

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р  
ТРУДЫ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

Выпуск 3

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

**ФЕРРИСИЛИКАТНЫЕ  
И ФЕРРОСИЛИКАТНЫЕ  
СУЛЬФАТНЫЕ И ХЛОРИДНЫЕ  
СИСТЕМЫ РАВНОВЕСИЯ**

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР  
МОСКВА

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

**ФЕРРИСИЛИКАТНЫЕ  
И ФЕРРОСИЛИКАТНЫЕ  
СУЛЬФАТНЫЕ И ХЛОРИДНЫЕ  
СИСТЕМЫ РАВНОВЕСИЯ**



## ИЗВЕЩЕНИЕ

С 1 января 1956 г. на базе Института геологических наук АН СССР организованы два самостоятельных института: Геологический институт АН СССР и Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР. В связи с этим издание «Труды Института геологических наук» (вып. 1—165), выходившие отдельными сериями: Геологическая (№№ 1—70 + № 72), Петрографическая (№№ 1—47), Рудных месторождений (№№ 1—17), Минералогии и геохимии (№№ 1—16), Угольная (№№ 1—5), Инженерной геологии (№№ 1—5) прекращено. В дальнейшем результаты научной работы Институты будут печататься в «Трудах Геологического института» и «Трудах Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии» (без разделения на серии).

---

Ответственный редактор

*Л. В. Пустовалов*

## ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с планом работ Института геологических наук АН СССР лаборатория синтеза минералов Отдела петрографии осадочных пород с 1949 г. систематически проводила работу по изучению физико-химических условий образования минералов осадочных железных руд.

Широкое распространение в природе ферри- и ферросиликатов, карбонатов и гидроокислов железа, их большое практическое значение как промышленных руд привели к необходимости изучения физико-химических условий их образования.

Работа по данной проблеме велась в двух направлениях: с одной стороны, в направлении экспериментального изучения систем равновесия из тех химических компонентов, которые могут входить в состав минералов осадочных железных руд окисного и закисного типа, и, с другой, — была направлена на изучение физико-химических условий образования современных железных руд (на примере железорудного озера Пуннусярви в Ленинградской области).

Основываясь на исследованиях А. В. Казакова, мы пытались путем изучения систем равновесия подойти к выяснению условий образования минералов гидроокислов железа и железистых силикатов.

В настоящей работе изложены результаты исследования ферри- и ферросиликатных систем равновесий сульфатного и хлоридного рядов по плану, разработанному А. В. Казаковым совместно с авторами этой работы.

Е. И. Соколовой были изучены системы  $\text{FeCl}_3\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—H}_2\text{O}$  и  $\text{FeSO}_4\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—MgSO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ ; Л. П. Листовой —  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—MgSO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$  и  $\text{FeSO}_4\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—MgSO}_4\text{—Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ ; А. З. Вайнштейн —  $\text{FeCl}_3\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—MgCl}_2\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ .

Аналитические исследования были выполнены всеми авторами работы.

В настоящей работе главы «История вопроса» и «Некоторые данные по осаждению кремнекислоты, магния и железа» написаны Л. П. Листовой, остальные — Е. И. Соколовой.

## I. ИСТОРИЯ ВОПРОСА

Попытки подойти к выяснению условий образования тех или иных минералов путем изучения систем равновесий неоднократно делались разными исследователями.

Ниггли (Niggli, 1914), используя в качестве исходных веществ аморфную кремнекислоту, алюминат калия, гидроокись железа и гидроокись алюминия, при щелочной реакции среды получил гематит, калий-эгирин, ортоклаз и калий-нефелингидрат. Исходные вещества, смешанные в различных молекулярных соотношениях, помещались в серебряный тигель, который нагревался в стальном цилиндре до  $450^{\circ}\text{C}$ . Во время опытов из стенок цилиндра в раствор всегда переходило некоторое количество железа, в связи с чем автор считал интересным исследовать влияние больших количеств  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на щелочно-алюминатную силикатную систему.

Полученные минералы исследовались оптически, химический же анализ из-за малых количеств полученных синтетических продуктов был сделан только для одного образца. При повторных опытах были получены те же самые минералы, поэтому автор считал их устойчивыми для данных условий. Полного превращения всех аморфных соединений в кристаллические ни в одном опыте достигнуто не было.

Ниггли рассматривал проведенные опыты как изучение систем равновесий из вышеупомянутых компонентов и исследование условий образования минералов в этих системах. Однако его эксперименты не были исчерпывающими. В частности, не устанавливалась точно степень щелочности среды, отсутствовал учет количества исходных веществ, так как неопределенные количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , переходившие в раствор из стенок цилиндра, не могли быть учтены. По техническим условиям не могло быть осуществлено наблюдение за достижением системой состояния равновесия. Отсутствовал химический анализ остаточной жидкой фазы и полученных минералов. Все это не позволило автору дать достаточно полную характеристику условий образования полученных минералов и границ их устойчивости.

В работах Нолля (Noll, 1934<sub>1,2</sub>, 1936<sub>1,2</sub>) разбирается вопрос минералообразования в системах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O—R'OH}$  или  $\text{R''(OH)}_2$ .

Для получения минералов в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  употреблялись гидрат окиси алюминия и гель кремнекислоты в различных соотношениях. Опыты проводились в закрытых бомбах (ампулах), которые помещались в электрический термостат. Полученные синтетические продукты были кристаллическими и многофазными; разделение этих фаз не представлялось возможным вследствие незначительной величины зерен. По этой же причине не был определен и их химический состав.

При  $250\text{—}300^{\circ}\text{C}$  при соотношении  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 2$  возникал каолинит; при той же температуре, но при избытке окиси кремния

( $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 10$ ) получались каолинит и аморфная кремнекислота, а при избытке окиси алюминия наряду с каолинитом образовывался также кристаллический бемит.

При  $400^\circ \text{C}$  и соотношении  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 4$  образовывался пирофиллит, а при избытке окиси кремния ( $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 6$  и  $1 : 10$ ) и той же температуре получались пирофиллит и аморфная кремнекислота. При соотношении  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 6 : 1$  и температуре  $500^\circ \text{C}$  образовывался бемит (мелкокристаллический) и, кроме того, вещество типа алюмосиликата. Если чистый гидрат окиси алюминия при  $500^\circ \text{C}$  давал корунд, то при той же температуре в присутствии кремнекислоты получался бемит.

С понижением температуры количество получаемого каолинита уменьшалось. Однако температурную границу образования каолинита точно установить не удалось, так как она менялась в зависимости от продолжительности опыта: чем дольше продолжался опыт, тем ниже была температура образования каолинита. Играл роль и исходный материал. Например, с бемитом образование каолинита шло при более низкой температуре, чем с байеритом.

В системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{R}'\text{OH}$  или  $\text{R}''(\text{OH})_2$  были получены каолинит и монтмориллонит. Исходными веществами служили: гидрат окиси алюминия, аморфная кремнекислота и растворы  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Be}(\text{OH})_2$ . Во всех опытах отношение  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$  было равным  $1 : 4$ . Опыты проводились в стальных бомбах при температуре  $300^\circ \text{C}$  и давлении 87 атм. Нагревание продолжалось от 15 до 24 часов. Получены были мелкокристаллические вещества, которые исследовались рентгеноскопически.

Основные выводы, сделанные авторами по данной системе, следующие.

Монтмориллонит возникает при гидротермальном синтезе из гидрата окиси алюминия и кремнекислоты в присутствии карбонатов, сульфатов и хлоридов щелочей и щелочноземельных оснований при молекулярных соотношениях  $\text{R}'\text{O}(\text{R}''\text{O}) : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,2 : 1 : 4$ . Наряду с монтмориллонитом образуется большее или меньшее количество каолинита. С понижением концентрации гидроокислов уменьшается содержание монтмориллонита, и последний заменяется каолинитом. Для образования каолинита благоприятны кислая реакция, интенсивное обводнение и хорошая циркуляция раствора. Катион магния в большей степени, чем другие катионы, способен входить в состав монтмориллонита.

Эвилл и Инсли (Ewell a. Insley, 1935) одновременно с Ноллем проводили работу по синтезу каолинита, диккита, бейделлита и нонтронита в гидротермальных условиях. Они также использовали для синтеза гели окиси алюминия, гидратов железа и кремнекислоты. Им удалось установить, что каолинит образуется из геля  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  при  $310^\circ \text{C}$ , в то же время из этих веществ при  $350 - 365^\circ \text{C}$  возникает диккит, а из смеси гелей  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  при  $350 - 390^\circ \text{C}$  — бейделлит. Нонтронит возникает из осажденного геля состава  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

Перечисленные работы не давали достаточной физико-химической характеристики систем равновесия и условий образования глинистых минералов. Ни при постановке опытов, ни при их окончании физико-химические показатели рН и Eh в изучаемых системах не отмечались. Отсутствие химического анализа полученных продуктов не позволило определить их состав и молекулярные отношения различных компонентов. В связи с этим авторы не могли быть уверены в том, что изучаемая система пришла в состояние равновесия и что полученные минералы устойчивы для данных условий.

Другой подход к изучению физико-химических систем равновесия и условий минералообразования в них мы видим в работах А. В. Казакова. Его исследования, несомненно, более ценны, чем работы ранее

рассмотренных авторов, как в смысле постановки экспериментальной работы, так и в смысле теоретических обобщений ее результатов.

Постановка опытов в работах А. В. Казакова всегда давала возможность учесть влияние того или иного физико-химического фактора на поведение системы равновесия и на процесс минералообразования в ней. Проводилось систематическое наблюдение за поведением системы до достижения ею состояния равновесия с учетом изучения показателей рН и Е<sub>h</sub>, концентрации химических компонентов, величины электропроводности и др. Полученные осадки были, следовательно, продуктами равновесного состояния системы, т. е. минералами, устойчивыми в физико-химических условиях, характеризующих это равновесное состояние. Полученные синтетические вещества исследовались по возможности всесторонне (химически, микроскопически, термически и рентгеноскопически). Остаточная жидкая фаза также всегда анализировалась, потому что рассматривалась как среда, в которой происходило образование донной фазы.

Физико-химическое исследование Казаковым систем равновесий  $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$  в условиях, близких к природным, привело к определению параметров кристаллизации и устойчивости минералов брусита, трехкальциевого фосфата, гидроксилapatита, фторapatита, фтор-гидроксилapatита и флюорита. Из этих работ вытекал ряд важных геологических выводов, приведших А. В. Казакова к созданию новой теории образования фосфоритных месторождений.

В литературе есть очень немного данных по физико-химическим условиям образования железорудных минералов. Нужно отметить, что в некоторых прежних работах встречаются указания на получение кристаллических гидроокислов железа. Руссо в 1890 г. описал способ получения кристаллической гидроокиси железа путем гидролиза кипящей водой хлорокиси железа. Гётит был получен Бемом (Böhm, 1928) путем осаждения КОН водных растворов окисных солей железа с последующим нагреванием аморфного осадка в автоклаве с раствором, содержащим 2 г-мол/л КОН. Альбрехт в 1932 г. получил то же вещество, окисляя сидерит кислородсодержащей водой. Жерард и Шодрон в 1931 г. получили гетит путем быстрого окисления гидрата закиси железа кислородом воздуха. Гольдштауб (Goldstaub, 1935) приводит несколько способов синтеза лепидокрокита: а) гидролиз феррита кальция, б) очень медленное окисление гидрозакиси железа в кислой среде и т. д.

Ван-Беммелен еще в 1892 г. предложил способ приготовления гидроокислов железа, основанный на гидролизе феррита натрия при комнатной температуре; полученный продукт был негигроскопичен и отвечал точно составу  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Руффер (1901) утверждал, что он синтетически получил из свежесаженных коллоидов гидроокиси железа, подвергшихся высокому давлению (около 5000 атм.), определенные гидраты окиси железа — гидрат типа лимонита, типа гетита и типа гидрогематита. Однако его сообщения о получении этих определенных типов гидратов окиси железа не подкрепляются достаточным количеством данных.

Перечисленные работы по синтезу гидроокиси железа хотя и показали возможность получения окристаллизованных минералов, были далеки от установления точных показателей их образования и кристаллизации.

Известно несколько работ по системам равновесий  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Аппельбей и Вилькес в 1922 г. изучали эту систему при 18 и 25° С, а Позняк и Мервин (Poznjak a. Merwin, 1922) — при 50, 110 и 200° С. Однако эти системы изучались указанными авторами в таких кислых полях, что донными фазами были уже не окисные или гидроокисные формы железа, а феррисульфаты. Эти условия далеки от природных морских и озерных условий; они могут быть свойственны лишь некоторым специфич-

ческим средам рудообразования (некоторые сульфидные месторождения, рудничные воды и пр.).

В литературе есть сведения о получении железорудных минералов, в состав которых входит закисное железо. В частности, рядом исследователей были получены искусственные хлориты.

П. А. Земятченский (1896), нагревая каолин с раствором железного купороса в течение 16 дней в запаянных стеклянных трубках при температуре 180—190° С, получил силлиманит и чешуйчатое вещество зеленого цвета, состав которого приближался к составу хлоритов.

Фридель и Гранжан (Friedel et Granjean, 1909) получили хлоритовое вещество, шпинель и другие соединения, действуя раствором алюмината натрия на авгит в течение 36 часов при 550—560° С. При действии раствора чистой соды на диопсид из Циллерталя в течение 40 часов при 550—570° С было получено несколько соединений, из которых выделены темно-красные кристаллы, отнесенные на основании химических и оптических данных к хлоритам (пеннин).

Кайер и Хенэн (Caillière a. Henin, 1942) пытались выяснить возможность перехода монтмориллонита в хлоритовые минералы. Они использовали для своих опытов суспензию монтмориллонита (100 г монтмориллонита на 1 л воды), которая смешивалась с раствором  $MgCl_2$  в концентрации от 5 до 40% в пропорции 300 мл суспензии на 200 мл раствора. Спустя три дня раствор декантировался, а к остатку прибавлялось от 20 до 60 капель аммиака при энергичном встряхивании. При концентрации  $MgCl_2$  не менее 10% и прибавлении 60 капель аммиака результаты опытов были одинаковыми: наступало превращение монтмориллонита в хлоритовое вещество. Превращение монтмориллонита в хлорит было почти мгновенным. Полученное вещество исследовалось рентгеноскопически, его рентгенограмма была сходна с рентгенограммой хлорита или некоторых вермикулитов. Термический и химический анализы также подтвердили аналогию между этими веществами. Полученное хлоритовое вещество отличалось, однако, небольшой устойчивостью к нагреванию и обработке кислотой. Возможно, что результаты этой работы нуждаются в проверке.

Боуэн, Шэрер и Позняк в 1933 г. изучали системы  $FeO-SiO_2$  и  $CaO-FeO-SiO_2$ . Опыты проводились в условиях, очень далеких от природных условий образования осадочных железных руд (температура 1200—1500°С).

Все указанные работы не освещают физико-химической стороны процессов образования минералов осадочных железных руд.

В 1947—1948 гг. А. В. Казаковым изучались системы  $FeCl_3-KOH-H_2O$  и  $Fe_2(SO_4)_3-KOH-H_2O$ . Полученные результаты вкратце изложены в главе IV настоящей работы, а более подробно — в отчете А. В. Казакова, Е. И. Соколовой и А. З. Вайнштейн «Системы равновесий гидроокисей и окисей железа в растворах его хлоридов и сульфатов».

Таким образом, настоящая работа служит вторым этапом исследований по изучению ферри- и ферросиликатных сульфатных и хлоридных систем равновесия.

## II. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

### 1. ОКИСНЫЕ СИСТЕМЫ

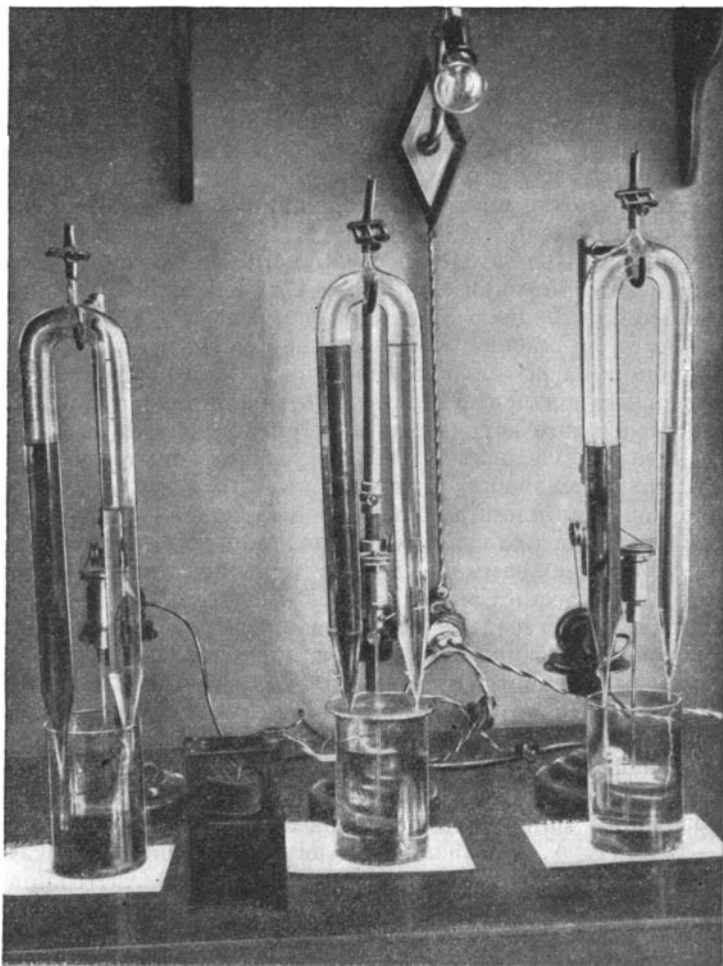
Кратко опишем постановку опытов в наших системах окисного типа.

Приготавливались растворы хлорного и серноокислого железа, содержащие 300 мг/л  $Fe_2O_3$ , раствор кремнекислого натрия, содержащий 300 мг/л  $SiO_2$ , и растворы серноокислого и хлористого магния, содержащие 300 мг/л  $MgO$ . Приготовленные и проанализированные растворы смешивались в соответствующих молекулярных отношениях таким образом, чтобы во



всех окисных системах были получены концентрации:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 136 мг/л,  $\text{SiO}_2$  от 50 до 100 мг/л и  $\text{MgO}$  — 34 мг/л. Все опыты по окисным системам были поставлены в интервалах pH от 2 до 9 и в интервалах Eh от +700 до +330 мв.

Смешение растворов в соответствующих молекулярных отношениях проводилось в особо сконструированных автоматических дозаторах (фиг. 1).



Фиг. 1. Автоматические дозаторы с мешалками

Автоматические дозаторы представляют собой широкие U-образные трубки диаметром 3,5 см с оттянутыми концами в виде пипеток. В одно колено засасывался раствор  $\text{FeCl}_3$  или  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , в другое — раствор  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Если система трехкомпонентная, то третий компонент наливался отдельно в бюретку емкостью 100 мл. Все эти растворы сливались по каплям со скоростью от 1 до 3 мл/мин. в банку с известным количеством дистиллированной воды и перемешивались в процессе сливания автоматической мешалкой. Щелочь добавлялась по каплям периодически очень небольшими дозами на протяжении всего синтеза для поддержания одинаковой щелочности среды. Смешение при каждом опыте проводилось в течение 8—12 часов.

После слива измерялись рН и Eh системы, и все растворы, слитые в банки с притертыми пробками стекла Шотт, переносились в специальную термостатную комнату на длительную выдержку, где они хранились при 20° С до достижения системой состояния равновесия. Пробы ежедневно взбалтывались от руки.

Через определенные промежутки времени — 20, 40, 80, 120, 200 и 300 суток пробы контролировались на рН и Eh среды, на содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Mg и на суммарный баланс ионов, учитываемый по величине электропроводности. Неизменное содержание в растворе указанных величин в течение некоторого времени (два-три анализа) указывало на достижение системой более или менее продолжительного состояния равновесия.

По достижении системой состояния равновесия пробы отфильтровывались через обычный фильтр с синей лентой, причем для ряда опытов, где отстой имел характер коллоидного раствора, использовался мембранный ультрафильтр № 2 с порами 2 μ и диаметром 3,5 см. Фильтрация через мембранный ультрафильтр проводилась при помощи масляного или водяного насоса.

После окончательного отфильтровывания жидкости от осадка анализировались жидкая и твердая фазы. Осадки отмывались от Cl<sup>-</sup> дистиллированной водой, высушивались до воздушно-сухого состояния и подвергались химическому, термическому, микроскопическому, рентгеновскому и электрономикроскопическому анализам. Кроме кривых нагревания, были получены динамические кривые потери веса.

Железо, кремнекислота и магний в осадках определялись обычными весовыми методами, а в жидких фазах — различными колориметрическими методами.

**Ж е л е з о.** Железо окисное и общее определялось колориметрически при помощи сульфо-салициловой кислоты в щелочной (аммиачной) среде на фотоколориметре типа ЦЗ-А. Вследствие незначительного содержания железа в наших растворах приходилось производить упарку жидкой фазы с 200—500 до 70 мл, чтобы количество железа в пробах лежало в интервале от 0,07 до 0,3 мг/100 мл. Такое количество Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> попадает в середину стандартной шкалы и соответствует наиболее плавному отрезку кривой.

