

Г. В. БУКИН

СИНТЕЗ ЭПИДИДИМИТА
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Ранее (Букин, 1967) подчеркивалась характерная зависимость кристаллизации бериллосиликатов от изменения кислотности — щелочности реагирующих гидротермальных растворов. В данной статье излагаются результаты экспериментальных исследований по синтезу щелочного силиката бериллия — эпидидимита. Диморфная группа щелочных бериллосиликатов с близкими физическими свойствами и тождественным химическим составом — эпидидимит и эвдидимит — характерна для поздней стадии гидротермальных процессов в пегматитах нефелиновых сиенитов.

Для дальнейшего изучения условий кристаллизации бериллосиликатов в гидротермальных условиях были проведены опыты по синтезу минералов данной группы. Методика и техника эксперимента аналогичных гидротермальных исследований достаточно подробно охарактеризованы в ранее опубликованной работе (Букин, 1967) по гидротермальному синтезу минералов фенакит-берtrandит-кварцевой ассоциации и чкаловита. Исходные данные и результаты опытов приведены в табл. 1. Оптическим и рентгенометрическим методами были диагностированы эпидидимит, сферобертрандит, фенакит и чкаловит.

Таблица 1

Результаты опытов по гидротермальному синтезу эпидидимита

| Состав шихты | Состав растворов | рН | | Температура, °С | Синтезированные фазы |
|--|--|----------|-------------|-----------------|--------------------------------------|
| | | до опыта | после опыта | | |
| $\text{Be}(\text{OH})_2 + 3\text{SiO}_2 + \text{NaCl}$ | $\text{NaCl}(20\%) + \text{NaOH}(10^{-3} \text{ N})$ | 11,3 | 10,6 | 400 | Чкаловит, эпидидимит |
| | $\text{NaCl}(20\%) + \text{NaOH}(10^{-4} \text{ N})$ | 10,2 | 8,7 | 400 | Эпидидимит, сферобертрандит, фенакит |
| | $\text{NaCl}(20\%) + \text{NaOH}(10^{-5} \text{ N})$ | 9,1 | 8,6 | 400 | То же |
| | $\text{NaCl}(20\%) + \text{NaOH}(10^{-4} \text{ N})$ | 10,2 | 9,4 | 300 | » |
| | $\text{NaCl}(20\%) + \text{NaOH}(10^{-4} \text{ N})$ | 10,2 | 8,5 | 500 | » |
| $\text{Be}(\text{OH})_2 + 3\text{SiO}_2 + \text{NaF}$ | $\text{NaF}(20\%) + \text{NaOH}(10^{-4} \text{ N})$ | 10,4 | 8,8 | 400 | » |
| | 20% NaF | 8,7 | 7,2 | 400 | Сферобертрандит, фенакит, эпидидимит |

Эпидидимит $\text{Na}_2[\text{Be}_2\text{Si}_6\text{O}_{14}](\text{OH})_2$ образует радиально-лучистые мономинеральные агрегаты, состоящие из сростков слюдоподобных кристаллов. Максимальный размер обособлений 2—3 мм в диаметре. Цвет белый, прозрачный. Блеск сильный со своеобразным перламутровым отливом. Очень легко расщепляется на мелкие пластинки по направлению весьма совершенной спайности.

Оптические показатели: $N_g = 1,543 \pm 0,001$, $N_p = 1,540 \pm 0,001$, $N_g - N_p = 0,003 \pm 0,001$. Угасание прямое, характерное для эпидидимита. Данные расчета порошкограммы (табл. 2) хорошо совпадают с результатами для природного эпидидимита.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий синтетического и природного эпидидимитов

| № п. п. | Эпидидимит синтетизированный * | | Эпидидимит (Ловозерский щелочной массив; Шилин, Семенов, 1957) | | № п. п. | Эпидидимит синтетизированный * | | Эпидидимит (Ловозерский щелочной массив; Шилин, Семенов, 1957) | |
|---------|--------------------------------|--------------|--|-------|---------|--------------------------------|--------------|--|-------|
| | I | d/n_α | I | d | | I | d/n_α | I | d |
| 1 | 6 | 6,35 | 6 | 6,36 | 18 | 1 | 1,914 | — | — |
| 2 | 3 | 5,78 | 3 | 5,80 | 19 | 7 | 1,850 | 7 | 1,856 |
| 3 | 4 | 4,61 | 5 | 4,61 | 20 | 8 | 1,801 | 7 | 1,807 |
| 4 | 6 | 3,68 | 6 | 3,69 | 21 | 3 | 1,753 | 2 | 1,757 |
| 5 | 6 | 3,40 | 8 | 3,38 | 22 | 2 | 1,701 | 2 | 1,707 |
| 6 | 3 | 3,34 | — | — | 23 | 5 | 1,650 | 5 | 1,651 |
| 7 | 10 | 3,09 | 10 | 3,09 | 24 | 4 | 1,591 | 3 | 1,594 |
| 8 | 9 | 2,96 | 10 | 2,97 | 25 | 6 | 1,547 | 5 | 1,548 |
| 9 | — | — | 1 | 2,75 | 26 | 1 | 1,482 | 1 | 1,484 |
| 10 | 6 | 2,60 | 5 | 2,60 | 27 | 2 | 1,452 | 1 | 1,455 |
| 11 | 5 | 2,48 | 5 | 2,49 | 28 | 1 | 1,428 | — | — |
| 12 | 4 | 2,40 | 3 | 2,41 | 29 | 5 | 1,390 | 4 | 1,392 |
| 13 | 4 | 2,26 | 3 | 2,27 | 30 | 3 | 1,363 | 4 | 1,367 |
| 14 | 6 | 2,13 | 5 | 2,13 | 31 | 3 | 1,331 | 4 | 1,332 |
| 15 | 2 | 2,02 | 1 | 2,02 | 32 | 8 | 1,285 | 7 | 1,287 |
| 16 | — | — | 1 | 1,973 | 33 | — | — | 2 | 1,257 |
| 17 | 1 | 1,940 | 1 | 1,937 | 34 | 4 | 1,228 | 4 | 1,229 |

