

УДК 550.42+550.89+551.21+552.3+552.112+553.212+546.212+549.691

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ (F, OH)-РАЗНОВИДНОСТЕЙ АСБЕСТОВИДНЫХ СИЛИКАТОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ**Э.Н.Корыткова, Л.Н.Пивоварова**

Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург

Вестник ОГТГГН РАН № 2(12)2000, т. 2URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/2-2000/empg_99/hydrotherm_2.htm#begin

© 2000 ОИФЗ РАН, ОГТГГН РАН

В плане изучения структурно-кристаллохимических закономерностей изоморфизма в асбестовидных ленточно-цепочечных силикатах различной степени полимеризации, в частности выявления пределов замещения OH --- F в анионной подгруппе их структур, проведено физико-химическое исследование ряда гидротермальных систем на основе природных минералов фторсодержащих композиций.

Гидротермальному воздействию растворов NaF в различных температурно-концентрационных условиях (при давлениях до 100 МПа) подвергались тальк, оливины разной степени железистости, пироксены. В результате проведенных исследований впервые показана возможность кристаллизации в гидротермальных условиях асбестовидных ленточно-цепочечных силикатов, значительная часть гидроксильных групп в анионной подрешетке структуры которых замещена фтором. В зависимости от параметров гидротермальной обработки, и главное - концентрации растворов NaF, образуются асбестовидные силикаты с различной степенью замещения OH \Rightarrow F. В системах с тальком, Fe-содержащими пироксенами и оливином синтезированы амфиболовые асбесты с максимальным замещением OH \Rightarrow F до 50% из форстерита, энстатита и безжелезистого талька получен Na-Mg-трехрядный силикат, 1/3 часть гидроксильных групп которого замещена фтором (табл.1, рис.1).

Сравнение условий кристаллизации F-содержащих фаз и аналогичных OH-силикатов показывает определенные различия. Для образования F-содержащих асбестов требуются более высокие температуры и более концентрированные среды (табл.2). Однако закономерности процесса образования асбестовидных ленточно-цепочечных силикатов, установленные для гидроксил-разновидностей, - уменьшение степени полимеризации их анионных комплексов с ростом температуры, повышением концентрации гидротермальных растворов, увеличением содержания FeO(Fe₂O₃) в исходных минералах, полностью сохраняется и при синтезе F-содержащих аналогов (рис.1 и 2).

Замещение гидроксильных групп фтором уменьшает размер октаэдрического слоя, и соответственно, параметры элементарной ячейки a и b на 0.05-0.07 Å. Более сильные связи фтора с анионами приводят к повышению термостабильности F-содержащих асбестовидных силикатов по сравнению с гидроксилсодержащими аналогами на 70-80° (табл.1).

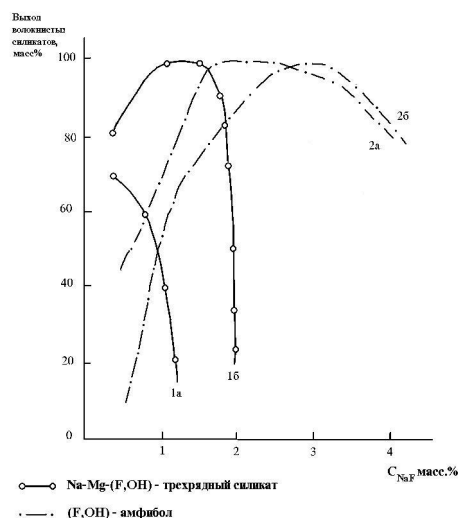


Рис. 1. Кривые зависимости выхода Na-Mg-(F,OH)-трехрядного силиката и (F,OH)-амфиболов при 500°С, 70 МПа от концентрации растворов NaF, действующих на тальк (1а, 2а), форстерит (1б) и оливин (2б).

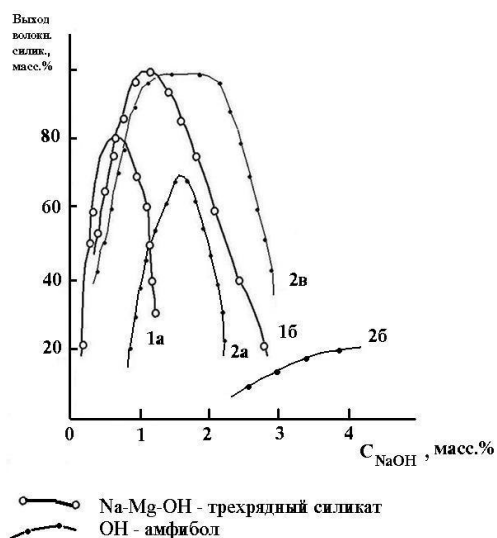


Рис. 2. Кривые зависимости выхода Na-Mg-(F,OH)-трехрядного силиката и (OH)-амфибола при 500°C, 70 МПа от концентрации растворов NaOH, воздействующих на тальк (1а, 2а), форстерит (1б, 2б) и оливин (2в).