**К р е м н е к и с л о т а.** Кремнекислота в жидкой фазе как окисных, так и закисных систем определялась колориметрически по методу Айзекса в модификации А. А. Роде (1947) с молибденовокислым аммонием. По этому методу мы определяли окрашенный в синий цвет продукт восстановления кремне-молибденовых соединений. Чувствительность данного метода колеблется от 0,05 до 0,2 мг на 100 мл SiO<sub>2</sub>. Значительное количество кремнекислоты в наших растворах позволило нам брать для фотоколориметрирования от 10 до 70 мл раствора. Указанным методом мы пользовались только для ориентировочной проверки достижения системой состояния равновесия. При окончательной расфилтровке для определения кремнекислоты как в жидкой, так и в твердой фазе нами использовался обычный весовой метод.

Аморфная кремнекислота определялась двукратной обработкой 5%-ным раствором соды. Каждая обработка проводилась в течение двух часов на горячей водяной бане. После этого в общем фильтрате определялась кремнекислота путем двойного выделения.

С целью получения кривой растворимости кремнекислоты проводилась последовательная обработка исследуемого осадка 5%-ным раствором соды в течение 30 минут. В фильтрате после каждой обработки определяли количество выделенной кремнекислоты, что позволяло выяснить природу последней и характер ее растворимости.

**М а г н и й.** Магний в жидкой фазе определялся колориметрическим методом, основанным на способности гидроокиси магния образовывать

с органическим красителем — титановой желтой — в сильно щелочной среде (рН больше 12 от КОН) лак красного цвета. Довольно устойчивые коллоидальные растворы лака получаются при концентрации магния от 0,05 до 0,15 мг/100 мл раствора. Для работы именно в этом интервале концентрации мы брали на определение магния 2—5 мл жидкой фазы опытов.

Свободная гидроокись железа определялась оксалатным методом Тамма (Тамм, 1934). Среди имеющихся методик по выделению свободной гидроокиси железа (Дроздов, Дроздов и Труог, Жефрайс, Дайн и др.) метод Тамма для наших малоустойчивых осадков был наиболее приемлемым ввиду его слабого воздействия на структуру осадка.

Мы проводили двукратную обработку осадка в течение 30 минут раствором оксалата аммония, имеющим  $\text{pH} = 4,40$ , а затем определяли содержание железа в фильтрате.

Определения рН и Eh проводились электрометрическим путем на ламповом потенциометре типа ЛП-3, рН определялся стеклянным электродом.

Весовой метод термоанализа проводился в лаборатории термического анализа Института геологических наук АН СССР Д. А. Виталь на установке А. И. Цветкова. Сущность этого метода заключается в постепенном, непрерывном нагревании исследуемого образца в течение часа до  $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ . Через каждую минуту производится отсчет веса образца на торсионных весах и учитывается температура его нагрева. Разница соседних отсчетов дает потерю в весе за данную минуту. Ежеминутные потери веса суммируются в определенных температурных интервалах. Зависимость между потерей в весе и соответствующей температурой выражается кривой, которая в отличие от статической кривой обезвоживания называется динамической кривой потери веса. Эта кривая позволяет выделить определенные этапы потери воды и охарактеризовать ее природу в соответствии с данными химического анализа. Точность этого метода 0,2 мг.

Рентгеновский анализ осадков окисных систем проводился в Институте геологических наук в лаборатории рентгеновского анализа при Отделе петрографии осадочных пород С. И. Берхин.

Кривые нагревания были получены в лаборатории А. И. Цветкова при ИГН АН СССР.

## 2. ЗАКИСНЫЕ СИСТЕМЫ

Вследствие того, что хлориты образуются в условиях восстановительной среды и обладают способностью быстро окисляться на воздухе, особое внимание с нашей стороны было обращено на приготовление исходных реактивов, самую постановку опытов и процесс хранения.

Исходными растворами служили 0,1н. растворы  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{FeSO}_4$ , приготовленные на воде, лишенной кислорода. Наиболее сложным было приготовление раствора  $\text{FeSO}_4$ , который не должен был содержать ионов  $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ , для чего следовало создать сильно восстановительную среду. Это достигалось тем, что в раствор  $\text{FeSO}_4$  опускалась железная фортепианная проволока, при растворении которой выделялся водород, создававший восстановительную среду с низким значением Eh. Перед самой постановкой опыта бесцветный раствор  $\text{FeSO}_4$ , очищенный от примеси трехвалентного железа, анализировался на содержание железа, определялись рН и Eh. Характеристика раствора приведена в табл. 1.

Смешение растворов производилось при помощи описанных автоматических дозаторов, которые предварительно промывались азотом; в одно колено наливалась смесь из растворов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{MgSO}_4$ , а в другое —  $\text{FeSO}_4$  — в одной серии и смесь  $\text{FeSO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  — в другой.

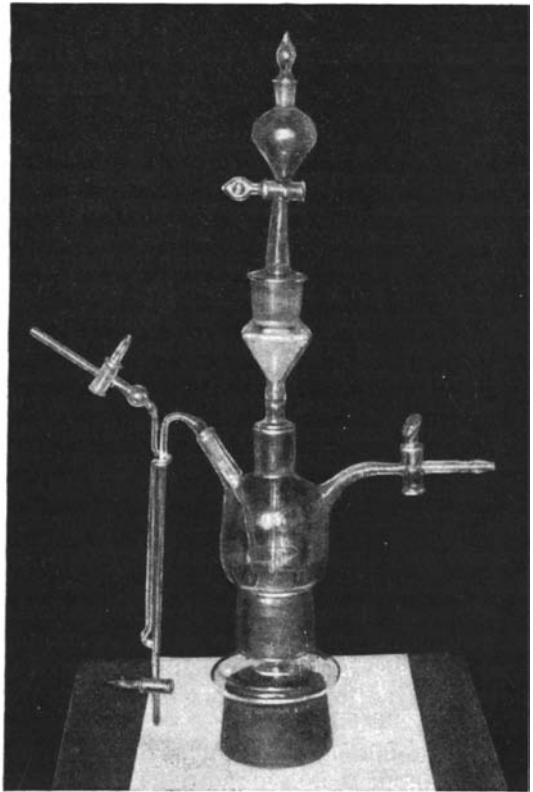
## Характеристика исходных растворов

Раствор	Содержание в растворах 0,1 н., мг/л	pH	Eh
MgSO <sub>4</sub> . . . . .	MgO—2016 . . . . .	5,51	+491
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> . . . . .	SiO <sub>2</sub> —3000 . . . . .	11,0	+177
FeSO <sub>4</sub> . . . . .	FeO—3592 . . . . .	4,55	—130
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —1698 . . . . .	Не опр.	Не опр.

Все опыты проводились без доступа воздуха. Растворы сливались со скоростью 1 мл/мин. в стеклянную банку и перемешивались в течение опыта при помощи автоматической мешалки. Смешанный раствор разливался в эрленмейеровские колбы из стекла Шотт емкостью 250 мл; колбы, закрытые пробкой и залитые менделеевской замазкой, выдерживались при 20° С в термостатной комнате более года. Через определенные промежутки времени производились анализы на содержание FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, определялись pH, Eh.

Расфильтровывание жидкой и твердой фаз проводилось без доступа воздуха в токе азота в особом стеклянном аппарате (фиг. 2), осадки промывались спиртом и сейчас же анализировались. Анализ жидкой фазы не представлял трудности. Закисное железо определялось при помощи титрования перманганатом в присутствии серной кислоты, а малые его количества — колориметрическим методом при помощи α-дипиридила. Окисное железо, кремнекислота и магний определялись описанными выше колориметрическими и весовыми методами.

Анализ твердой фазы в указанной системе производился двумя способами. Первый способ обычный: осадок промывался спиртом в токе азота до отсутствия реакции на SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, высушивался до воздушно-сухого состояния и подвергался обычному валовому анализу. Для определения в осадке закисного железа, которому не давали окислиться, применяли другой способ: осадок, полученный



Фиг. 2. Прибор для фильтрования в токе инертного газа

из точно определенного объема раствора, отфильтрованный и промытый спиртом под током азота, без высушивания смывался с фильтра серной кислотой в мерную колбу на 250 мл. После этого в растворе определялись закисное железо, а также кремнекислота, магний и алюминий.

Расчет содержания в осадке  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  делался в данном случае не на вес осадка, а на определенный объем раствора, из которого выпал данный осадок. Так как содержание этих же компонентов определялось одновременно и в жидкой фазе, мы смогли свести баланс химических компонентов в твердой и жидкой фазах.

Рентгеновский анализ всех синтетических осадков закисных систем проводился в рентгеноструктурном кабинете отдела минералогии Института геологических наук АН СССР Н. Н. Слудской. Метод рентгеновского анализа закисных синтетических осадков несколько отличался от обычно применяемой методики. Во избежание быстрого окисления осадков рентгеновский анализ проводился немедленно после вскрытия колб; осадки во влажном состоянии в виде сметанообразной массы помещались в целлулоидные трубочки, которые тут же замазывались, так что доступа воздуха во время экспозиции уже не было.

### III. НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ ПО ОСАЖДЕНИЮ КРЕМНЕКИСЛОТЫ, МАГНИЯ И ЖЕЛЕЗА

Прежде чем приступить к изучению сложных систем равновесий, нами предварительно были поставлены опыты по осаждению отдельных компонентов — кремнекислоты, магния и железа в условиях, сходных с физико-химическими условиями, при которых изучались системы. В этих опытах учитывалось влияние концентрации, времени, pH и  $E_h$  среды.

**О с а ж д е н и е к р е м н е к и с л о т ы.** Изучением условий осаждения кремнекислоты занимался ряд исследователей. Однако вопрос об осаждении кремнекислоты из растворов силиката натрия различных концентраций в зависимости от pH среды остался все же не вполне ясным.

Известно, что кремнекислота может существовать в растворе как в ионном, так и коллоидном состоянии, причем соотношение этих двух форм зависит от физико-химических показателей раствора.

Диссоциация кремнекислоты ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) на ионы происходит как  $\text{HSiO}_3^-$ — $\text{H}^+$  или  $\text{SiO}_3^{2-}$ — $\text{H}^+$ . Диссоциация последнего типа может иметь место только при сильно щелочной реакции, не встречающейся обычно в природных условиях.

Степень диссоциации кремнекислоты очень незначительна, ее кислотные свойства проявляются лишь в сильно щелочной среде, и это ограничивает возможность химических реакций между кремнекислотой и рядом оснований, не обладающих достаточно сильными основными свойствами (Fe, Al).

Коллоидная кремнекислота является обычно отрицательно заряженным гидрофильным коллоидом, не меняющим своего заряда в щелочной, нейтральной и слабо кислой среде. По данным И. Н. Антипова-Каратаева и др. (1933), заряд геля кремнекислоты не меняет своего знака с увеличением кислотности до  $\text{pH}=1$ .

И. И. Гинзбург и И. А. Рукавишникова в своей работе (1951) приводят данные Рея и Гангули по растворимости силиката натрия в зависимости от величины pH. Из этих данных можно видеть пределы значений pH, при которых происходит осаждение  $\text{SiO}_2$  в виде геля (для данной области концентраций). По Рею и Гангули, минимум стабильности зольей кремнекислоты лежит при  $\text{pH}=7,0-9,1$  (фиг. 3). По данным других исследователей,

этот минимум лежит при  $pH=9,5-11,0$ , что они объясняют дегидратацией коллоидных частиц кремнекислоты под действием щелочей.

В. А. Каргин и А. И. Рабинович считают, что золи кремнекислоты, тщательно очищенные диализом от примесей, являются электрохимически нейтральными и не обладают кислыми свойствами, по крайней мере величина заряда частицы и степень диссоциации так малы, что не поддаются определению. Некоторые исследователи работали, повидимому, с недостаточно очищенными зольями кремнекислоты, что и привело их к ряду неверных выводов о свойствах золя кремнекислоты (высокая кислотность, большая степень диссоциации, величина заряда частицы). Если золь кремнекислоты недостаточно тщательно очищен, то свойства его будут зависеть, видимо, от способа, каким он был приготовлен. Таким образом, работая с различными типами золя кремнекислоты, можно получить различные данные.

Данные по осаждению кремнекислоты имеются в работе Мура и Мейнарда (Moore a. Maynard, 1929). Представленные ими опыты, позволившие уточнить ряд прежних положений по этому вопросу, привели к получению синтетических силикатов магния. Мур и Мейнард рассматривают осаждение кремнекислоты из растворов силиката натрия. Они употребляли

растворы растворимого стекла концентрации 30 и 500 мг/л. Исследовалось осаждающее действие солей:  $NaCl$ ,  $K_2CO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $Ca(HCO_3)_2$  (растворы этих солей употреблялись в концентрации нормальной морской воды), а также морской соли и, кроме того, действие  $CO_2$  (пропускание через раствор в течение часа). Опыты анализировались через 25 и 75 дней. Результаты опытов в основном сводятся к следующему.

1. При обеих указанных выше концентрациях раствора силиката натрия морская вода и бикарбонат кальция являются наиболее активными осадителями кремнекислоты. Сульфат калия и хлорид натрия действуют менее эффективно.

2.  $CO_2$  и  $MgSO_4$  действуют как стабилизаторы в растворах силиката натрия, содержащих менее 25—30 мг/л  $SiO_2$ .

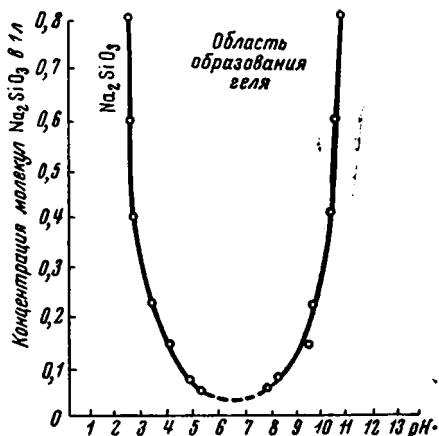
3. Ни в одном опыте не наблюдалось немедленного осаждения кремнезема, которое происходит гораздо медленнее, чем осаждение железа. Время является очень важным фактором в процессе осаждения кремнекислоты.

4. Сульфат магния немедленно дает осадок с растворами силиката натрия, содержащими более 25—30 мг/л  $SiO_2$ . С растворами  $Na_2SiO_3$  меньшей концентрации сульфат магния никакого осадка не дает.

5. Осадок, получающийся в результате взаимодействия растворов силиката натрия и  $MgSO_4$ , является силикатом магния с избытком кремнекислоты.

6. Сульфат магния реагирует в растворе силиката натрия с кремнекислотой в ионной форме, образуя силикат магния, но не реагирует с кремнекислотой в коллоидном состоянии.

7. Полученные осадки имели различное соотношение  $MgO : SiO_2$ . В растворах большей концентрации  $Na_2SiO_3$  (и более щелочных) соотношение  $MgO : SiO_2 = 1 : 2$ , в растворах с меньшей концентрацией  $Na_2SiO_3$  (и менее щелочных) соотношение  $MgO : SiO_2 = 1 : 4$ .



Фиг. 3. Растворимость  $Na_2SiO_3$ , по Рею и Гангули

8. В растворе силиката натрия при содержании  $\text{SiO}_2$  менее 25—30 мг/л вся кремнекислота находится в коллоидном состоянии. С увеличением концентрации  $\text{SiO}_2$  в растворе возрастает количество негидролизованной кремнекислоты, находящейся в ионной форме. При концентрации от 120 до 480 мг/л количество гидролизованной части  $\text{SiO}_2$  остается постоянным.

Муром и Мейнардом также были проведены опыты по осаждению зольей кремнекислоты, приготовленных различным образом. Согласно полученным результатам, все типы коллоидной кремнекислоты (отличающиеся по способу приготовления) с течением времени могут быть осаждены электролитами, входящими в состав морской воды. Скорость осаждения зависит от концентрации зольей кремнекислоты. Каждому типу коллоидной кремнекислоты соответствует определенный электролит, действующий на него как самый эффективный осадитель.

Авторы отмечают влияние концентрации на осаждение зольей кремнекислоты. В то же время у них отсутствует контроль за реакцией среды, а без этого трудно учесть влияние только одной концентрации как на эффективность действия отдельных электролитов, так и на состояние кремнекислоты в растворе.

И. И. Гинзбургом, А. И. Пономаревым и Н. С. Марголиной в 1951 г. были проведены опыты по получению осадков, содержащих  $\text{MgO} + \text{SiO}_2$ . В различных пропорциях смешивались растворы сернокислого магния (34,2 мг/л) и кремнекислого натрия (4,26 мг/л). При этом было замечено, что выпадение гидросиликатов магния начиналось при  $\text{pH} = 9,5$  и продолжалось при  $\text{pH}$  более 10 ( $\text{pH} = 10$  — точка выпадения гидрата окиси магния). По мере повышения  $\text{pH}$  в осадках постепенно увеличивалось количество  $\text{SiO}_2$ , и они становились все более кислыми. Соотношение  $\text{MgO} : \text{SiO}_2$  в осадке при  $\text{pH} = 9,5$  было 1 : 0,6, а при  $\text{pH} = 10$  — 1 : 1,02.

Дальнейшими опытами с растворами тех же концентраций было установлено, что абсолютное количество исходных растворов при одних и тех же отношениях не отражается сильно на составе осадков, но большие количества  $\text{SiO}_2$  несколько повышают содержание  $\text{SiO}_2$  в осадке. Полный химический анализ осадков показал, что они поглощают некоторые количества  $\text{SO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  и, следовательно, по мнению авторов, обладают амфолитоидными свойствами.

Полученные экспериментальным путем силикаты сравниваются с некоторыми природными силикатами магния по соотношению в них  $\text{MgO}$  и  $\text{SiO}_2$ . Полученные силикаты оказываются близкими к серпентину, девейлиту и керолиту. Авторы считают, что выпадение гидросиликатов магния из водных растворов и их состав будут определяться соотношениями  $\text{MgO}$  и  $\text{SiO}_2$  в растворе и щелочной средой ( $\text{pH}$  выше 9,5).

Эти опыты значительно уточняют данные Мура и Мейнарда, но, к сожалению, авторы не фиксируют время взятия анализа, что весьма важно, так как состав осадков со временем меняется. Нам кажется, что можно говорить об осадках относительно устойчивого характера для данных физико-химических условий и типичного для них состава только тогда, когда мы будем рассматривать эти осадки как продукты равновесия системы  $\text{MgO} + \text{SiO}_2$ .

Нужно отметить, что полученные осадки исследовались весьма неполно: был сделан только химический анализ, но не было произведено термического, микроскопического и рентгеновского анализов. Не определялась и свободная  $\text{SiO}_2$ . Все это лишает уверенности в том, что повсюду не выпадал силикат магния  $\text{MgSiO}_3$  с различным количеством аморфной кремнекислоты.

И. И. Феофаровой в 1950 г. были проведены опыты по взаимодействию углекислого кальция и гипса с растворами кремнекислого натрия.  $\text{CaCO}_3$

при взаимодействии с  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  дает осадок кремнекислого кальция только в присутствии  $\text{CO}_2$ . Растворы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  при концентрации  $\text{SiO}_2$  не выше 1500 мг/л и не ниже 100 мг/л, взаимодействуя с гипсом, дают осадки кремнекислого кальция, которые в присутствии атмосферной углекислоты медленно карбонатируются с образованием  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и геля  $\text{SiO}_2$ .

По данным В. А. Ковды (1940),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaNO}_3$  не способствуют выпадению ионов  $\text{SiO}_3^{2-}$  из разбавленных растворов, а уменьшают их взаимодействие с ионами  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$ .