* Снято на РКД — 57,3, Со — антикатод, Fe — фильтр, $V = 40$ кв, $I = 2,5$ ма, экспозиция 4 часа.

Сферобертрандит $\text{Be}_3[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_4$ кристаллизуется в виде спутанно-волокнистой массы с длиной волокон 7—9 мм и толщиной в сотые миллиметра. Обычно сферобертрандит корродирует и обрастает агрегаты кристаллов эпидидимита. $N_g = 1,610 \pm 0,001$, $N_p = 1,598 \pm 0,002$, $N_g - N_p = 0,012 \pm 0,002$. Наиболее интенсивные линии порошкограммы 4,90 (9), 3,78(8), 3,15(10), 2,83(9), 2,71(8), 2,52 (9), 2,39 (9), 2,32 (10), 2,16 (10).

Фенакит Be_2SiO_4 синтезирован в ряде опытов с концентрацией NaOH, в растворе не превышающей $10^{-5}N$. Он встречается в плотной войлокоподобной массе сферобертрандита в виде мелких призматических кристалликов длиной 0,3—0,5 мм. $N_e = 1,668 \pm 0,001$, $N_o = 1,654 \pm 0,001$, $N_e - N_o = 0,014 \pm 0,001$. Характерные линии порошкограммы 3,61 (9), 3,09 (10), 2,50 (9), 2,33 (8), 2,17 (10), 2,06 (9), 1,263 (9).

Увеличение концентрации NaOH в исходном растворе свыше 0,04 г/л обуславливает кристаллизацию щелочного бериллосиликата — чкаловита.

Чкаловит $\text{Na}_2[\text{BeSi}_2\text{O}_6]$ образует плотно сросшиеся агрегаты мелких водяно-прозрачных бесцветных кристаллов. Показатели преломления синтетического чкаловита ($N_g = 1,548 \pm 0,002$, $N_p = 1,542 \pm$

$\pm 0,001$, $N_g - N_p = 0,006 \pm 0,002$) и результаты расчета порошковой граммы [4,07 (10), 2,78 (6), 2,50 (10), 2,48 (5), 1,802 (8)] аналогичны параметрам природного чкаловита.

Как уже отмечалось ранее, решающим фактором, влияющим на кристаллизацию бериллосиликатов, помимо состава исходных компонентов и температуры эксперимента является кислотность — щелочность реагирующих растворов. В наших опытах рН растворов определяется концентрацией сильного электролита NaOH в растворе. Если в диапазоне рН 4 — 9 синтезируются минералы характерной природной фенакит-берtrandит-кварцевой ассоциации, то при увеличении щелочности растворов характер кристаллизации меняется. В интервале рН 8,5 — 10,6¹ кристаллизуется эпидидимит.

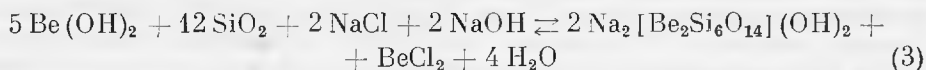
Реакции образования эпидидимита можно схематически представить в виде:



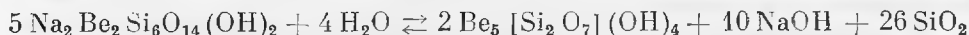
и



Разумеется, в действительности вследствие образования промежуточных комплексных соединений химическая реакция синтеза эпидидимита выглядит более сложно, но в упрощенном виде, объединив реакции (1) и (2), можно записать:



При дальнейшем понижении щелочности растворов в ходе эксперимента вследствие реакции (2) эпидидимит разлагается с образованием сфероберtrandита:



Эта реакция в соответствии с принципом Ле-Шателье сопровождается выносом натрия и частично играет роль буферного процесса.

Увеличение щелочности исходных растворов (рН > 11) приводит к резкой смене продуктов кристаллизации. В опытах, где $\text{pH}_{\text{ронеж}} \geq 11$, единственным синтезированным силикатом является чкаловит.

Характерно, что более благоприятно сказывается на кристаллизации эпидидимита, как, впрочем, и других бериллосиликатов, применение в качестве исходного компонента NaF, чем NaCl. Обусловлено это, очевидно, кроме повышенного минерализующего действия еще и способностью NaF поддерживать щелочную среду при гидролизе.

Полученные экспериментальные данные дополняют предыдущие исследования по гидротермальному синтезу бериллосиликатов. Вероятно, рН гидротермальных растворов, определяемая в основном концентрацией сильных электролитов, на заключительных этапах формирования пегматитов нефелиновых сиенитов понижается до 10—8. В присутствии достаточных количеств катионов Na^+ и активного Si бериллий может фиксироваться с образованием собственного минерала — эпидидимита.

¹ Приведены результаты измерения рН растворов после опыта.