуру, аналогичную родониту (⁷). Источником Fe^{2+} для такой реакции и могут служить стенки автоклава. На это указывает тот факт, что наибольшее количество бабингтонита отмечается в частях шихты, непосредственно примыкающей к стенкам сосуда. Из полученных данных следует, что в процессе синтеза андрадита насыщение раствора исходными компонентами происходит последовательно, отвечая скоростям растворения соответствующих веществ (сначала соединениями кальция и кремнезема, а затем железа); именно это обуславливает последовательный характер реакции синтеза андрадита.

Институт геологии и геофизики
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
22 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. В. Калинин, ДАН, 181, № 4, 964 (1968). ² Д. В. Калинин, Ю. В. Шурупов, Сборн. Экспериментальные исследования по минералогии, Новосибирск, 1971.
³ Д. В. Калинин, Г. Ю. Шведенков, Сборн. Экспериментальные исследования по минералогии, Новосибирск, 1971. ⁴ В. В. Золотухин и др., Сборн. Материалы по генетической и экспериментальной минералогии, 5, Новосибирск, 1967. ⁵ К.-Т. Вильке, Методы выращивания кристаллов, Л., 1968. ⁶ В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, М., 1952. ⁷ А. В. Винчелл, Г. Винчелл, Оптические свойства искусственных минералов, М., 1967.