С целью уточнения влияния концентрации на осаждение кремнекислоты из раствора силиката натрия нами были поставлены три серии опытов. Раствор кремнекислого натрия в первой серии содержал 3448 мг/л  $\text{SiO}_2$ , во второй — 800 мг/л  $\text{SiO}_2$  и в третьей — 100 мг/л  $\text{SiO}_2$ . Опыты всех трех серий были поставлены в интервалах рН от 2,80 до 9,30. Требуемые величины рН были получены путем добавления к раствору кремнекислого натрия различных количеств 10%-ной соляной кислоты. Анализ растворов первой серии был произведен через 30 суток, второй — через 120 и третьей — через 150 суток после постановки опытов. Результаты анализов даны в табл. 2 и изображены на фиг. 4. Согласно полученным результатам при

Таблица 2

Осаждение  $\text{SiO}_2$  из раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  в зависимости от рН среды и от концентрации раствора

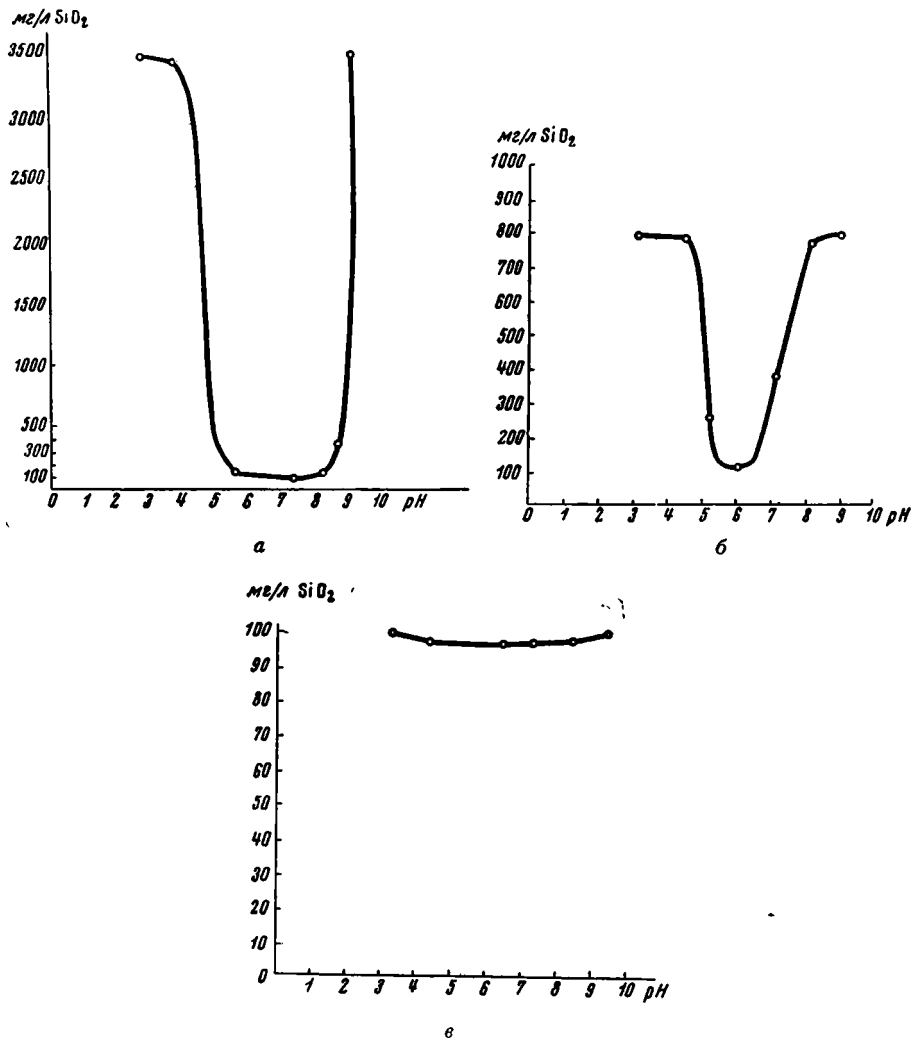
Начальная концентрация, мг/л	Число суток	рН	Остаточная концентрация, мг/л
3448	30	2,80	3416
		3,80	3386
		5,70	167
		7,30	136
		8,10	148
		8,35	350
		9,25	3392
800	120	3,10	792
		4,50	788
		6,00	114
		7,00	380
		8,00	784
		9,00	794
100	150	3,30	100
		4,30	98,5
		6,30	98,0
		7,20	98,0
		8,30	98,3
		9,30	98,5

наиболее высокой концентрации максимум осаждения  $\text{SiO}_2$  наблюдается в интервале рН от 5,70 до 8,10. Для второй серии опытов со средней концентрацией  $\text{SiO}_2$  в 800 мг/л максимум осаждения наблюдается при рН = 6,0. Наконец, при слабой концентрации в 100 мг/л  $\text{SiO}_2$  мы имеем вообще очень незначительное осаждение кремнекислоты со слабо намечающимся максимумом при рН = 6—7.

Таким образом, на осаждение кремнекислоты очень существенное влияние оказывает ее концентрация в растворе: чем концентрация слабее, тем больший период времени необходим для осаждения кремнекислоты при одинаковых величинах рН.



Осаждение магния. По данным Х. Т. Бриттона (1936), гидроксид магния начинает осаждаться при  $\text{pH}=10,5$ , силикат же магния — при  $\text{pH}=9,5$ . Данные по осаждению магния в системе  $\text{MgO}+\text{SiO}_2$  имеются в вышеупомянутых работах Мура и Мейнарда (Moore а. Maynard, 1929) и И. И. Гинзбурга, А. И. Пономарева, М. Е. Марголиной (см. Гинзбург и Рукавишников, 1951).



Фиг. 4. Осаждение  $\text{SiO}_2$  из раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , в зависимости от  $\text{pH}$  среды при различной концентрации

а — 3448 мг/л  $\text{SiO}_2$ ; б — 800 мг/л  $\text{SiO}_2$ ; в — 100 мг/л  $\text{SiO}_2$

С целью уточнения влияния концентрации магния на осаждение его гидроксиды из растворов  $\text{MgCl}_2$  нами было поставлено несколько серий опытов. Растворы  $\text{MgCl}_2$  содержали 2000 мг/л, 1400, 300 и 100 мг/л  $\text{MgO}$ . Опыты, поставленные в интервалах  $\text{pH}$  от 6 до 10,5, выдерживались в течение 150 суток, после чего проводился анализ растворов на содержание в них  $\text{MgO}$ .

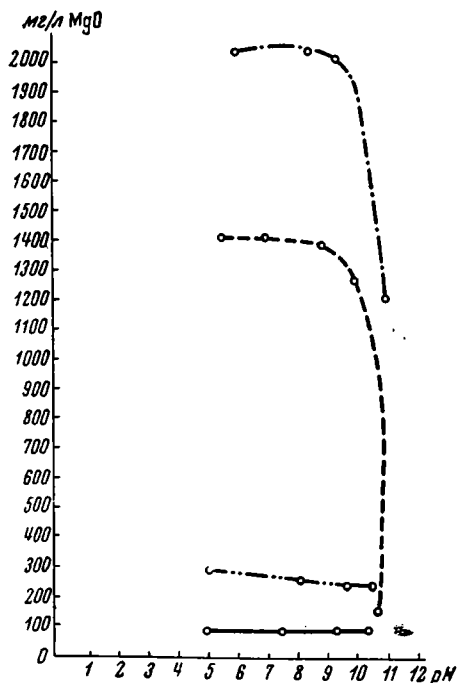
Согласно полученным результатам (табл. 3, фиг. 5) при  $\text{pH}=10,5$  окись магния резко осажается из растворов  $\text{MgCl}_2$  сильных концентраций

(2000 и 1400 мг/л MgO); весьма незначительное осаждение наблюдается при концентрации 300 мг/л; при концентрации же 100 мг/л осаждения не наблюдается. Следовательно, при одном и том же рН осаждение гидро-

Таблица 3

Осаждение гидроокиси магния из раствора MgCl<sub>2</sub> в зависимости от его концентрации и рН среды

Начальная концентрация, мг/л	Число суток	рН	Остаточная концентрация, мг/л
2000	150	6,00	2000
		8,20	2000
		9,30	1992
		10,50	1193
1400	150	7,00	1400
		8,80	1387
		9,90	1260
		10,50	160
300	150	6,00	300
		7,90	269
		9,95	261
		10,50	261
100	150	5,00	100
		7,50	100
		9,30	100
		10,50	100



Фиг. 5. Осаждение MgO из раствора MgCl<sub>2</sub> в зависимости от рН среды при концентрации 2000, 1400, 300 и 100 мг/л MgO

окси магния зависит от ее концентрации: чем концентрация слабее, тем больший период времени необходим для осаждения.

О с а ж д е н и е ж е л е з а. Осаждение гидроокиси железа определяется значением рН среды. По литературным данным, осаждение начинается при рН=2—3, а при рН=5,5 оно почти целиком заканчивается. Однако эти данные не являются достаточно точными, так как вид аниона, связанного с железом, оказывает влияние на рН осаждения гидроокиси.

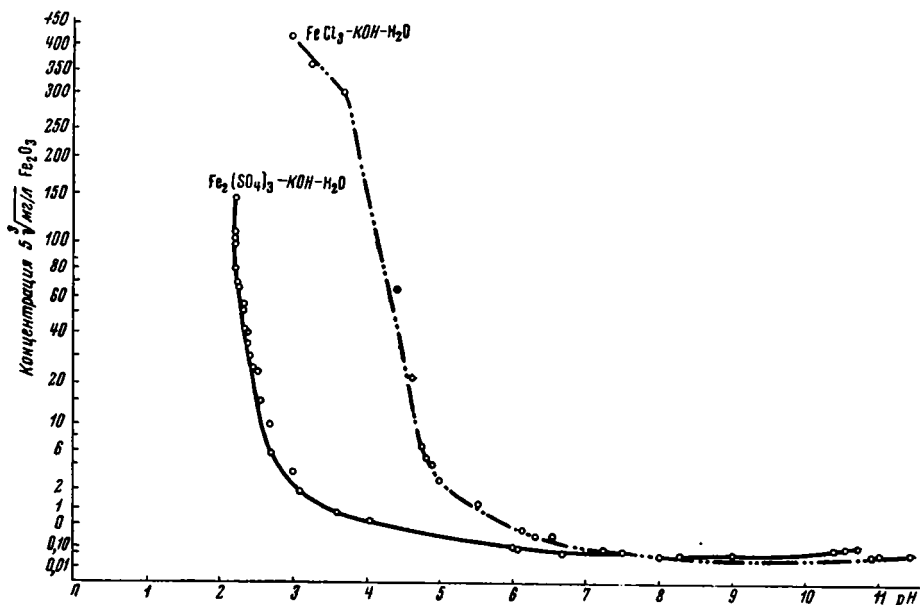
По данным А. В. Казакова, Е. И. Соколовой и А. З. Вайнштейн, осаждение гидроокиси железа в хлоридной системе начинается при рН=4,6—5,0, а в сульфатной — при рН=2,2, причем в обоих случаях может считаться законченным при рН=6,5—7,0 (фиг. 6)<sup>1</sup>.

Золь гидроокиси железа имеет положительный заряд в кислой среде, изоэлектрическая точка его лежит, по данным Маттсона (1938), при рН=7,4, а в более щелочных полях золь гидроокиси железа имеет отрицательный заряд.

По данным Мура и Мейнарда (Moore a. Maynard, 1929), морская вода и отдельные соли, входящие в состав морской воды (в концентрациях природной морской воды), способны быстро и полностью осадить не только

<sup>1</sup> Масштаб ординат на фиг. 6, 8, 18 вычислен по формуле  $5 \sqrt[3]{\text{мг/л}}$ , что вызвано необходимостью величины 0,01—100 поместить на весьма коротком расстоянии одну от другой.

гидрозоль окиси железа, но и гидрозоль окиси железа, стабилизированный органическим веществом; широко распространенные в природных водах и почве бактерии осаждают гидроокись железа из растворов его органических солей.



Фиг. 6. Осаждение железа в зависимости от pH среды

А. В. Казаковым и А. З. Вайнштейн в 1949 г. были поставлены опыты по осаждению гидроокиси железа в морской воде нормальной солености. Опыты показали, что осаждение начиналось при  $\text{pH}=3,0$ . Осаждение



Фиг. 7. Осаждение  $\text{Fe}^{2+}$  из раствора  $\text{FeSO}_4$  в зависимости от pH среды

железа в кислых полях (до  $\text{pH}=7,1$ ) может происходить в результате взаимной коагуляции золь гидроокиси железа и кремнекислоты. По данным В. Н. Симакова (1928), золи кремнекислоты оказывают коагулирующее влияние на гидроокись железа при соотношении  $\text{Fe}(\text{OH})_3 : \text{SiO}_2$  от 0,8

до 2,5. При рН больше, чем 7,1, золь кремнекислоты оказывает уже стабилизирующее влияние на гидроокись железа.

По данным И. Н. Антипова-Каратаева (1937), такое же влияние оказывают отрицательно заряженные гели гумусовых веществ при рН ниже 5,5. В интервале рН=5,5—7,5 они действуют как коагуляторы гидроокислов железа, при более щелочной реакции снова наблюдается пептизация железа гуматами натрия.

Для изучения осаждения гидроокиси железа в зависимости от рН среды нами были проведены следующие опыты: в раствор  $\text{FeSO}_4$ , содержащий 3,64 г/л  $\text{FeO}$ , добавлялось различное количество (от 4 до 50 мл)  $\text{NaOH}$  и определялось остаточное содержание  $\text{FeO}$  в растворе  $\text{FeSO}_4$ .

Полученные данные показывают, что наиболее заметное осаждение  $\text{Fe}^{2+}$  происходит при рН=5,45 (по Бриттону, при рН=5,5), а уже при рН=6,50 гидроокись железа оседает полностью (фиг. 7).

#### IV. СИСТЕМЫ РАВНОВЕСИЙ ОКИСНОГО ТИПА

В работах 1947 — 1948 гг. мы изучали осаждение гидроокиси железа в зависимости от рН среды в хлоридной и сульфатной системах; при этом было установлено, что осаждение гидроокиси железа в первом случае происходит при рН=4,6—5,0, а во втором — при рН=2,2.

Гидроокись железа, полученная первоначально в коллоидном состоянии, в течение года при низкой температуре может раскристаллизоваться и в хлоридных системах при рН=4,6—5,0 давать лепидокрокит, при рН=6,5—8,0 — гематит, а в сульфатных системах в интервалах рН от 2,2 до 10,0 — гетит.

Поставленные нами опыты по изучению осаждения железа в морской воде нормальной солености, когда присутствует не только  $\text{Cl}^-$ , но и  $\text{SO}_4^{2-}$ , показали, что осаждение гидроокиси железа начинается при рН=3,0. Очевидно, что в этом случае большую роль играет также коагулирующая способность солей.

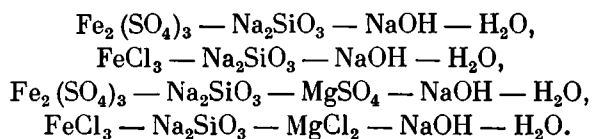
Наши последующие работы были направлены на изучение феррисиликатных систем равновесий. Как известно, кора выветривания в большом количестве содержит кремнезем, который входит в состав бурых железняков, а также рудных отложений. Вследствие этого было необходимо выяснить влияние кремнекислоты при различных значениях рН на осаждение железа из раствора и на характер образования твердой фазы. Так как среди рудных отложений встречаются магниевые феррисиликаты, то мы изучали системы, в которые наряду с железом и кремнекислотой был введен магний.

При анализе систем выяснилось, что на осаждение химических компонентов из растворов и на характер донных фаз влияют такие факторы, как концентрация растворов, молекулярные отношения компонентов, время, физико-химические параметры рН и  $E_h$  и, наконец, присутствие анионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Синтетические продукты, полученные в кислых и щелочных полях и в различных интервалах окислительно-восстановительного потенциала, исследовались различными методами с целью выяснения их минералогической и химической природы.

Как упоминалось выше, до сих пор не уделялось достаточного внимания изучению феррисиликатных систем равновесия и анализу синтетических продуктов, полученных при данном равновесном состоянии системы. Поэтому результаты, которые были получены при исследовании донных фаз наших систем, являются первым шагом в этой области.

Для решения поставленных задач мы изучали следующие системы равновесий окисного типа (расположены в порядке их усложнения):



Для работы использовались истинные растворы с концентрациями  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от 70 до 136 мг/л,  $\text{SiO}_2$  — от 50 до 100 мг/л и  $\text{MgO}$  — 17—34 мг/л. Всего по окисным системам было поставлено 40 опытов. Разберем отдельно каждую систему.

## А. ФЕРРИСИЛИКАТНЫЕ СУЛЬФАТНЫЕ СИСТЕМЫ

### 1. Система $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$

Для изучения этой системы нами были поставлены две серии опытов, различающихся молекулярными отношениями  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$  и концентрациями исходных компонентов (табл. 4—6). При этом были использованы растворы сернокислого окисного железа с содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 300 мг/л, кремнекислого натрия с содержанием  $\text{SiO}_2$  — 300 мг/л и 0,1 н. раствор едкого натрия.

Первая серия опытов была поставлена в интервалах pH от 2,74 до 7,0, при молекулярных отношениях  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ , с исходными концентрациями  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 136 мг/л,  $\text{SiO}_2$  — 51 мг/л и Na — от 39 до 95 мг/л. Вторая серия опытов проводилась в интервалах pH от 2,13 до 7,6 при молекулярных отношениях  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 2$ , с исходными концентрациями  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 68 мг/л,  $\text{SiO}_2$  — 51 мг/л и Na — от 39 до 57 мг/л.

Таким образом, данная система была поставлена со слабыми концентрациями железа и кремнекислоты. Общий объем раствора во всех опытах сохранялся один и тот же — 2346 мл.

Все опыты ставились при 20° С. Системы достигли состояния равновесия через 200 суток.

#### 1. Анализ жидкой фазы

##### а) Морфологическая характеристика системы

В кислых полях (pH менее 3,5) твердая фаза представляла собой осадки охристо-желтого цвета, жидкая фаза — желтоватый раствор, постепенно светлеющий по мере выпадения железа и кремнекислоты. С подщелачиванием среды осадки приобретали более темный, желто-бурый цвет и быстро выпадали из раствора, вследствие чего последний становился бесцветным и прозрачным. При pH=6,8—7,0 жидкая фаза приобретала характер мутного коллоидального раствора, из которого медленно выпадал желтовато-бурый осадок.

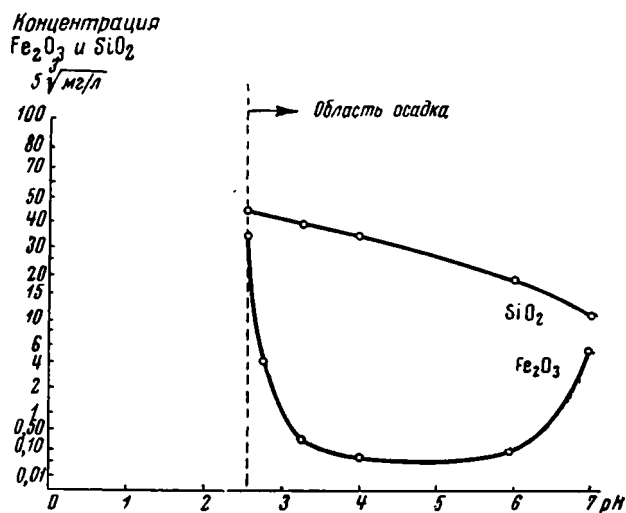
##### б) Характер осаждения химических компонентов

<sup>1</sup> Независимо от молекулярных отношений  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$  во всех поставленных опытах можно было наблюдать осаждение железа и кремнекислоты. Степень осаждения зависела от величины pH. Осаждения натрия не наблюдалось, он всюду сохранялся в растворе в первоначальной концентрации.

Осаждение железа в обеих сериях начинается в кислых полях при pH=2,13 и достигает максимума при pH=7,0. В слабо щелочных полях (при

pH=7,6) наблюдается увеличение остаточной концентрации железа в растворе и замедленное его выпадение, в связи с чем отстой приобретает характер мутного коллоидного раствора. При pH=7,0, когда коллоидные частицы гидроксида железа меняют свой заряд на отрицательный, происходит, очевидно, стабилизация их в растворе благодаря защитному действию кремнекислоты, частицы которой также заряжены отрицательно.

Кремнекислота в нашей системе в интервалах pH от 6 до 7 в присутствии железа осаждалась на 76% в опытах первой серии и на 70% — в опытах второй серии. Значительное осаждение кремнекислоты мы объясняем взаимной коагуляцией золь<sub>к</sub> кремнекислоты и гидроксида железа, так как



Фиг. 8. Осаждение Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> в зависимости от pH среды в системе Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> — Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> — NaOH — H<sub>2</sub>O

при той же концентрации SiO<sub>2</sub> в растворе ее осаждение в отсутствие железа в данных интервалах pH было мало заметным (фиг. 8).

Поглощения аниона SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> осадками данной системы не происходило: качественные пробы на присутствие SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в осадках дали отрицательные результаты.

Следует заметить, что наибольшая скорость выпадения химических компонентов наблюдается в течение первых 20—30 дней, а затем осаждение замедляется.

### в) Физико-химические показатели системы

Многочисленные измерения величин pH и Eh в течение года показали некоторые колебания величин pH (в среднем на 0,30) как в сторону кислот, так и щелочной среды. В обеих сериях наблюдается изменение величины Eh в сторону ее уменьшения (восстановления) с уменьшением содержания окисного железа в растворе. Содержанию последнего (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в количестве 45 мг/л соответствует величина Eh, равная 770—800 мв, а содержанию 0,150—0,200 мг/л Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — равная 500—600 мв.

## 2. Анализ твердой фазы

Синтетические продукты рассматриваемой системы представляли собой порошковидные вещества желтого и желто-бурого цвета в кислых полях при интервалах pH от 2,0 до 4,50, и коричневатобурых тонов в

слабо кислых, нейтральных и слабо щелочных полях. Изменение цвета связано, как увидим ниже, с переходом в другую минералогическую фазу.

Различные молекулярные отношения  $Fe_2O_3 : SiO_2$  в исходных растворах на свойства осадков влияния не оказали, и осадки, полученные при одинаковых величинах рН в первой и второй сериях, аналогичны (табл.4 и 5).