Таблица 1

Химический состав, оптические константы и температуры разложения синтезированных ленточно-цепочечных силикатов

Оксиды	(Mg,Fe)- OH- рихтерит (1)	(Mg,Fe)- (F,OH)- рихтерит (2)	Na-Mg-OH- трехрядный силикат (3)	Na-Mg-(F,OH)- трехрядный силикат (4)	Mg, OH- арфведсонит (5)	Mg-(F,OH)- арфведсонит (6)
1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	56.86	57.38	59.20	59.47	57.66	57.73
Al ₂ O ₃	0.38	-	-	-	-	0.13
Fe ₂ O ₃	5.35	4.24	0.71	-	5.34	6.64
FeO	-	-	-	-	0.57	0.30
MgO	22.29	29.01	26.09	26.28	21.95	20.82
CaO	0.36	-	0.24	-	-	0.45
Na ₂ O	10.11	6.78	9.33	10.61	11.06	11.09
H ₂ O ⁺	2.26	1.09	3.01	2.12	3.30	1.80
H ₂ O ⁻	2.12	0.20	1.15	-	-	-
F	-	2.38	-	2.15	-	1.2
	99.73%	101.08%	99.73%	100.63%	99.88%	100.16%
F ₂ =O		<u>-1</u>		<u>-0.90</u>		<u>-0.50</u>
		100.08%		99.73%		99.66%

Оптические константы

N _g	1.615- 1.618	1.595- 1.600	1.588-1.592	1.580-1.583	1.636-1.642	1.626-1.630
N _p	1.603- 1.606	1.581- 1.586	1.582-1.586	1.569-1.572	1.624- 1.630	1.615-1.619
N _g - N _p	0.012	0.014	0.014	0.011	0.012	0.011

Температуры разложения, °C

	760-800	800-870	700-720	780-800	820-860	890-940
--	---------	---------	---------	---------	---------	---------

Кристаллохимические формулы

1. $\text{Na}_{2.76}\text{CaO}_{0.02}\text{Mg}_{4.68}\text{Fe}^{3+}_{0.55}[\text{Si}_{7.98}\text{Al}_{0.04}\text{O}_{22}](\text{OH})_{2.12}$
2. $\text{Na}_{1.78}\text{Mg}_{5.90}\text{Fe}^{3+}_{0.20}[\text{Si}_{7.78}\text{Fe}^{3+}_{0.22}\text{O}_{22}](\text{OH})_{0.98}\text{F}_{1.02}$
3. $\text{Na}_{1.82}\text{Ca}_{0.03}\text{Mg}_{3.97}\text{Fe}^{3+}_{0.05}[\text{Si}_{6.02}\text{O}_{16}](\text{OH})_{2.04}$
4. $\text{Na}_{2.06}\text{Mg}_{3.96}[\text{Si}_{5.98}\text{O}_{16}](\text{OH})_{1.42}\text{F}_{0.68}$
5. $\text{Na}_{2.96}\text{Mg}_{4.53}\text{Fe}^{2+}_{0.06}\text{Fe}^{3+}_{0.63}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
6. $\text{Na}_{2.94}\text{Ca}_{0.07}\text{Mg}_{4.31}\text{Fe}^{2+}_{0.03}\text{Fe}^{3+}_{0.68}[\text{Si}_{7.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{22}](\text{OH})_{1.64}\text{F}_{0.52}$

Таблица 2

Оптимальные условия получения асбестовидных ленточно-цепочечных силикатов (P=70-100 МПа)

Синтезированный минерал	Оптимальные условия получения			Температурный интервал образования, °С
	Т, °С	Экспозиция, сутки	Концентрация NaOH (NaF), мас%	
1	500-750	1-2	1.0-2.0	250-800
2	450-500*	2	1.5-3.5	400-500*
3	400-500	1-2	0.5-1.8	250-670
4	400-500*	2	0.65-2.5	400-500*
5	400-500*	1-2	1-2	300-500*
6	450-500*	2	2.0-3.7	350-500*

Примечание: нумерация синтезированных минералов та же, что и в табл. 1;

* - максимальная температура, при которой проводились эксперименты.