Таблица 4

Химический состав и физико-химические показатели жидкой фазы системы  $Fe_2(SO_4)_3 - Na_2SiO_3 - NaOH - H_2O$  при 20°C (серия первая) \*

№ опыта	NaOH, мл	H <sub>2</sub> O, мл	Число суток **	Концентрация, мг/л			рН	Еh	Характеристика системы
				Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na			
1	—	880	0 200	136	51	39	2,85	859	Раствор светложелтого цвета, мутный. Осадок нет. Через 10 суток появляется охристо-желтый осадок; раствор становится бесцветным и прозрачным
				4,2	45	39	2,74	725	
2	40	840	0 200	136	51	77	3,56	818	Раствор светложелтый, почти прозрачный. Через сутки становится бесцветным. Осадок желто-бурого цвета
				0,320	41	77	3,22	720	
3	50	830	0 200	136	51	86	4,80	707	Раствор бесцветный, прозрачный. Осадок желто-бурого цвета
				0,100	36	86	4,00	622	
4	55	825	0 200	136	51	91	6,20	619	Раствор бесцветный, прозрачный. Осадок желто-бурого цвета
				0,150	18	91	6,00	500	
5	60	820	0 200	136	51	95	6,80	562	Раствор коллоидный желтого цвета, мутный. Осадок желтовато-бурый
				6,00	16	95	7,00	520	

\* Во всех опытах исходное соотношение  $Fe_2O_3 : SiO_2 = 1 : 1$ ,  $Fe_2(SO_4)_3 = 1066$  мл,  $Na_2SiO_3 = 400$  мм.

\*\* 0 — данные в день постановки опыта; 200 — данные равновесного состояния системы.

Данные микроскопического анализа позволяют вывести определенную закономерность и выделить для обеих серий опытов два минералогических типа синтетических осадков. Осадки (1,2,3,6,7 и 8), образованные в кислых полях, при интервалах рН от 2,0 до 4,60 обладают хорошей раскристаллизованностью и высоким показателем преломления — от 1,874 до 1,883. Эти осадки состоят из анизотропных неправильных остроугольных и округлых зерен желто-бурого цвета размером от 0,007 до 0,05 мм. Зерна обладают шагреневою поверхностью и поляризуют при скрещенных николях в золотисто-желтых, желтоватых и красно-бурых тонах. По мере подщелачивания среды количество раскристаллизованного материала несколько уменьшается, появляется аморфная гидратная масса желто-бурого цвета, и показатель преломления снижается до 1,858 (опыт 8).

А. А. Винчелл (1933) указывает, что чистый, искусственно приготовленный гетит без примеси воды имеет показатель преломления  $n_m = 2,37$ , но если минерал загрязнен (например, примесью кремнекислоты или воды), то его показатель преломления снижается до 2,00 и даже до 1,87. Порошковые разности гетита отличаются желтым цветом.

Согласно сказанному, наши осадки, полученные в кислых полях рН, и по цвету и по показателю преломления вполне соответствуют гетиту или гидрогетиту (табл. 4, 5 и 6).

Таблица 5

Химический состав и физико-химические показатели жидкой фазы системы  $Fe_2(SO_4)_3 - Na_2SiO_3 - NaOH - H_2O$  при 20°C (серия вторая)\*

№ опыта	NaOH, мл	H <sub>2</sub> O, мл	Число суток**	Концентрация, мг/л			рН	Еh	Характеристика системы
				Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na			
6	—	1413	0	68	51	39	2,0	803	Раствор прозрачный, бесцветный. Осадок нет. Через 40 суток появляется светложелтый налет на стенках
			200	45	40	39	2,13	770	
7	—	1413	0	68	51	39	3,73	817	Раствор бесцветный, прозрачный, осадок желто-бурый
			200	0,20	39	39	3,90	665	
8	5,0	1408	0	68	51	43	4,20	776	Раствор бесцветный, прозрачный. Осадок желто-бурый
			200	0,170	30	43	4,10	610	
9	7,2	1406	0	68	51	45	5,12	715	Раствор бесцветный, прозрачный. Осадок желто-бурый
			200	0,150	18	45	5,54	600	
10***	10,0	1403	0	68	51	46	6,14	652	Раствор бесцветный, прозрачный, с желто-бурым осадком. Через 100 дней раствор сильно помутнел и приобрел коллоидный характер
			200	0,50	16	46	6,84	450	
11	14,5	1399	0	68	51	52	6,6	578	Раствор желтый, коллоидный. Небольшой желтый осадок
			200	30	27	52	7,0	425	
12	18	1393	0	65	51	57	7,6	330	Раствор желтый, слабо коллоидный. Небольшой желтый осадок
			200	Не опр.	33	57	7,6	350	

\* Во всех опытах исходное соотношение  $Fe_2O_3 : SiO_2 = 1 : 2$ ,  $Fe_2(SO_4)_3 - 533$  мл,  $Na_2SiO_3 - 400$  мл.

\*\* 0 — данные в день постановки опыта; 200 — данные равновесного состояния системы.

\*\*\* Опыт 10 был поставлен дополнительно. Анализы твердой фазы в нем не производились.

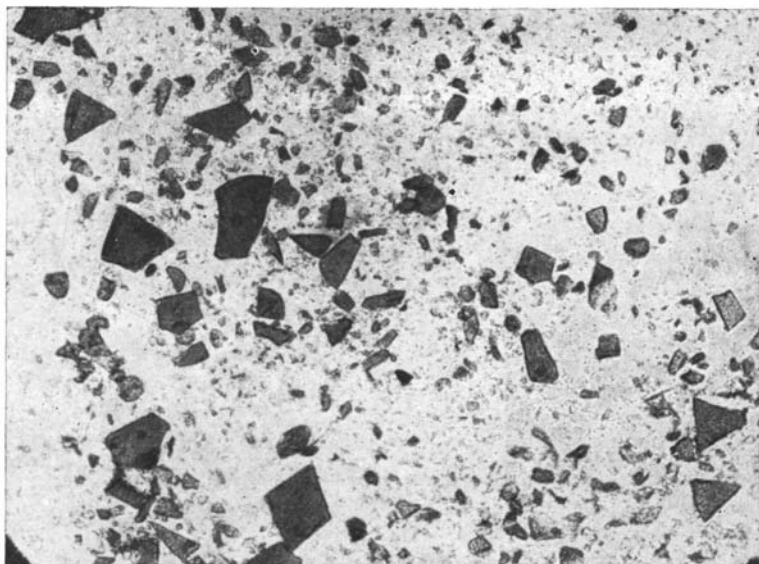
Осадки 4, 5, 11 и 12, полученные в слабо кислой и нейтральной среде, менее окристаллизованы и обладают более низким показателем преломле-



Химический состав, цвет и показатель преломления осадков системы  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ 

№ серии	№ опыта	Цвет осадка	Показатель преломления, $n_D$	Химический состав, % на абсолютно сухую навеску						Молекулярные отношения $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O}$	
				гигроскопическая вода	кристаллизационная вода	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	сумма	аморфная $\text{SiO}_2$		свободная $\text{Fe}_2\text{O}_3$
I	1	Желтый . . . . .	1,874	5,52	18,50	3,00	79,15	100,65	—	Не опр.	1,00 : 0,10 : 2,10
	2	» . . . . .	1,874	5,35	17,87	4,85	78,20	100,92	—	» »	1,00 : 0,17 : 2,03
	3	Желтый с бурым оттенком . .	Не опр.	10,55	17,24	5,37	78,14	100,75	—	» »	1,00 : 0,19 : 1,96
	4	Коричнево-бурый . . . . .	1,750	14,23	13,24	16,18	70,21	99,63	2,60	35,00	1,00 : 1,02 : 3,34*
	5	Желто-коричневый . . . . .	1,750	14,05	12,60	22,00	67,00	101,60	13,2	39,00	1,00 : 0,70 : 4,00*
II	6	Желто-коричневый . . . . .	1,883	Не определялось			—	—	—	—	—
	7	Темнокоричневый . . . . .	1,883	10,50	18,50	10,88	70,30	99,68	—	—	1,00 : 0,41 : 2,32
	8	Желто-коричневый . . . . .	1,858	11,20	18,50	16,00	64,90	99,40	0,80	Не опр.	1,00 : 1,13 : 5,68*
	9	Желто-бурый . . . . .	1,848	11,36	11,50	31,73	56,36	99,59	11,52	29,50	1,00 : 1,93 : 3,67*
	11	» . . . . .	1,677	Не определялось			—	—	—	27,96	—
	12	» . . . . .	1,646	16,67	8,60	24,14	67,16	99,90	12,00	32,20	1,00 : 0,92 : 2,18*

\* За вычетом аморфной  $\text{SiO}_2$  и свободной  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



Фиг. 9. Микроскопический снимок осадка 5. Увел. 90. При одном николе. Система  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$

ния  $Nm=1,750$ ,  $1,646$  (осадок 12) и  $Nm=1,677$  (осадок 11); это уже не позволяет отнести их к гетиту, а заставляет сделать предположение об образовании в процессе опытов феррисиликатов (фиг. 9).

По химическому составу полученные синтетические продукты различны. Осадки, полученные в кислых полях при  $pH=2,5-4,0$ , характеризуются большим содержанием железа (около 80%), очень незначительным содержанием кремнекислоты (3,0—4,7%) и большим содержанием кристаллизационной воды (17%) (табл. 6). Такой состав близок к составу гетита или гидрогетита.

По литературным данным, химический состав гетита предусматривает содержание  $Fe_2O_3-89,9\%$  и  $H_2O-10,1\%$ . В гидрогетитах содержание воды бывает выше, чем это полагается по формуле гетита, и достигает 18—25%.

Как отмечают Н. С. Курнаков и Е. Я. Роде (1926), рентгенометрически установлено, что в действительности существует одно соединение с соотношением  $Fe_2O_3 : H_2O=1 : 1$ , обладающее определенной кристаллической решеткой. Разности же гидроокислов железа, богатые водой, являются гидрогелями, которые в зависимости от степени гидратации и кристаллизации содержат в различном количестве адсорбированную воду.

Все гидроокислы железа, содержащие воду, носят название лимонитов  $Fe_2O_3 \cdot aq$ . Разности лимонита, относительно бедные водой, иногда называются гидрогетитами.

Таким образом, не только по микроскопическому анализу, но и по химическому составу синтетические продукты, полученные в кислых полях, можно охарактеризовать как гидрогетитовые. Присутствие незначительного количества кремнекислоты, которая, как показали данные анализов содовых вытяжек, связана с железом, а также несколько повышенное содержание кристаллизационной воды дают основание предполагать, что в этих осадках наряду с гетитом образуется еще и какое-то количество феррисиликата или силикагеля.

Иная картина наблюдается в слабо кислых и нейтральных полях. В интервалах  $pH$  от 6,0 до 7,0 данные химических анализов показывают уменьшение в осадках кристаллизационной воды до 11—13%, снижение количества железа — до 70—55% и возрастание содержания кремнекислоты — до 31%. Указанный химический состав и четкие стехиометрические соотношения химических компонентов в осадках, полученных при  $pH=6,0-7,0$ , заставляют предположить образование в этих полях уже не гидрогетита, а продуктов, близких к феррисиликатам.

Валовое содержание кремнекислоты в осадке 4 составляет 16,18%, количество аморфной кремнекислоты в этом же осадке — 2,6%. Следовательно, количество кремнекислоты, связанной с железом, составляет 13,58%. В осадке 5, образованном в более щелочной среде (при  $pH=6,8$ ), содержание аморфной кремнекислоты возрастает до 13%. Данные вытяжек, по Тамму, для опытов 4, 5, 8, 9 и 12 показали, что около 50% общего количества железа связано с кремнекислотой (табл. 6).

Следовательно, в интервалах  $pH$  от 4,2 до 7,6 (опытах 4, 5, 8, 9 и 12) кремнекислота связывается с железом в виде феррисиликата типа  $Fe_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ . При этом количество воды в осадках колеблется от 2 (опыт 12) до 6 (опыт 8) молекулярных эквивалентов, осадок же 9 имеет формулу  $Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$ .

Результаты рентгеновского анализа (табл. 7) согласуются с данными по химическому и минералогическому составу осадков: в кислых средах дебаеграммы показывают до 10 несколько размытых, но вполне доступных для измерения линий, характерных для гетита. По мере подщелачивания среды количество линий гетита уменьшается; при  $pH=6-7$  они исчезают совсем, но вместо них появляются две новые слабые линии

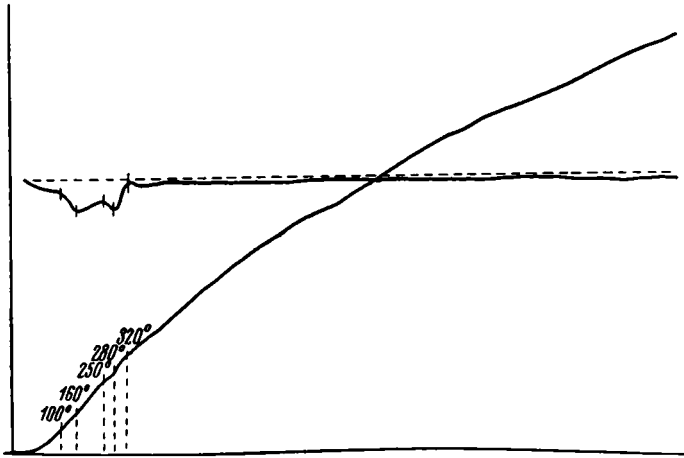
Дебаграммы осадков системы  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ 

Эталон гетита*						Опыт 1		Опыт 2		Опыт 3		Опыт 8	
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
Слабая . . . . .	5,16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	Оч. слабая	4,74	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Оч. слабая . . . . .	4,58	—	—	—	—	—	—	—	—	Слабая	4,51	Оч. слабо размытая	4,53
—	—	Слабая	4,39	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сильная . . . . .	4,15	Сильная	4,02	Сильная	4,20	—	—	Средняя	4,02	Сильная	4,08	Средняя	4,19
Оч. слабая . . . . .	3,73	—	—	—	—	—	3,61	—	—	Слабая	3,67	Слабая	3,68
Средняя . . . . .	3,40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Оч. слабая . . . . .	2,96	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сильная . . . . .	2,68	Сильная	2,63	Сильная	2,68	Слабая	2,74	Средняя	2,63	Оч. слабая	2,65	Оч. слабая	2,73
Оч. сильная . . . . .	2,44	»	2,43	Средняя	2,43	Средне раз- мытая	2,43	Сильно размытая	2,38	Слабо размытая	2,41	—	—
Оч. слабая . . . . .	2,35	—	—	—	—	—	—	—	—	То же	2,35	—	—
Слабая . . . . .	2,19	Средняя	2,11	Средняя	2,17	Слабая	2,23	Средне размытая	2,16	» »	—	Оч. слабо размытая	2,23
» . . . . .	1,92	—	—	Оч. слабая	1,91	Оч. слабая	1,90	Слабая	1,87	—	—	—	—
Оч. слабая . . . . .	1,805	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сильная . . . . .	1,72	Средняя	1,77	Средняя	1,71	Средняя	1,72	—	—	—	—	—	—
Средняя . . . . .	1,66	Сильная	1,69	Оч. слабая	1,68	—	—	Сильная	1,68	—	—	—	—
Сильная . . . . .	1,56	»	1,54	Слабая	1,56	Оч. слабая	1,58	Слабая	1,54	—	—	—	—
» . . . . .	1,46	»	1,49	»	—	» »	1,48	—	—	—	—	—	—
Оч. слабая . . . . .	1,41	—	—	—	—	» »	1,38	»	1,435	—	—	—	—
Средняя . . . . .	1,32	Сильная	1,34	Оч. слабая	1,31	—	—	Оч. слабая	1,32	—	—	—	—

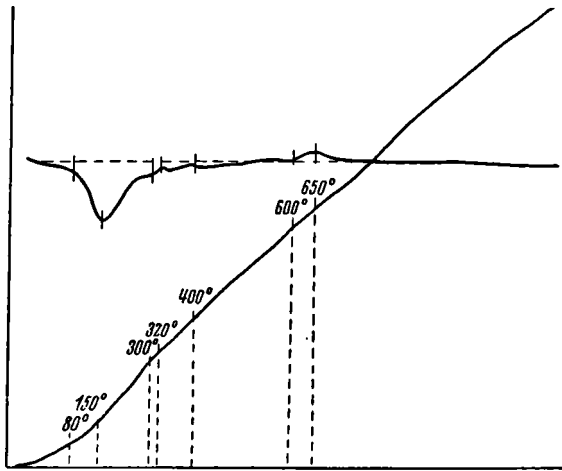
\* Дебаграммы эталонов гетита взяты из работы И. Д. Седлецкого (1941). Условия съемки: излучение  $\text{Fe K}\alpha$ , сила тока 10 ма, напряжение 35 кв, экспозиция 20 часов, диаметр камеры 66 мм.

со значениями  $d = 9,09$  и  $4,09$ , расшифровать которые не удалось.

Следовательно, данные рентгеновского анализа подтверждают образование гетита в кислых полях и скрытокристаллических (рентгеноаморфных) продуктов — в полях щелочных.



Фиг. 10. Кривая нагревания осадка 1



Фиг. 11. Кривая нагревания осадка 9

Кривая нагревания осадка 1, образованного при  $pH = 2,74$ , подтверждает его гидрогетитовую природу: основная масса воды выделилась до  $320^\circ$ , после чего выделения воды не происходило. Кривая нагревания осадка 9, образованного в более щелочной среде ( $pH = 5,54$ ), отличается от кривой нагревания гетита: хотя выделение воды и происходит до  $320^\circ$ , но при  $650^\circ C$  обнаруживается экзотермический эффект (фиг. 10 и 11).

## 2. Система $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{MgSO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$

Для исследования данной системы было поставлено шесть опытов в интервалах pH от 3 до 10 и в интервалах Eh от 280 до 760 мв. Концентрации компонентов:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ —68 мг/л,  $\text{SiO}_2$ —51 мг/л и  $\text{MgO}$  — 17 мг/л. Системы достигли состояния равновесия через 200—300 суток (табл. 8—11).

Внешняя характеристика системы и характер осаждения химических компонентов те же, что и в ранее исследованной системе. Максимальное осаждение железа приурочено к интервалу pH от 3,0 до 6,50; около 7,0 наблюдается увеличение содержания железа в растворе, что так же, как и в предыдущей системе, может быть объяснено защитным действием золь кремнекислоты на золь гидрата окиси железа, который, достигнув своей изоэлектрической точки, при  $\text{pH}=7,0$  меняет положительный заряд на отрицательный.

Степень осаждения кремнекислоты увеличивается по мере подщелачивания среды.

Незначительное уменьшение содержания магния в жидкой фазе наблюдается уже при  $\text{pH}=4,85$ . Это объясняется, повидимому, поглощением катиона магния коллоидными частицами осадка, ибо pH осаждения гидроокиси магния (10,5) и его силиката (9,50) еще не достигнут. При  $\text{pH}=8,90$  происходит более значительное осаждение магния. Первоначальная концентрация раствора сернокислого магния в опытах была 17 мг/л  $\text{MgO}$ , через 200 суток — только 3 мг/л  $\text{MgO}$ .

Таблица 8

Изменение жидкой фазы системы  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{MgSO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  с течением времени

№ опыта	Число суток	Концентрация, мг/л				pH	Eh
		$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{MgO}$	Na		
1	0	68	51	17	45	3,12	760
	40	1,62	50	17	45	3,20	722
	90	1,33	50	17	45	3,30	695
	200	0,80	48	17	45	3,40	693
	220	0,80	48	17	45	3,40	693
	240	0,80	48	17	45	3,40	693
2	0	68	51	17	48	5,0	530
	40	0,150	49	15	48	5,12	530
	90	0,160	45	14	48	5,0	530
	200	0,180	43	14	48	5,0	550
	240	0,180	43	13	48	4,85	550
	300	0,180	43	13	48	4,85	550
3	0	68	51	17	51	6,0	375
	40	0,20	36	12	51	6,10	440
	90	0,20	35	12	51	6,0	440
	200	0,17	25	11	51	6,0	450
	240	0,17	24	11	51	6,0	450
	300	0,17	24	11	51	6,0	450
4	0	68	51	17	55	7,0	440
	40	1,50	30	13,5	55	7,1	400
	90	0,90	31	12,7	55	7,0	401
	200	1,00	21	13,1	55	7,0	360
	240	1,00	19	13,0	55	6,8	355
	300	1,00	19	13,0	55	6,8	355

Процесс изменения жидкой фазы в системе вплоть до достижения ею состояния равновесия можно проследить по данным табл. 8. Для сульфатной системы без магния получены аналогичные результаты, которые мы здесь не приводим.

### Анализ твердой фазы

Осадки в сухом состоянии представляли собой порошкообразные вещества. Цвет их менялся в зависимости от pH среды, из которой они выпадали, от желто-бурого (при pH=3,0) до красно-буро-коричневого (при pH=10).

Как в системе без магния, так и в сернокислой системе с магнием синтетические осадки, полученные в кислой и щелочной средах, по своей химической и минералогической природе отличны между собой, что можно видеть из табл. 9 и 10. Осадки, образованные в кислой среде (до pH=4,60), характеризуются незначительным содержанием SiO<sub>2</sub> (3—7%), большим содержанием окиси железа (75%) и отсутствием аморфной

Таблица 9

Химический состав и физико-химические показатели жидкой фазы системы Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> — Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> — MgSO<sub>4</sub> — NaOH — H<sub>2</sub>O при 20°С \*

№ опыта	NaOH, мг	H <sub>2</sub> O, мл	Число су-ток **	Концентрация, мг/л				pH	Еh	Характеристика системы
				Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Na			
1	7	1271	0	68	51	17	45	3,12	760	Раствор бесцветный, прозрачный. Осадок желто-бурый
			240	0,800	48	17	45	3,40	693	
2	10	1268	0	68	51	17	48	5,00	530	} То же
3	12	1256	300	0,180	43	13	48	4,85	550	
4	16,5	1251	0	68	51	17	51	6,00	375	} » »
			300	0,170	24	11	51	6,00	450	
5***	60	1218	0	68	51	17	55	7,00	440	Раствор бледно-желтый, слабо опалесцирует. Осадок коричнево-бурый
			300	1,00	19	13	55	6,80	355	
			0	68	51	17	96	8,30	350	
			200	—	—	9	—	7,40	360	
6	65	1213	0	68	51	17	101	10,00	280	Осадки красно-буро-коричневого цвета
			200	—	16	3	—	8,90	330	

\* Во всех опытах исходное соотношение Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:MgO:SiO<sub>2</sub> = 1:1:2.

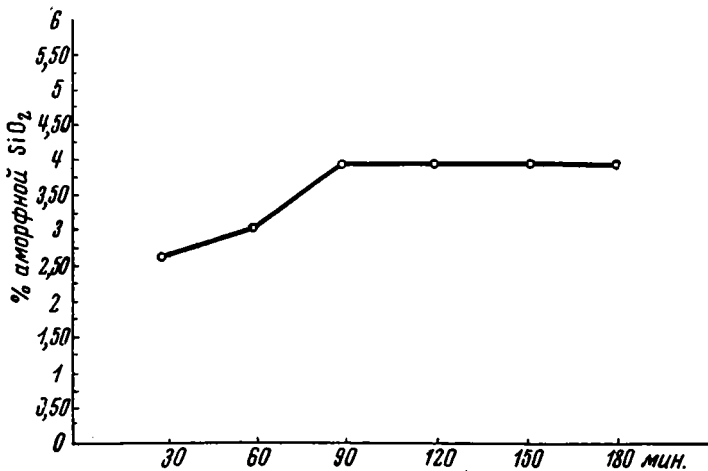
\*\* 0 — данные в день постановки опыта; от 200 до 300 — данные равновесного состояния системы.

\*\*\* Опыты 5 и 6 были поставлены с целью выяснения осаждения магния в данной системе в щелочных полях без дополнительного изучения твердой фазы.

№ опыта	Цвет осадка	Показатель преломления, $n_D$	Химический состав, % на			
			гигроскопическая вода	кристаллизационная вода	$SiO_2$	
1	Желтый . . . . .	1,905	5,45	21,00	3,40	
2	» . . . . .	1,805	15,25	20,11	7,64	
3	Желтый с бурым оттенком	1,725	8,26	16,21	21,00	
4	То же . . . . .	1,725	10,25	18,24	25,36	
5	Желто-бурый . . . . .	1,725	22,18	10,48	20,10	
6	» . . . . .	1,666	18,62	13,87	29,04	
7	Желтый . . . . .	1,948	5,20	20,70	3,66	
8	Желто-бурый . . . . .	1,720	10,81	16,96	25,17	

\* За вычетом аморфной  $SiO_2$  и свободной  $Fe_2O_3$ .

кремнекислоты. С подщелачиванием среды в осадках увеличивается количество кремнекислоты (до 29%), уменьшается содержание  $Fe_2O_3$  (до 44—56%), появляются магний и аморфная кремнекислота.



Фиг. 12. Извлечение аморфной  $SiO_2$  из осадка 4 при последовательных получасовых обработках 5%-ным раствором соды в системе  $Fe_2(SO_4)_3 - Na_2SiO_3 - MgSO_4 - NaOH - H_2O$

Аморфная кремнекислота в опыте 4 ( $pH=6,80$ ) была определена методом последовательных получасовых обработок осадка 5%-ным раствором соды при нагревании на водяной бане. После трех таких обработок, т. е. через 1,5 часа, в раствор перешло 4%  $SiO_2$ , дальнейшие содовые вытяжки кремнекислоты уже не извлекали (фиг. 12). Это заставляет предположить, что кремнекислота, сохраняющаяся в составе осадков после содовых вытяжек, находится в связанной форме. Содержание связанной  $SiO_2$  составляет в осадке 3—12%, а в осадке 4—21,36%, связанной же  $Fe_2O_3$  почти во всех опытах около 50%. Следовательно, по данным химических анализов, осадок, полученный в кислой среде, можно охарактере-



осадков системы  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{MgSO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ 

абсолютно сухую навеску					Молекулярные отноше- ния $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{MgO} : \text{H}_2\text{O}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	сумма	аморфная $\text{SiO}_2$	свободная $\text{Fe}_2\text{O}_3$	
75,25	—	99,65	—	Не опр.	1,00 : 0,12 : 0,0 : 2,48
68,76	3,46	99,78	—	» »	1,00 : 0,29 : 0,14 : 2,36
58,40	4,52	100,13	8,97	27,40	1,00 : 1,03 : 0,59 : 4,66*
53,09	3,40	100,09	4,00	26,02	1,00 : 2,10 : 0,50 : 6,00*
64,65	4,68	99,81	Не опр.	Не опр.	—
44,78	12,51	100,20	12,00	22,38	1,00 : 2,02 : 2,23 : 5,50*
75,12	—	99,47	—	—	—
56,24	2,0	100,37	—	—	—

ризовать как гидрогетит с незначительной примесью феррисиликата или силикагеля, а осадки, полученные в слабо кислых и слабо щелочных полях, как магниевые феррисиликаты, в которых молекулярные соотношения окислов, рассчитанные по данным химических анализов, могут быть представлены следующим образом: для осадка 3— $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{MgO} \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$ , для осадка 4— $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{MgO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и для осадка 6— $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{MgO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

По данным микроскопического и рентгеновского анализов, осадки, образованные в кислых, нейтральных и щелочных полях, также резко различаются между собой.

Осадок 1, полученный при  $\text{pH} = 3,40$ , полностью раскристаллизован и представляет собой желтые зерна неправильной, большей частью округлой формы, размером от 0,02 до 0,05 мм. Все зерна имеют высокий показатель преломления (1,905) и при скрещенных николях прекрасно поляризуют в оранжево-желтых тонах (фиг. 13—14). Рентгеновский анализ такого осадка показал хорошо выраженные, типичные линии гетита.

Осадок 2, образованный при  $\text{pH} = 4,85$ , раскристаллизован лишь частично, частично же имеет аморфную структуру. Основная масса желто-бурых зерен имеет скрытокристаллический характер, слабо анизотропна и обладает показателем преломления, равным 1,805; менее окристаллизованные зерна имеют показатель преломления, равный 1,770. Размер зерен от 0,007 до 0,03 мм.

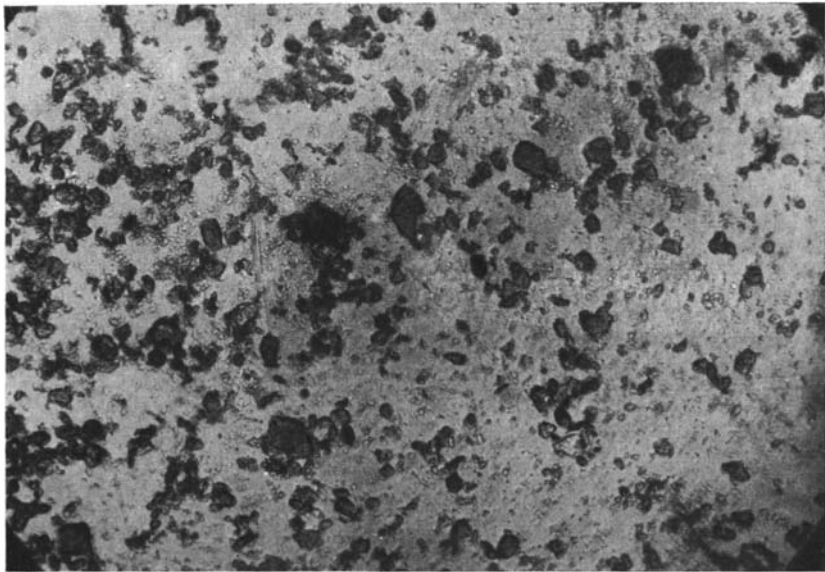
По данным рентгеновского анализа (табл. 11), для этого осадка отмечается начальная стадия кристаллизации, но собственно кристаллического вещества еще нет. И, наконец, осадки 3, 4, 5 и 6, полученные в более щелочной среде при  $\text{pH} = 6,0 - 8,9$ , представляют собой гидратную изотропную желто-бурую массу либо с редкими округлыми зернами (осадки 3 и 6), либо без оформленных зерен (осадки 4 и 5) с показателями преломления 1,725 (осадки 3, 4 и 5) и 1,666 (осадок 6).

С целью проверки полученных результатов были поставлены два дополнительных опыта при  $\text{pH} = 3,2$  (опыт 7) и при  $\text{pH} = 7$  (опыт 8). Системы достигли равновесия через 300 суток. Анализ твердой фазы показал почти полную аналогию полученных данных с результатами ранее поставленных опытов при тех же значениях  $\text{pH}$ . Некоторая разница наблюдалась в количестве адсорбированного магния.

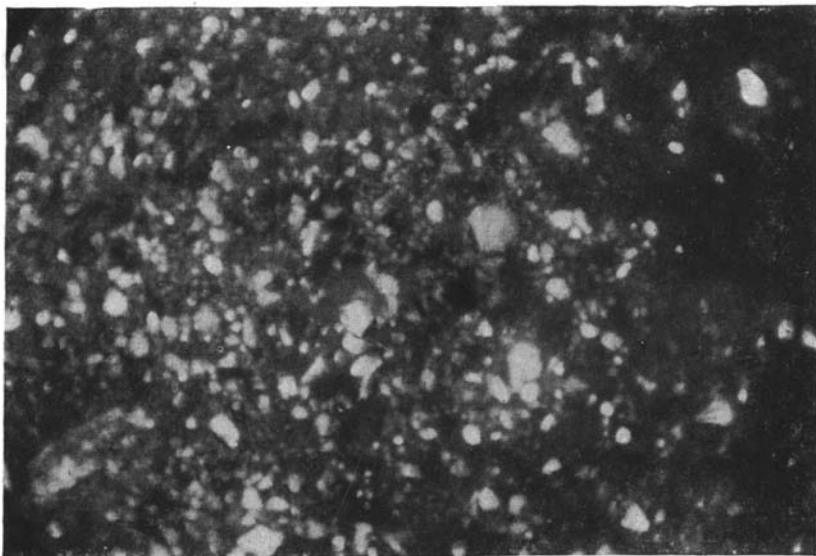
Дебаеграммы осадков системы  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{MgSO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ 

Эталон гетита *						Опыт 1		Опыт 2	
Г	d	Г	d	Г	d	Г	d	Г	d
—	—	Слабая	4,39	—	—	—	—	Средне размытая	4,39
Сильная	4,15	Сильная	4,02	Сильная	4,20	Средне размытая	4,08	—	—
Средняя	3,40	—	—	—	—	Оч. слабая	3,23	—	—
Сильная	2,68	Сильная	2,63	Сильная	2,68	Средняя	2,62	Слабо размытая	2,77
Оч. сильная	2,44	»	2,43	Средняя	2,43	Средне широкая	2,37	Средне широкая	2,50
Средняя	2,19	Средняя	2,11	»	2,17	Слабо размытая широкая	2,12	Слабо размытая	2,29
Слабая	1,92	—	—	Оч. слабая	1,91	Оч. слабая	1,85	Оч. слабая	1,968
Средняя	1,66	Сильная	1,69	»	1,68	Средне размытая	1,67	Слабо размытая	1,759
Сильная	1,56	»	1,54	Слабая	1,56	Слабая	1,53	Слабая	1,601
»	1,46	»	1,49	»	1,48	»	1,48	»	1,542 1,48
Оч. слабая	1,41	—	—	—	—	Оч. слабая	1,42	—	—

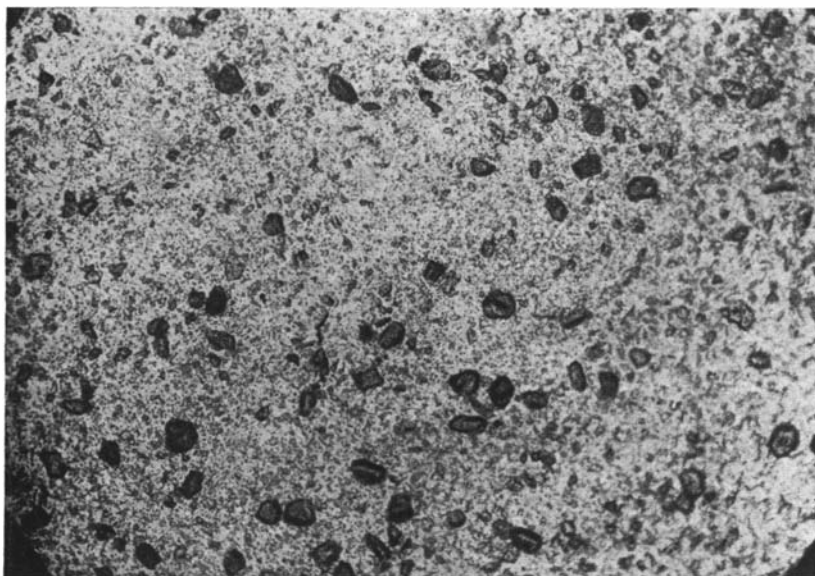
\* Дебаеграммы эталонов гетита взяты из работы И. Д. Седлецкого (1941). Условия съемки: излучение Fe K $\alpha$ , сила тока 10 ма, напряжение 35 кв, экспозиция 20 часов, диаметр камеры 66 мм.



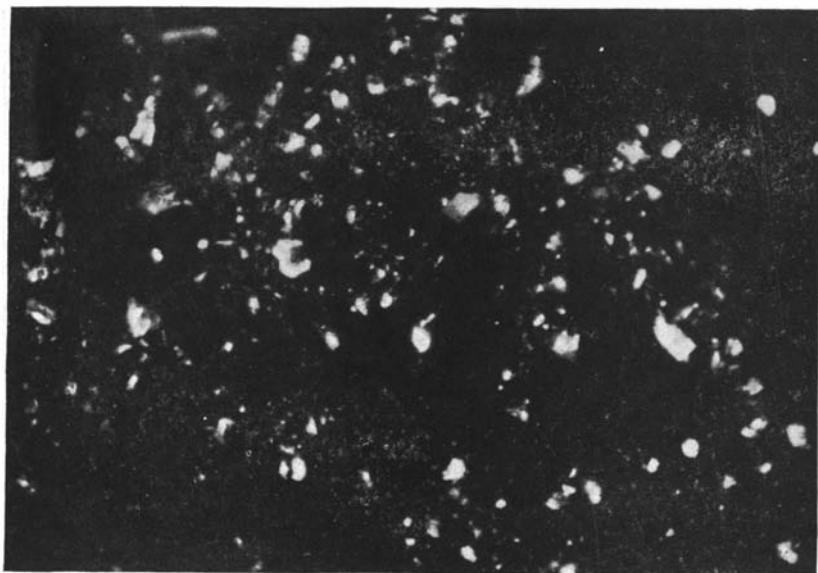
Фиг. 13. Микроскопический снимок осадка 1, полученного при  $\text{pH}=3,40$ . Увел. 150. При одном николе. Система  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{MgSO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$



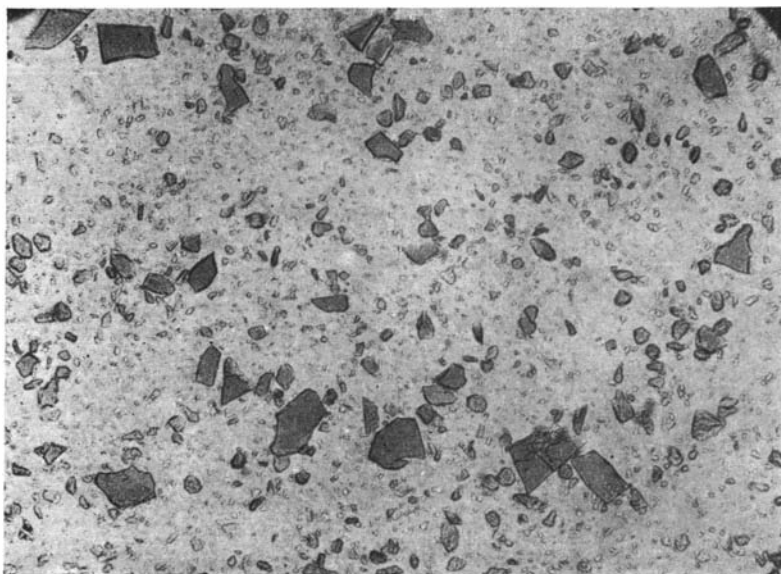
Фиг. 14. Тот же осадок, что и на фиг. 13, при скрещенных николях



Фиг. 15. Микроскопический снимок осадка 7, полученного при  $\text{pH} = 3,20$ . Увел. 150. При одном николе. Система  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{MgSO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$



Фиг. 16. Тот же осадок, что и на фиг. 15, при скрещенных николях



Фиг. 17. Микроскопический снимок осадка 8, полученного при  $\text{pH} = 7,0$ .  
Увел. 150. При одном николе. Система  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{MgSO}_4 -$   
 $-\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$

Осадок 7, полностью раскристаллизованный, состоял из округлых зерен желто-бурого цвета размером 0,002—0,003 мм (фиг. 15 и 16). Все зерна анизотропны, хорошо поляризовали при скрещенных николях в желто-бурых и оранжево-красных тонах и обладали высоким показателем преломления, характерным для гетита-лимонита ( $N_m = 1,948$ ). Рентгеновский анализ вторично показал наличие линий хорошо раскристаллизованного типичного гетита.

Осадок 8 совсем не раскристаллизованный, представляет светложелтую изотропную массу с разбросанными в ней желто-бурыми зернами неправильной формы. Показатель преломления осадка 1,720 (фиг. 17). Рентгеновский анализ не обнаружил никаких линий на дебаграммах, т. е. показал аморфное вещество.

На основании изложенных данных можно сделать следующие выводы.

Осадки, полученные синтетическим путем, выпадают, повидимому, в форме коагеля, образовавшегося вследствие взаимной коагуляции зольей  $Fe(OH)_3$  и  $SiO_2$  (при подщелачивании среды).

Присутствие магния в осадках, выпавших при pH от 4,85 до 8,90, можно объяснить поглощением катиона магния коллоидными частицами осадка и ускорением осаждения катиона магния в растворе, где присутствуют другие катионы. При  $pH=9,50$  магний выпадает как силикат, а при  $pH=10,50$  — как гидроокись.

Как в системах без магния, так и в системах с присутствием последнего, намечается ясное различие в химической и минералогической природе полученных осадков в зависимости от реакции среды. В кислых полях при pH от 2,0 до 4,5 образуется хорошо раскристаллизованный гетит или гидрогетит, о чем свидетельствуют данные рентгеновского, термического, микроскопического и химического анализов. В нейтральных и щелочных полях образуются силикаты железа. Эти феррисиликаты почти аморфны, но четкие стехиометрические отношения химических компонентов, некоторая «упорядоченность» структуры, по данным рентгеновского анализа, а также слабая анизотропность свидетельствуют о самой начальной стадии раскристаллизации вещества.

Резкого перехода от одного типа к другому нет; постепенный переход выражается в том, что с подщелачиванием среды уменьшаются окристаллизованность осадка, показатель преломления (от 1,905 до 1,666), число линий на дебаграммах (от 10 до 0), меняется химический состав — постепенно увеличивается содержание  $SiO_2$  и уменьшается количество железа.

## Б. ФЕРРИСИЛИКАТНЫЕ ХЛОРИДНЫЕ СИСТЕМЫ

### 1. Система $FeCl_3 - Na_2SiO_3 - NaOH - H_2O$

При исследовании этой системы нами были поставлены две серии опытов, отличающиеся между собой различным молекулярным отношением  $Fe_2O_3 : SiO_2$  и концентрацией исходных компонентов (табл. 12—16). При постановке опытов были использованы растворы хлорного железа с содержанием  $Fe_2O_3$  — 300 мг/л, кремнекислого натрия с содержанием  $SiO_2$  300 мг/л и 0,0805 н. раствор едкого натрия.

Первая серия опытов была поставлена с молекулярными отношениями  $Fe_2O_3 : SiO_2 = 1 : 1$  и с исходными концентрациями  $Fe_2O_3$ —136 мг/л,  $SiO_2$ —51 мг/л и Na—от 86 до 118 мг/л. Интервалы pH — от 3,10 до 7,90. Вторая серия опытов ставилась с молекулярными отношениями  $Fe_2O_3 : SiO_2 = 1 : 2$  и исходными концентрациями  $Fe_2O_3$ —136 мг/л,  $SiO_2$ —102 мг/л и Na от 86 до 120 мг/л. Интервалы pH от 3,44 до 8,20.

Все опыты проводились при 20° С и нормальном давлении. В обеих сериях система достигла состояния равновесия через 200 суток.

## 1) Внешняя характеристика системы

В разных интервалах рН характер системы различен. В кислых полях (рН от 3,1 до 3,5) она представляет собой темножелтый, почти прозрачный, слабо коллоидный раствор без осадка, с едва заметной мутью на дне, появляющейся через 100 суток. При рН = 4,9—5,5 раствор приобретает коллоидный характер и через 40 дней появляется осадок желто-бурого цвета. В среде, близкой к нейтральной (рН=6,5—6,7), из желтого коллоидного раствора сразу выпадает желто-бурый осадок; выпадение осадка продолжается 20 дней, после чего раствор становится совсем прозрачным.

В более щелочных полях (рН около 7 и выше) наблюдается несколько замедленное осаждение железа и некоторое увеличение его остаточной концентрации в растворе, вследствие чего последний приобретает коллоидный характер.

Данная характеристика относится к обеим сериям опытов, независимо от концентраций химических компонентов и их молекулярных отношений.

## 2) Характер осаждения химических компонентов

Различный характер осаждения из растворов железа и кремнекислоты зависел от рН раствора и не зависел от молекулярных отношений  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ . Натрий, так же как и в сульфатных системах, сохранял всюду первоначальную концентрацию и в осадке обнаружен не был. Нашими прежними опытами, поставленными в тех же интервалах рН и Eh, но в гидротермальных условиях, т. е. при температуре 150° С и давлении 4,87 атм. была доказана возможность образования минерала акмита (эгирина), имеющего в своей кристаллической решетке наряду с железом и кремнекислотой также и натрий.

В обеих сериях опытов максимальное осаждение железа наблюдается при рН= 6,00—6,50; по мере подщелачивания среды осаждение железа заметно снижается, и при рН=7 и выше растворимость железа увеличивается (фиг. 18).

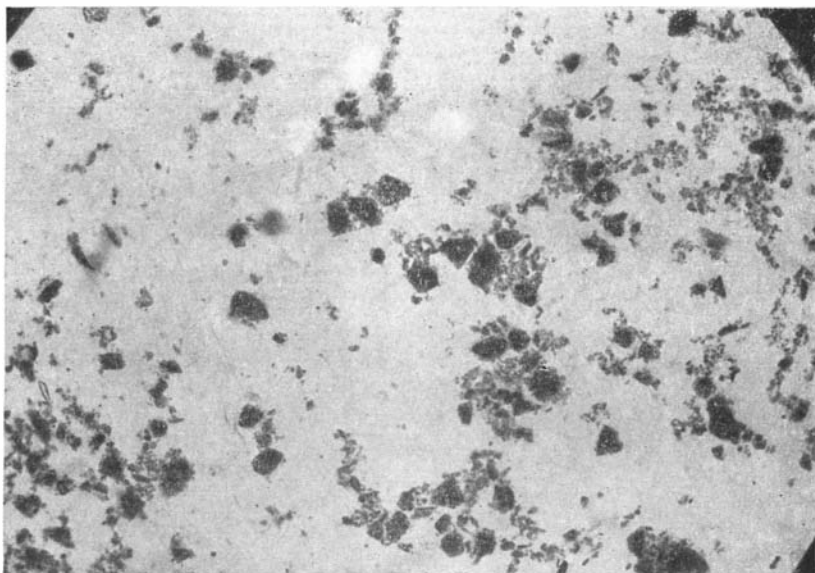
Очевидно, существенную роль играет присутствие кремнекислоты, оказывающей при рН выше 7,0 защитное действие на частицы золя гидроокиси железа. Как известно, при этом значении рН коллоидные частицы гидроокиси железа приобретают отрицательный заряд; частицы золя кремнекислоты при этих условиях рН также заряжены отрицательно. Вследствие этого проявляется стабилизирующее влияние кремнекислоты на частицы гидроокиси железа.

Так же, как и в феррисульфатных системах, осаждение кремнекислоты при слабых концентрациях ее происходит постепенно, по мере подщелачивания среды в интервалах рН от 3,0 до 9,0. В первой серии при рН=6,50—7,0 кремнекислота осаждается на 80%, а во второй серии при тех же значениях — на 50%.

Выпадение химических компонентов особенно быстро происходит в течение первых 20—30 дней, после чего процесс осаждения железа и кремнекислоты становится замедленным.

### *Физико-химические константы*

Физико-химические показатели системы с течением времени испытывают некоторые изменения: рН среды изменяется в сторону увеличения, а величина окислительно-восстановительного потенциала — в сторону уменьшения, т. е. восстановления. Этот факт указывает на прямо пропорциональную связь между величиной окислительно-восстановительного

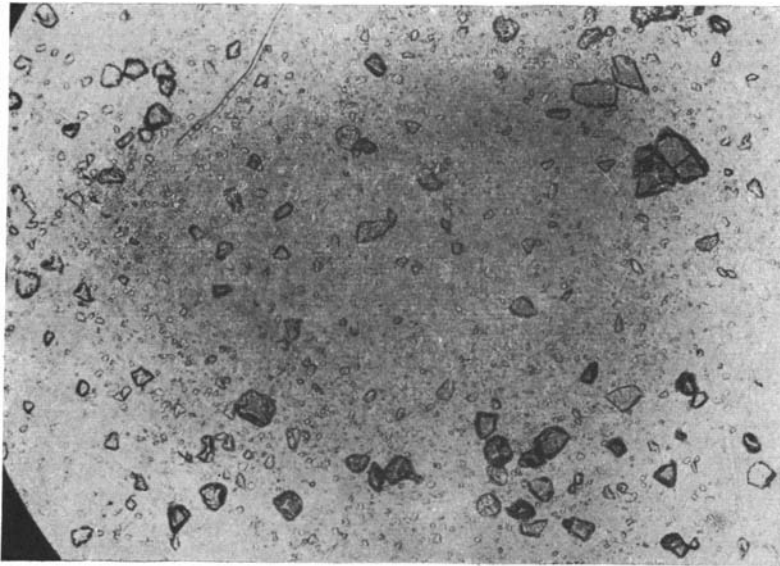


Фиг. 19. Микроскопический снимок осадка 4, полученного при  $\text{pH} = 6,50$  и  $E_{\text{н}} = +400$  мв. Увел. 150. При одном никеле. Система  $\text{FeCl}_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$



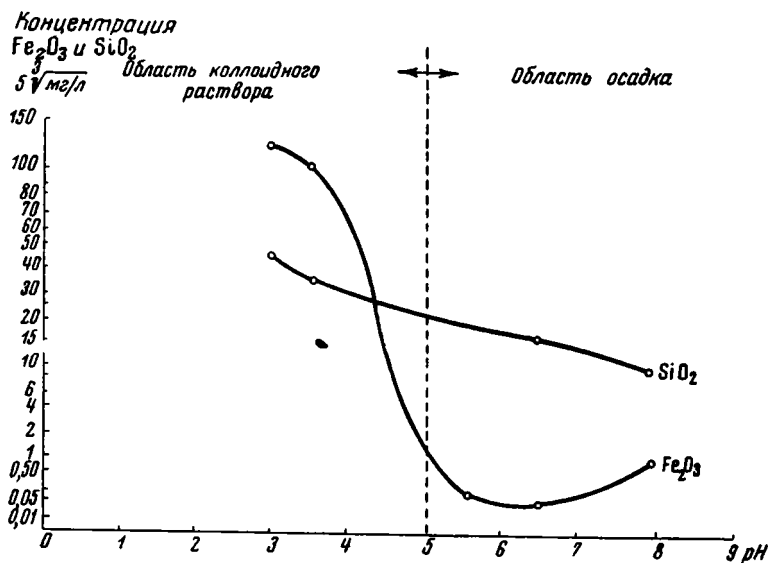
Фиг. 20. Микроскопический снимок осадка 5, полученного при  $\text{pH} = 7,90$  и  $E_{\text{н}} = +440$  мв. Увел. 150. При одном никеле. Система  $\text{FeCl}_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$





Фиг. 21. Микроскопический снимок осадка 7, полученного при  $\text{pH} = 4,50$  и  $E_h = + 530$  мв. Увел. 90. При одном николе. Система  $\text{FeCl}_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$

потенциала и содержанием окисного железа в растворе. С уменьшением последнего уменьшается и величина  $E_h$ . С другой стороны, отмечается обратная пропорциональность между значениями  $pH$  и  $E_h$ : чем выше  $pH$ , тем меньше величина  $E_h$ . Наши выводы вполне согласуются с данными, имеющимися в литературе (Гинзбург и др., 1951). Указанная закономерность также связана с уменьшением количества  $Fe_2O_3$  в растворе.



Фиг. 18. Осаждение  $Fe_2O_3$  и  $SiO_2$  в зависимости от  $pH$  среды в системе  $FeCl_3 - Na_2SiO_3 - NaOH - H_2O$

Вследствие осаждения из раствора железа и кремнекислоты соответственно уменьшается и баланс ионов в растворе, что отражается на величине электропроводности. Неизменность последней в течение некоторого времени наравне с другими данными позволяла судить о наступлении в системе состояния равновесия.

### 3) Анализ твердой фазы

Как отмечалось выше, осадок начинает выпадать из раствора лишь при  $pH=5,0-5,60$  (при меньших значениях  $pH$  он не образуется). Цвет синтетических осадков примерно одинаковый для обеих серий: желто-бурый, иногда с коричневым оттенком. Все осадки представляют собой порошкообразные аморфные разности. Микроскопический анализ показывает, что осадки обеих серий в интервале  $pH$  от 5,50 до 8,0 не раскристаллизованы и представляют собой желто-бурые остроугольные зерна неправильной формы (фиг. 19—21) размером от 0,007 до 0,05 мм. При скрещенных николях они изотропны, что указывает на аморфную структуру осадков. Большинство зерен обладает показателем преломления 1,750 и лишь незначительное количество — 1,786, характерным для гидрогетитовых разностей.

Рентгеновский анализ осадков не обнаружил никаких линий на дебаеграммах, что также говорит об их аморфном состоянии.

По химическому составу полученные синтетические продукты обеих серий (табл. 12, 13 и 14) близки между собой. В зависимости от величины  $pH$  содержание  $Fe_2O_3$  колеблется от 65 до 70%,  $SiO_2$  от 17 до 23% и кристаллизационной воды от 8 до 13%. По мере подщелачивания среды намечается в твердой фазе явное увеличение содержания кремнекислоты и умень-

Химический состав и физико-химические показатели жидкой фазы системы  $\text{FeCl}_3\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—H}_2\text{O}$  при 20° С (серия первая \*)

№ опыта	NaOH, мл	H <sub>2</sub> O, мл	число су-ток **	Концентрация, мг/л			рН	Еh	Удельная электропроводность ***	Характеристика системы
				Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na				
1	60	820	0	136	51	86	3,17	730	7,82·10 <sup>-4</sup>	Темножелтый, прозрачный раствор. Осадка нет. Через 100 суток появляется слабая муть
			200	111	44	86	3,10	670	7,27·10 <sup>-4</sup>	
2	70	810	0	136	51	93	3,74	760	6,69·10 <sup>-4</sup>	Темножелтый, слабо коллоидный раствор. Осадка нет
			200	96	34	93	3,56	644	6,05·10 <sup>-4</sup>	
3	80	800	0	136	51	102	4,90	696	5,56·10 <sup>-4</sup>	Раствор коллоидный, желто-бурый. Через 40 суток появляется желто-бурый осадок
			200	0,110	18	102	5,48	500	5,62·10 <sup>-4</sup>	
4	90	790	0	136	51	110	6,00	621	5,64·10 <sup>-4</sup>	Первоначально желтый, коллоидный раствор с небольшим осадком. Через 20 суток осадок полностью выпадает и раствор становится прозрачным
			200	0,070	16	110	6,50	400	5,49·10 <sup>-4</sup>	
5	100	780	0	136	51	118	7,03	564	5,62·10 <sup>-4</sup>	Первоначально раствор бесцветный, прозрачный. Осадок желто-бурый. Через 80 суток раствор становится желтым, коллоидным
			200	0,800	9	118	7,90	440	5,36·10 <sup>-4</sup>	

\* Во всех опытах исходное соотношение  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ ,  $\text{FeCl}_3$ —1066 мл,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ —400 мл.

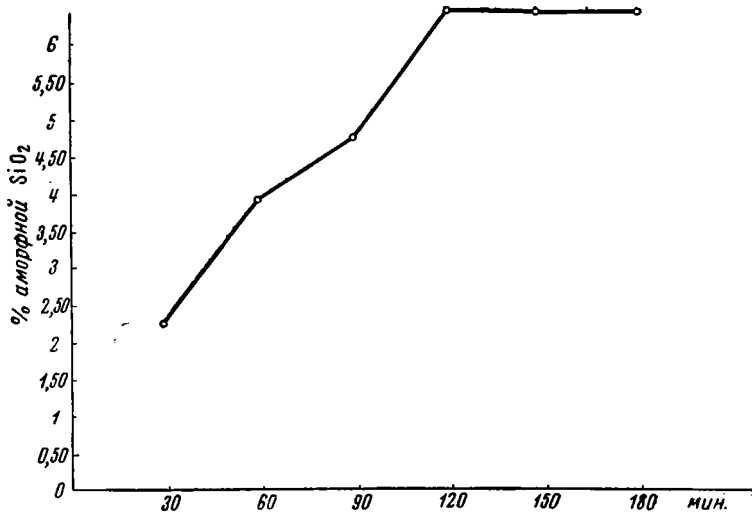
\*\* 0 — данные в день постановки опыта; 200 — данные равновесного состояния системы.

\*\*\* В обратных омах.

шение количества окиси железа, что полностью согласуется с соотношением этих же компонентов в жидкой фазе при тех же значениях рН. Присутствия натрия в осадках не обнаружено.

Анализ содовой вытяжки показал, что кремнекислота в осадках частью находится в свободном аморфном состоянии, частью же связана с железом в виде феррисиликата. В осадках первой серии аморфной  $\text{SiO}_2$  найдено 20—23% и связанной 77—80% (от ее валового содержания). В осадках второй серии содержание аморфной кремнекислоты увеличивается до 63%. В обеих сериях опытов отмечено, что по мере подщелачивания среды уменьшается количество аморфной  $\text{SiO}_2$  и соответственно увеличивается содержание кремнекислоты, связанной с железом. Так, в опыте 7 при  $\text{pH}=4,50$  аморфная кремнекислота присутствовала в количестве 63% по отношению к общему валовому ее содержанию, так что на долю связанной оставалось только 37%. В опыте 9а при  $\text{pH}=7,00$  связанной кремнекислоты было уже 73%, аморфной  $\text{SiO}_2$ —27%.

Как показала последовательная шестикратная обработка осадков 5%-ным раствором соды для удаления всей аморфной кремнекислоты



Фиг. 22. Извлечение аморфной SiO<sub>2</sub> из осадка 9 при последовательных получасовых обработках 5%-ным раствором соды. Система FeCl<sub>3</sub> — Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> — NaOH — H<sub>2</sub>O

Таблица 13

Химический состав и физико-химические показатели жидкой фазы системы FeCl<sub>3</sub> — Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> — NaOH — H<sub>2</sub>O при 20° С (серия вторая \*)

№ опыта	NaOH, мл	H <sub>2</sub> O, мл	Число су-ток **	Концентрация, мг/л			рН	Еh	Удельная электропроводность ***	Характеристика системы
				Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na				
6	11	469	0	136	102	86	3,12	798	8,06 · 10 <sup>-4</sup>	Темножелтый, сильно коллоидный раствор. Осадка нет. Небольшая муть
				25	80	86	3,44	602	7,54 · 10 <sup>-4</sup>	
7	30	450	0	136	102	100	3,90	633	6,67 · 10 <sup>-4</sup>	Первоначально темно-желтый, сильно коллоидный раствор. Через сутки появляется желто-бурый осадок. Через 70 суток раствор стал прозрачным и бесцветным. Осадок увеличился
				0,85	70	100	4,50	530	6,60 · 10 <sup>-4</sup>	
8	35	445	0	136	102	105	5,00	571	6,43 · 10 <sup>-4</sup>	Бесцветный, прозрачный раствор. Осадок желто-бурый
				0,53	57	105	5,50	480	6,05 · 10 <sup>-4</sup>	
9	40	440	0	136	102	109	7,15	514	6,27 · 10 <sup>-4</sup>	Желтый коллоидный раствор. Осадок желто-бурый
				200	1,03	50	109	7,18	6,67 · 10 <sup>-4</sup>	
9a	50	430	200	1,2			7,00	415		Желтый коллоидный раствор. Осадок желто-бурый
				0	136	102	120	9,00	300	
10	50	430	200	Не	40	Не	8,20	300	—	
				опр.		опр.				

\* Во всех опытах исходное соотношение Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> = 1:2, FeCl<sub>3</sub> — 1066 мл, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> — 800 мл.

\*\* 0 — данные в день постановки опыта; 200 — данные равновесного состояния системы.

\*\*\* В обратных омах.

Химический состав, цвет и показатель преломления осадков системы  
 $\text{FeCl}_3\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—H}_2\text{O}^*$ 

№ серии	№ опыта	Цвет осадка	Показатель преломления, $n_D^{20}$	Химический состав, % на абсолютно сухую навеску							Молекулярные отношения $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O}^{**}$
				гигроскопическая вода	кристаллизационная вода	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	сумма	аморфная $\text{SiO}_2$	свободная $\text{Fe}_2\text{O}_3$	
I	3	Желто-бурый	1,786 1,750	20,79	11,28	17,77	70,50	99,55	4,20	15,40	1,00 : 0,65 : 1,82
	4	То же	1,786 1,750	15,71	11,37	18,29	71,32	100,98	4,10	16,00	1,00 : 0,68 : 1,82
	5	Желто-бурый с кирпичным оттенком	1,750 1,734	13,31	12,90	22,00	66,00	100,90	4,52	14,60	1,00 : 0,91 : 2,23
II	7	Желтый с бурым оттенком	1,750	14,93	13,17	17,31	69,85	100,33	11,00	17,00	1,00 : 0,31 : 2,21
	8	Темножелтый с бурым оттенком	1,750	12,12	14,34	21,88	64,23	100,45	9,00	14,76	1,00 : 0,69 : 2,42
	9	То же	1,740	17,56	8,41	23,81	67,55	99,77	6,42	17,53	1,00 : 0,90 : 1,50
	10	» »	Не опр.	17,18	12,83	23,18	63,83	99,84	6,50	15,34	1,00 : 0,91 : 2,31

\* Качественная проба на содержание Cl' в осадках показала присутствие его в виде следов (очевидно, в поглощенном состоянии).

\*\* За вычетом аморфной  $\text{SiO}_2$  и свободной  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Таблица 15

Извлечение аморфной  $\text{SiO}_2$  из осадков (% на абсолютно сухую навеску осадка)

№ осадка	Обработка 5%-ным содовым раствором						Всего выделено
	1	2	3	4	5	6	
5	2,06	1,10	0,14	0,92	0,00	0,00	4,22
9	2,28	1,63	0,85	1,66	0,00	0,00	6,42

из осадка достаточно трехчасового воздействия на него этого раствора (табл. 15 и фиг. 22).

В исследованных образцах присутствует окись железа, не связанная с кремнекислотой. Количество ее равно 14—15%, что составляет 22—24% от общего валового содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Вычисление состава, по данным химических анализов, после исключения свободной гидроксиды железа и аморфной  $\text{SiO}_2$  при pH от 4,50 до 5,50 в первой и второй сериях опытов, имеют состав, соответствующий формуле  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 5\text{—}7\text{H}_2\text{O}$ .

Осадки, выделившиеся в щелочных полях при pH от 7,0 до 8,0, имеют формулу несколько другого вида, а именно  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ , где  $n$  колеблется от 1,50 (опыт 9) до 2,31 (опыт 10).

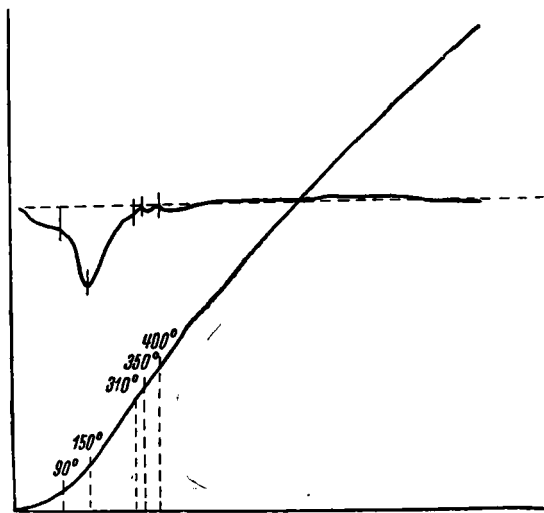
Кривая нагревания осадка 8 показывает, что гидратная вода в основном выделяется при 150° С (фиг. 23). Выделения воды после 400° С уже не происходит.

По динамической кривой потери веса воды при нагревании (осадок 8) видно, что выделение воды происходит несколькими этапами. Абсорбированная влага в количестве 3,5% выделяется в температурном интервале до 90° С. Основная масса гидратной воды выделяется от 90 до 250°С. Наконец, выделение остатка воды в количестве 7,8% происходит при температуре 350—400°С. Свыше 400°С выделения воды уже нет (табл. 16, фиг. 24). Электронно-микроскопический снимок осадка 9 изображен на фиг. 25

Таблица 16

Потеря веса воды из осадка 8 при нагревании

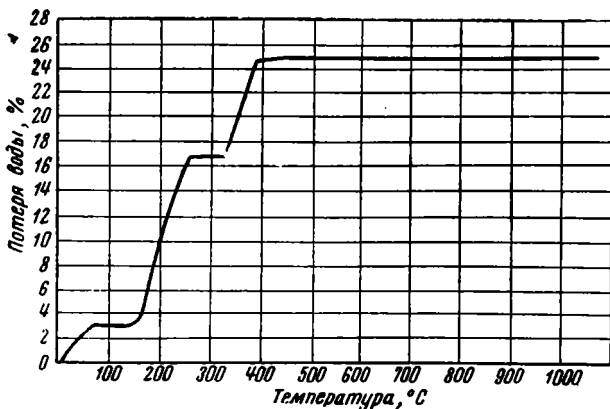
Время, мин.	Температура, °С	% потери воды
1	25	—
2	45	2
3	60	1,2
4	100	0,15
5	145	—
6	195	8,0
7	250	6,0
8	320	—
9	370	7,5
10	430	0,15
11	470—1000	—



Фиг. 23. Кривая нагревания осадка 8. Система  $\text{FeCl}_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$

Физико-химические показатели реактивов

Растворы солей	pH	Eh
$\text{FeCl}_3$ (300 мг/л $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	2,40	838
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (300 мг/л $\text{SiO}_2$ )	11,0	$\text{He}_2^{\text{опр.}}$
$\text{MgCl}_2$ (300 мг/л $\text{MgO}$ )	6,05	430



Фиг. 24. Динамическая кривая потери веса при нагревании (осадок 8). Система  $\text{FeCl}_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$

## 2. Система $\text{FeCl}_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$

При изучении этой системы (табл. 17—23) было поставлено шесть опытов с молекулярными отношениями  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MgO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1 : 2$ , в интервалах рН от 3,0 до 10. Для опытов использовались растворы солей со следующими начальными концентрациями химических компонентов:  $\text{FeCl}_3$  с содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 136$  мг/л;  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  с содержанием  $\text{SiO}_2 = 102$  мг/л;  $\text{MgCl}_2$  с содержанием  $\text{MgO} = 34,3$  мг/л.

### 1) Характеристика системы

В кислых полях при рН=3,0 и  $E_h = 848$  жидкая фаза представляла собой желто-бурый сильно коллоидный раствор без осадка. Начиная с рН=4,60 ( $E_h = 450$ ) и до рН=6,0 ( $E_h = 398$ ), твердая фаза представлена желто-бурым хлопьевидным осадком, жидкая — прозрачным бесцветным раствором. При нейтральной и слабо щелочной реакциях (рН=7,0 и выше) отмечается, как было описано выше, большая растворимость железа, обуславливающая коллоидный характер раствора и его желтоватый цвет. Осадок желто-бурый, хлопьевидный.

### 2) Характер осаждения химических компонентов

В кислых полях при рН от 3,0 до 6,0 из раствора осаждаются окислы железа и кремнекислота. Магний в кислой среде не осаждается и находится в растворе в исходной концентрации. В средах, близких к нейтральной, при рН=6,80 начинает осаждаться в едва заметном количестве Mg (доли процента). По мере подщелачивания среды степень осаждения его увеличивается. Натрий из раствора не осаждается, и его концентрация при взятых интервалах рН и  $E_h$  остается в растворе постоянной.

Наиболее полное осаждение железа, как и в описанных выше системах без MgO, происходит в интервале рН от 4,50 до 6,0. В более щелочных полях растворимость  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  увеличивается вследствие защитного действия кремнекислоты.

Кремнекислота осаждается постепенно в зависимости от увеличения рН среды.

### 3) Физико-химические показатели

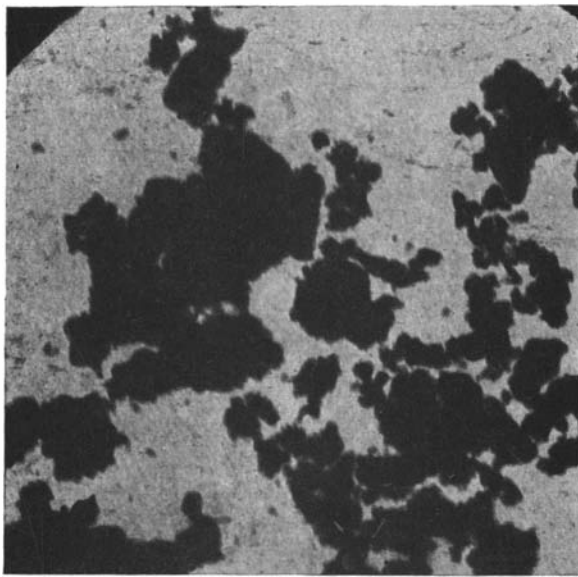
Сравнивая между собой отдельные опыты данной системы, поставленные при различных рН, можно заметить обратно пропорциональную зависимость между величинами рН и  $E_h$ : чем выше рН, тем меньше величина  $E_h$  для данного опыта.

Неоднократные измерения физико-химических констант в каждом отдельном опыте показали, что заметного изменения рН с течением времени для большинства опытов не наблюдается; величина же  $E_h$  меняется со временем в сторону восстановления, что связано с постепенным выпадением  $\text{Fe}^{3+}$  из раствора в твердую фазу.

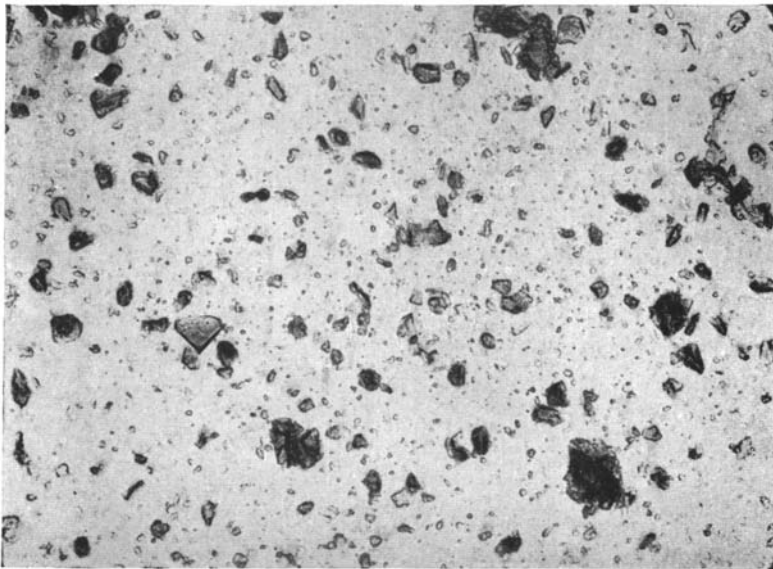
Процесс изменения жидкой фазы системы вплоть до достижения состояния равновесия можно видеть из данных табл. 17. Для хлоридной системы без магния получены аналогичные результаты.

### 4) Анализ твердой фазы

Все осадки представляют собой порошковые разности желто-бурого цвета или коричневого с желтым оттенком.

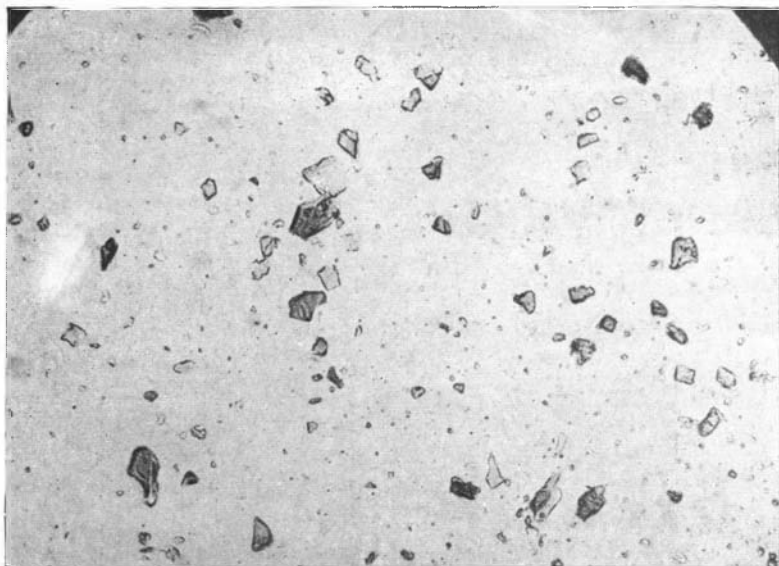


Фиг. 25. Электронно-микроскопический снимок осадка 9. Увел. 13 200. Система  $\text{FeCl}_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$

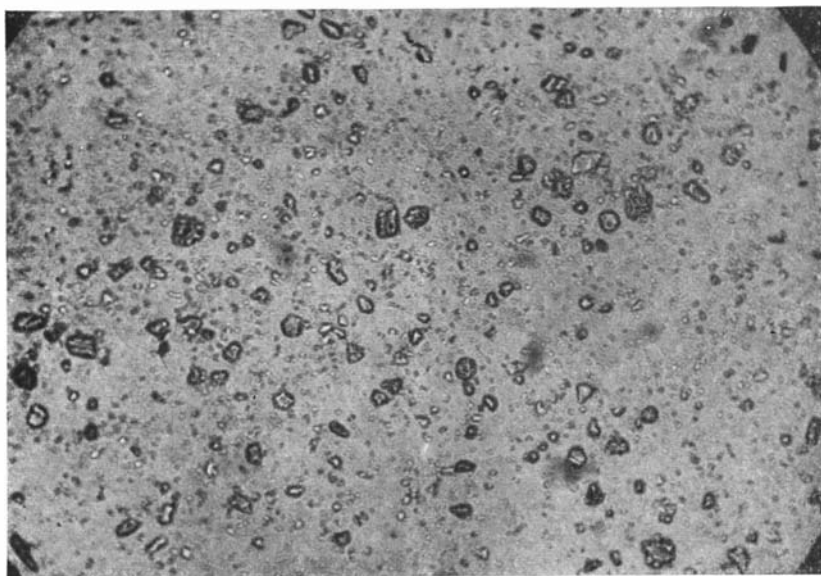


Фиг. 26. Микроскопический снимок осадка 2. Увел. 150. При одном николе. Система  $\text{FeCl}_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$





Фиг. 27. Микроскопический снимок осадка 3. Увел. 90. При одном николе. Система  $\text{FeCl}_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$



Фиг. 28. Микроскопический снимок осадка 4. Увел. 150. При одном николе. Система  $\text{FeCl}_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$

Изменение жидкой фазы системы с течением времени.  
Система  $\text{FeCl}_3\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—MgCl}_2\text{—NaOH—H}_2\text{O}$

№ опыта	Число суток *	Концентрация, мг/л				pH	Eh	Удельная электропроводность **
		$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	MgO	Na			
1	0	136	102	34	78	3,0	878	—
	20	18,0	55	34	78	3,02	750	—
	40	15,8	53	34	78	3,08	700	—
	200	16,0	55	34	78	3,00	750	$9,89 \cdot 10^{-4}$
	280	16,0	55	34	78	3,00	750	$9,83 \cdot 10^{-4}$
2	0	136	102	34	115	4,50	553	—
	20	0,56	49	34	115	5,09	432	—
	40	0,57	49	34	115	5,10	460	—
	200	0,24	47	34	115	4,60	450	$8,25 \cdot 10^{-4}$
	280	0,24	47	34	115	4,60	450	$8,15 \cdot 10^{-4}$
3	0	136	102	34	117	6,0	445	—
	20	1,06	48	34	117	6,58	415	—
	40	0,52	45	34	117	6,35	400	—
	200	0,40	45,8	33,8	117	6,10	396	$7,68 \cdot 10^{-4}$
	280	0,40	46,0	33,8	117	6,10	398	$7,62 \cdot 10^{-4}$
4	0	136	102	34	125	6,80	400	—
	20	0,58	44	32	125	6,88	385	—
	40	0,57	43	32	125	7,00	390	—
	200	0,50	45,5	33	125	6,80	368	$5,07 \cdot 10^{-4}$
	280	0,50	46	33	125	6,80	368	$4,99 \cdot 10^{-4}$

\* 0 — данные в день постановки опыта; от 20 до 280 — данные равновесного состояния системы.

\*\* В обратных омах.

Согласно данным микроскопического анализа, осадки, образованные в более кислых полях ( $\text{pH}=4,50$ ), аморфны и представляют собой нераскристаллизованные желто-бурые зерна округлой и остроугольной формы размером от 0,007 до 0,05 мм (фиг. 26). Показатель преломления этих зерен 1,745. При  $\text{pH}=6,10$  и выше, когда начинает осаждаться магний, наблюдается некоторая, очень слабая раскристаллизованность осадка, которая выражается в слабой поляризации бесцветных кристалликов в светлосерых тонах. Размер кристалликов 0,01 мм, а показатель преломления  $N_m=1,540$  (осадок 4) (фиг. 27, 28).

Рентгеновский анализ полученных синтетических продуктов для опытов 2 и 4 (см. табл. 22) показал отсутствие линий на дебаеграммах и, следовательно, аморфную структуру осадков. Несмотря на аморфное состояние, в строении осадков намечается некоторая «упорядоченность», о чем можно судить по широкому расплывчатому кольцу на дебаеграммах. Эта «упорядоченность» свидетельствует о наступлении самой начальной стадии кристаллизации вещества. Степень кристаллизации ясно увеличивается в опыте 3, дебаеграмма которого дает на очень сильном общем фоне пять линий интерференции. Незначительное количество линий свидетельствует о присутствии большого количества аморфного вещества

Химический состав и физико-химические показатели жидкой фазы системы  $\text{FeCl}_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$ 

№ опыта *	NaOH, мл	H <sub>2</sub> O, мл	число ступ. **	Концентрация, мг/л				рН	Еh	Характеристика системы
				Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Na			
1	—	211	0	136	102	34,3	78	3,0	878	Желто-бурый, слабо коллоидный раствор. Осадок нет
			280	16	55	34,3	78	3,0	750	
2	38	172	0	136	102	34,3	115	4,50	553	Бесцветный, прозрачный раствор. Осадок желто-бурый, хлопьевидный
			280	0,24	47	34,3	115	4,58	450	
3	40	171	0	136	102	34,3	117	6,0	445	Первоначально бесцветный, прозрачный раствор с желто-бурым осадком. Со временем раствор приобрел очень слабую опалесценцию
			280	0,40	46	33,85	117	6,10	398	
4	48,5	175	0	136	102	34,3	125	6,80	400	Раствор светложелтый коллоидный. Осадок желто-бурый, хлопьевидный
			280	0,50	46	33,0	—	6,80	368	
5	68	143	0	136	102	34,3	144	8,50	320	Осадок желтый с буроватым оттенком. Отстой светложелтый, со слабой опалесценцией
			220	0,80	37	18	144	8,00	330	
6	100	111	0	136	102	34,3	176	10,0	270	Раствор бесцветный. Осадок желто-бурый
			220	He опр.	33	3,16	—	8,90	288	

\* Во всех опытах исходное соотношение  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MgO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1 : 2$ ,  $\text{FeCl}_3 - 1066$  мл,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - 800$  мл и  $\text{MgCl}_2 - 269$  мл.

\*\* 0 — данные в день постановки опыта; 220 и 280 — данные равновесного состояния системы.

и о слабой степени окристаллизованности осадка. Характер линий заставляет предполагать образование железистого магнезиального силиката.

Для опыта 6 на дебаеграмме получены три линии интерференции, по которым можно предположить самую начальную стадию раскристаллизации вещества; четко расшифровать эти линии не удалось.

## Химический состав

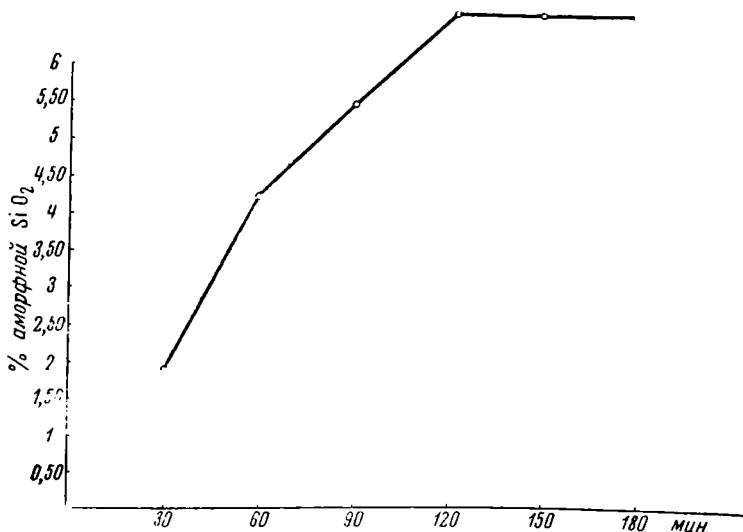
По своему химическому составу полученные синтетические продукты близки между собой; особенно сходны осадки опытов 3 и 4, сформированные при нейтральной и слабокислой реакциях (рН=6,10 и 6,80) (табл. 21).

Данные этой же таблицы свидетельствуют об одинаковой химической природе полученных веществ. Наблюдаются лишь незначительные колебания в содержании кремнекислоты (20—32%), железа (47—66%) и кристаллизационной воды (8—13%). Около 50% кремнекислоты находятся в свободном и аморфном состоянии, остальное количество кремнекислоты связано с железом в виде феррисиликата магнезиального типа.

Извлечение аморфной  $\text{SiO}_2$  из осадка 3  
(% на абсолютно сухую навеску осадка)

№ осадка	Обработка 5%-ным содовым раствором						Всего выделено
	1	2	3	4	5	6	
3	1,93	2,31	1,25	1,24	0,00	0,00	6,73

Для изучения характера извлечения аморфной кремнекислоты из осадка 3 была проведена шестикратная обработка его 5%-ным содовым раствором в течение 30 минут каждая. Результаты показали, что после четырехкратной обработки (2 часа) вся аморфная кремнекислота перешла в раствор; в последних двух вытяжках она не была обнаружена (табл. 19, фиг. 29).



Фиг. 29. Извлечение аморфной  $\text{SiO}_2$  из осадка 3 при последовательных получасовых обработках 5%-ным раствором соды. Система  $\text{FeCl}_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$

Последовательная обработка осадка содовым раствором позволяет заключить, что для удаления аморфной кремнекислоты достаточно двухчасового воздействия этого раствора. В осадке содержится определенное количество связанной кремнекислоты, которая не переходит в содовую вытяжку при дальнейшей обработке. Так, в рассмотренном осадке 28% кремнекислоты от ее валового количества было извлечено содовыми вытяжками, тогда как 72% ее связано с железом в виде феррисиликата.

В опыте 2 при  $\text{pH}=4,58$  93% от общего валового содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  находится в виде свободной окиси железа и только 7% связано с кремнекислотой. С подщелачиванием среды (опыт 3 и 4) количество окиси железа, связанной с кремнекислотой, увеличивается до 50% (см. табл. 21).

Нами изучалась растворимость синтетических осадков в соляной кислоте различной концентрации — от 0,05 до 20%. Навеска исследуемых осад-

Растворимость осадков системы  $\text{FeCl}_3\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—MgCl}_2\text{—NaOH—H}_2\text{O}$  в  $\text{HCl}$  различной концентрации при нагревании (% от абсолютно сухой навески осадка)

№ осадка	$\text{Fe}_2\text{O}_3$					$\text{SiO}_2$				
	концентрация $\text{HCl}$			растворимость		концентрация $\text{HCl}$			растворимость	
	0,05	0,1	0,5	от навески	от валового содержания	0,05	0,1	0,5	от навески	от валового содержания
4	3,57	14,57	44,77	62,91	93	7,14	1,43	4,72	13,29	53
7	4,94	22,10	35,47	62,51	92,5	8,84	2,60	0,24	11,68	46

ков бралась в количестве 0,1 г, а  $\text{HCl}$ —65 мл при всех концентрациях. При  $20^\circ\text{C}$  осадки частично растворимы в 20%  $\text{HCl}$  и совсем не растворимы при более слабых концентрациях. При подогревании на водяной бане в течение двух часов (с помешиванием) результаты оказались следующими:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при концентрации  $\text{HCl}$  0,05% растворяется на 5—6%, а при концентрации  $\text{HCl}$  0,5% на 92—93% от общего валового содержания окиси железа в осадке.

Кремнекислота при подогревании растворима в 0,05%  $\text{HCl}$  на 30%, а в 0,5  $\text{HCl}$  на 46—50% от общего валового количества  $\text{SiO}_2$ .

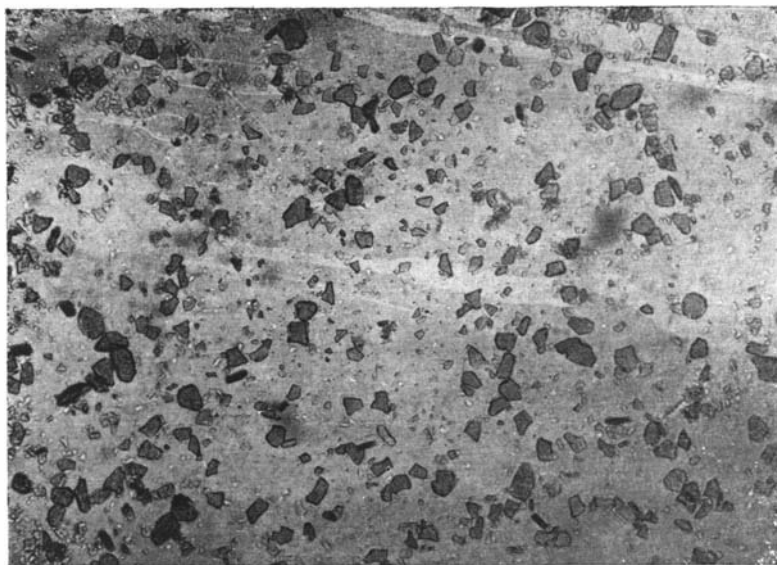
Полученные синтетические осадки частично растворимы в 20%-ной соляной кислоте при нормальной температуре; при нагревании мало растворимы в 0,05  $\text{HCl}$  (12—14%) и хорошо растворимы в 0,5%  $\text{HCl}$  (75% от взятой навески) (табл. 20).

Расчитанные по данным химических анализов формулы осадков обнаруживают четкие стехиометрические соотношения между химическими компонентами. Осадок опыта 2 ( $\text{pH}=4,58$ ) представляет собой соединение типа  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Осадки опытов 3 и 4 ( $\text{pH}=6,10$  и  $6,80$ ) формируют

## Химический состав, цвет и показатель преломления

№ опыта	Цвет осадка	Показатель преломления	Химический состав, % на		
			гигроскопическая вода	кристаллизационная вода	$\text{SiO}_2$
2	Желто-бурый с оранжевым оттенком . .	1,745	17,15	8,30	24,60
3	Коричневый с желтым оттенком . . . . .	1,812	16,51	8,62	24,52
4	Коричневый с желтоватым оттенком . .	1,750 (1,540)	16,51	7,93	24,98
5	Желто-бурый . . . . .		21,76	9,20	25,98
6	» . . . . .		25,27	10,47	32,12
7	» . . . . .	1,750	23,17	7,07	24,92
8	» . . . . .	1,828	11,86	13,73	20,75

\* За вычетом аморфной  $\text{SiO}_2$  и свободной  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



Фиг. 30. Микроскопический снимок осадка 7. Увел. 150. При одном николе. Система  $\text{FeCl}_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$

ся по типу магнезиальных силикатов, имеющих формулы:  $0,5 \text{ MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  для опыта 3 и  $0,12 \text{ MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$  — для опыта 4.

Факт получения окристаллизованного вещества при  $\text{pH}=6,10$ , и  $6,80$  заставил нас повторить опыты и поставить два параллельных (7 и 8) при  $\text{pH}=4,85$  и  $7,00$ , которые по своей рецептуре и физико-химическим показателям соответствовали опытам 2 и 4. По химической и минералогической природе осадки опытов 7 и 8 оказались вполне идентичными осадкам 2 и 4 (табл. 21).

Молекулярные отношения окислов в осадках 7 и 8, высчитанные по данным химического анализа, можно представить следующим образом:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  для осадка 7 и  $0,5 \text{ MgO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  для осадка 8.

Рентгеновским анализом для опыта 7 установлено наличие аморфного вещества, тогда как для осадка опыта 8 было получено 13 ясных линий на дебаграммах (табл. 22). Четкость этих линий говорит о хорошей раскристаллизованности вещества, а их характер свидетельствует об образовании магнезиальных феррисиликатов.

Согласно микроскопическому анализу, осадок, полученный при  $\text{pH}=4,85$ , не раскристаллизован и представлен в виде очень мелких изотропных желто-бурых зерен неправильной формы. Зерна обладают показателем преломления, равным 1,750 (фиг. 30). Противоположную картину представляет под микроскопом осадок 8, обнаруживающий хорошую раскристаллизованность. Желто-бурые зерна неправильной, часто четырехугольной формы поляризуют в скрещенных николях в золотисто-желтых тонах. Отдельные, более толстые зерна обладают очень слабым плеохроизмом. Погасание волнистое. Отмечается большое скопление зерен в виде агрегатов, обладающих более темной желтой интерференционной окраской. Показатель преломления осадка равен 1,828.

Увеличение показателя преломления по сравнению с таковым у обычных магнезиальных силикатов объясняется присутствием большого количества свободной окиси железа.

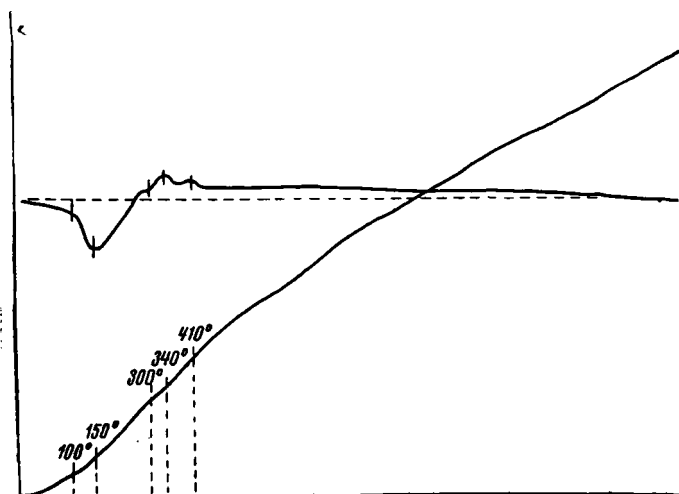
Таким образом, анализ осадков дополнительных параллельных опытов еще раз подтвердил возможность образования в данной системе при  $\text{pH}=7$  окристаллизованных соединений типа магнезиальных феррисиликатов.

Таблица 21

осадков системы  $\text{FeCl}_3\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—MgCl}_2\text{—NaOH—H}_2\text{O}$

абсолютно сухую навеску					Молекулярные отношения $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{MgO} : \text{H}_2\text{O}^*$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MgO	сумма	аморфная $\text{SiO}_2$	свободная $\text{Fe}_2\text{O}_3$	
66,43	0,0	99,33	12,60	57,96	1,00 : 3,77 : 8,70
66,58	0,22	99,94	6,90	47,31	1,00 : 2,45 : 0,045 : 4,00
66,48	0,49	99,88	13,29	49,46	1,00 : 1,85 : 0,11 : 4,15
60,47	3,53	99,18	13,00	44,40	1,00 : 2,07 : 0,85 : 4,91
47,61	10,17	100,37	Не опр.	Не опр.	
67,73	0,0	99,72	12,74	50,44	1,00 : 1,88 : 0,0 : 3,64
66,01	1,45	101,94	11,70	29,64	1,00 : 0,66 : 0,16 : 3,36

Кривая нагревания осадка 4 (фиг. 31), как и кривые осадков 5 и 6, обнаружили такой же ход выделения воды, как и в описанной выше системе без магния. Гидратная вода выделяется при температуре 150° С,



Фиг. 31. Кривая нагревания осадка 4. Система  $\text{FeCl}_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$

что сопровождается большим эндотермическим эффектом. Далее обнаружен экзотермический эффект при 340° С. При температуре выше 400° С выделения воды не происходит.

Таблица 22

Дебаграммы \* осадков системы  $\text{FeCl}_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$

Опыт 3		Опыт 8		Опыт 6	
I	d	I	d	I	d
Слабо размытая	7,65	Средняя	7,81	—	—
—	—	»	5,35	Оч. слабая	4,66
—	—	Слабая	3,83	Средне слабая	4,11
Средне широкая	3,21	—	3,40	Слабая	3,79
—	—	Оч. слабая	2,90	—	—
Средне слабая	2,45	Средне широкая	2,61	—	—
—	—	Слабая	2,36	—	—
Оч. слабо размытая	1,876	Средне слабая	1,986	—	—
—	—	» »	1,663	—	—
Слабо размытая	1,598	Оч. слабая	1,55	—	—
—	—	Слабая	1,47	—	—
—	—	Оч. слабая	1,40	—	—
—	—	» »	1,312	—	—

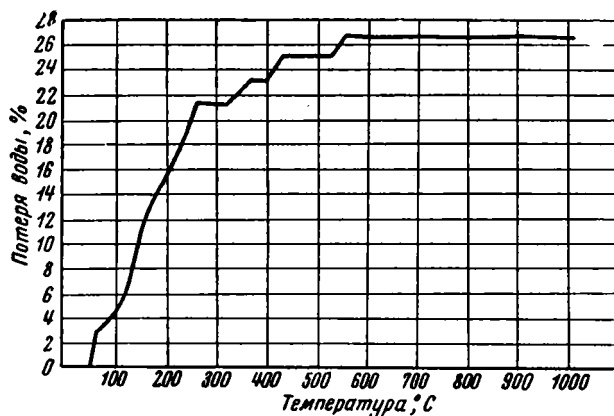
\* Условия съемки: излучение Fe K $\alpha$ , сила тока 10 ма, напряжение 35 кв, экспозиция 20 часов, диаметр камеры 66 мм.

Динамическая кривая потери веса показывает различные этапы выделения воды между температурными интервалами 60 и 270°, 320 и 360°, 400 и 420°, 530 и 550° С (фиг. 32, табл. 23).

Из сказанного относительно феррисиликатных хлоридных систем равновесий можно заключить следующее.



В кислых и щелочных полях при рН от 4,50 до 8,0 при нормальных условиях образуются осадки, в которых наряду с некоторыми количествами аморфной кремнекислоты и свободной окиси железа обнаружены слабо кристаллические соединения типа феррисиликатов. В системе без магния получены следующие скрытокристаллические соединения: при рН=4,50—



Фиг. 32. Динамическая кривая потери веса при нагревании (осадок 8). Система та же, что и на фиг. 31

Т а б л и ц а 23

Потеря веса воды из осадка 8 при нагревании

Время, мин.	Температура, °C	% потери воды	Время, мин.	Температура, °C	% потери воды
1	20	—	11	400	—
2	30	—	12	420	2,0
3	40	—	13	450	—
4	60	2,8	14	480	—
5	120	4,1	15	510	—
6	170	6,2	16	530	—
7	240	6,2	17	550	1,3
8	270	2,0	18—60	570—975	—
9	320	—			
10	360	2,0			

5,50 — типа  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 5,5-7,0 \text{H}_2\text{O}$ , в более щелочной среде при рН=7,0—8,0 — типа  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . В системах с магнием при рН=7,0 получены феррисиликаты магниезального типа, о чем свидетельствуют данные рентгеновского анализа.

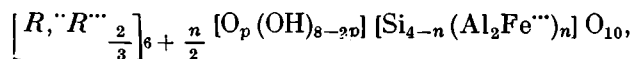
## V. СИСТЕМЫ РАВНОВЕСИЙ ЗАКИСНОГО ТИПА

Минералы группы хлоритов, относящиеся к группе водных алюмосиликатов магния, алюминия и железа, широко распространены в природе, в частности в осадочных железорудных месторождениях. Эти минералы возникают при изменении горных пород, содержащих алюмомагниезиальные и железистые силикаты.

Хлориты образуются также в условиях низкотемпературного режима при отсутствии кислорода, среди морских и пресноводных осадков, богатых железом.

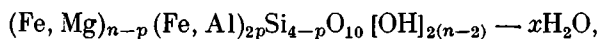
По своему химическому составу хлориты чрезвычайно разнообразны, что объясняется способностью замещения в кристаллической решетке минерала одних металлов другими. Разности, богатые железом, выделяются в группу алюмо-феррисиликатов и носят название лептохлоритов. Наблюдается частое преобладание  $Fe^{2+}$  над  $Fe^{3+}$ .

Д. П. Сердюченко (1948) предложил для всех хлоритов общую структурную формулу:



где  $n = 0 \dots 2$ ,  $p = 0 \dots 2 \dots 3$ .

А. Г. Бетехтин (1950) дает для лептохлоритов следующую формулу:



где  $n$  равно обычно около 5. Среди наиболее распространенных хлоритов следует упомянуть тюрингит, шамозит, брунсвит, стриговит, амезит, кронштедтит, грюнерит, виридит, гриналит, пеннин и клинохлор.

Хлориты образуются в восстановительной среде, что известно на основании наблюдения над природными хлоритами. Однако границы рН и Eh, при которых происходит это образование, остаются неустановленными. Одной из наших задач при изучении систем равновесий закисного типа было уточнение этих границ.

На первой стадии работы нами изучались системы равновесий, химические компоненты которых представляли собой истинные растворы.

Работа по системам закисного типа в пределах взятых нами физико-химических условий отнюдь не может считаться законченной. Она требует уточнения и дальнейшего расширения как в постановке опытов, так и в интерпретации полученных результатов.

В настоящей работе изложены результаты лишь тех немногих опытов, которые удалось в неокисленном состоянии сохранить и проанализировать химически и минералогически.

При исследовании систем закисного типа были поставлены три серии опытов: поскольку состав минералов хлоритовой группы очень различен и содержание в них как  $MgO$ , так и  $Al_2O_3$  колеблется от нескольких долей процента до 20—30%, то представлялось целесообразным поставить первую серию опытов без магния с компонентами  $FeO-SiO_2-Na_2O$ , вторую серию — с присутствием магния  $FeO-SiO_2-Na_2O-MgO$ , а третью — с включением, кроме указанных компонентов, еще и  $Al_2O_3$ .

Разберем отдельно каждую систему.

### 1. Система $FeSO_4 - Na_2SiO_3 - H_2O$

Опыты по указанной системе были поставлены с молекулярными отношениями  $FeO : SiO_2 = 3 : 2$  и  $3 : 4$  при рН около 7,0, в интервалах Eh от 186 мв до +355 мв, с концентрациями FeO от 1934 мг/л до 359 мг/л при 20° С. Для получения определенной величины рН прибавлялось некоторое количество раствора NaOH (табл. 24—28).

Жидкая фаза во всех случаях представляла собой бесцветный прозрачный раствор, твердая фаза — осадки различного цвета в зависимости от концентрации закисного железа в растворе (табл. 24). При относительно высокой концентрации ( $FeO$  больше, чем 600 мг/л) образующиеся темно-

Химический состав и физико-химические показатели жидкой фазы системы  $\text{FeSO}_4\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$  при 20°C

№ опыта	FeO : SiO <sub>2</sub>	Число суток *	Концентрация, мг/л			pH	Eh	Характеристика системы
			FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>			
14	3 : 4	0 370	1934	0	2160	7,05	+40	Темнозеленый осадок. Раствор бесцветный и прозрачный
			740	0	220	6,20	+90	
2	3 : 2	0 100	771	0	430	7,50	-186	Темнозеленый осадок с черным оттенком. Раствор бесцветный, прозрачный
			131	0	20	6,88	+46	
9	3 : 2	0 256	681	0	378	7,0	-59	Первоначально осадок темно-зеленый с черным оттенком: через 256 суток осадок приобрел коричневый оттенок. Раствор бесцветный, прозрачный
			3,6	0	75	7,27	+168	
10	3 : 2	0 40	359	0	200	6,62	+355	Зеленовато-бурый осадок, резко побуревший через сутки
			0	120	120	6,15	+514	

\* 0 — данные в день постановки опыта; 370, 100, 256 и 40 — данные равновесного состояния системы.

Таблица 25

Распределение химических компонентов между жидкой и твердой фазами при равновесном состоянии системы (в процентах)  $\text{FeSO}_4\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ 

№ опыта	SiO <sub>2</sub>		FeO		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	жидкая	твердая	жидкая	твердая	жидкая	твердая
14	10	90	38	55	0	7,0
2	4,4	95,6	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
9	50	50	0,5	26,86	0	72,64
10	60	40	0	0	33	67,00

зеленые с черным оттенком осадки носят восстановительный характер и сохраняют свою устойчивость в течение довольно продолжительного времени (год и больше).

В более слабых растворах при начальной концентрации FeO, равной 360 мг/л, образовавшийся вначале буровато-зеленый с коричневым оттенком осадок теряет свою устойчивость уже через сутки; приобретает однородный бурый цвет и обнаруживает высокую степень окисления (Eh = +514 мв) при полном отсутствии закисного железа. При концентрациях FeO в 136 мг/л вследствие гидролиза солей закисного железа твердая фаза уже с самого начала зарождения носила окисный характер и представляла собой осадок желто-бурого цвета (данные этого опыта в табл. 24 не приводятся).

Таким образом, концентрация исходных компонентов оказывает сильное влияние на степень устойчивости закисного осадка.

Данные по осаждению железа и кремнекислоты приведены в табл 24—25.

Из таблиц видно, что с течением времени в наиболее концентрированных растворах 95% исходного количества  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  переходят в твердую фазу, тогда как в растворах со слабыми концентрациями до 30% указанных компонентов остаются в растворе. Так же как и в системах окисного типа, натрий в осадках не встречается; только в осадке опыта 9 химический анализ показал содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  в количестве 2,14%, что, вероятно, объясняется адсорбцией натрия осадками из раствора, в которой концентрация натрия была довольно значительной (1000 мг/л).

Распределение окиси и закиси железа, а также  $\text{SiO}_2$  между твердой и жидкой фазами в процентном соотношении видно из данных табл. 25.

### Анализ твердой фазы

Химический анализ осадков (табл. 26) показывает значительное содержание в них кремнекислоты и большого количества закисного железа. Анализ содовой вытяжки в опыте 10 обнаружил в осадке 18,50% аморфной кремнекислоты при общем ее содержании 19,20%. Это говорит об отсутствии какой-либо связи кремнекислоты с железом, что, вероятно, объясняется незначительным количеством времени, прошедшим со дня постановки опыта.

Таблица 26

Химический состав и цвет осадков системы  $\text{FeSO}_4\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$

№ опыта	Цвет осадка	Химический состав, % на абсолютно сухую навеску				Сумма	% аморфной $\text{SiO}_2$		
		гидроокисная вода	кристаллическая вода	$\text{SiO}_2$	$\text{FeO}$			$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$
14	Темнозеленый . . . . .	10,87	12,14	52,39	32,23	3,07	0	99,83	Не опр.
9	Коричнево-зеленый . .	17,06	10,97	20,00	16,60	49,77	2,14	99,48	4,58
10	Темнобурый . . . . .	22,51	13,59	19,20	0,0	67,58	0	100,37	18,50

Иная картина вырисовывается для осадка опыта 9. В этом образце, частично окисленном, частично сохранившем свое закисное состояние, данными химического, минералогического и рентгеновского анализов обнаруживаются две минералогические фазы: одна фаза представлена гидроксидом железа с незначительной примесью кремнекислоты (4,58%), о чем свидетельствуют данные содовой вытяжки, обнаружившие небольшое количество аморфной кремнекислоты. Вторая фаза представляет собой образование феррисиликатного типа скрытокристаллического характера, на что указывают, с одной стороны, данные содовой вытяжки, а с другой — результаты рентгеновского анализа.

Рентгеновский анализ полученных синтетических продуктов обнаружил очень интересную картину: на дебаграммах для опыта 9 обнаружены восемь, а для опыта 2 — четыре слабые линии. Характер линий заставляет предполагать, что этим осадкам присуща хлоритовая решетка (табл. 27). Как видно из таблицы, линии 6,90, 7,2 и 4,61 совпадают с линиями, указанными для хлорита по Мак-Мерчи (Седлецкий, 1939), но отличаются по интенсивности. В рентгеновской лаборатории Отдела петрографии оса-

дочных пород 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.

Таблица 27

Дебаеграммы \* осадков 9 и 2 системы  $\text{FeSO}_4\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$

Осадок 9		Осадок 2		Эталон хлорита**	
l	d	l	d	l	d
Слабая	7,211	Слабая	6,90	Сильная	6,94; 7,01
Оч. слабая	4,609	Оч. слабая	4,60	»	4,62; 4,64
Слабая	3,592	—	—	Оч. слабая	3,53
»	2,720	—	—	—	—
»	2,557	Слабая	2,55	Слабая	2,55
»	2,457	—	—	»	2,43
»	1,585	Слабая	1,573	»	1,56
»	1,487	—	—	»	1,49

\* Условия съемки: излучение Fe, диаметр камеры 57,9 мм, толщина столбика 0,6 мм.

\*\* По Мак-Мерчи, взято из работы И. Д. Седлецкого (1941).

Осадок опыта 2 спустя 256 суток вторично был подвергнут рентгеновскому исследованию уже в сильно окисленном состоянии, причем рентгеновский анализ показал совершенно другие результаты: 14 линий на дебаеграмме обнаружили полное сходство с эталоном гидрогетита (табл. 28).

Таблица 28

Дебаеграммы \* осадка 2 системы  $\text{FeSO}_4\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$  спустя 256 суток после постановки опытов

Эталон гидрогетита**			
l	d	l	d
Сильная	4,19	10	4,178
Оч. слабая	3,293	—	—
Средняя	2,708	8	2,690
Слабая	2,579	3	2,580
Сильная	2,452	10	2,450
Слабая	2,260	4	2,258
»	2,208	6	2,189
Оч. слабая	1,941	1	1,923
Сильная	1,727	8	1,719
Слабая	1,572	6	1,564
»	1,512	4	1,510
Оч. слабая	1,455	4	1,454
» »	1,364	1	1,362
» »	1,319	2	1,319

\* Условия съемки: излучение Fe, диаметр камеры 57,9 мм, толщина столбика 0,6 мм.

\*\* Дебаеграммы эталона взяты из работы И. Д. Седлецкого (1941).

Следовательно, при окислении связь железа с кремнекислотой нарушается, железо обособляется в виде гидроокиси и кристаллизуется в форме гетита. Подобные явления часто можно наблюдать в природе.

В осадках тех опытов, которые были поставлены со слабыми концентрациями исходных компонентов, рентгеновский анализ не обнаружил наличия какого-либо кристаллического вещества. Очевидно, что 40 суток это слишком незначительное время для кристаллизации осажденной гидроокиси железа.

Микроскопический анализ показал, что осадки, полученные из растворов слабых концентраций, представляют собой в основном однофазную бурю гидратную изотропную массу, среди которой, хотя и встречаются агрегаты с едва заметным волнистым погасанием, но заметной кристаллизации не обнаружено. В образцах 9 и 2 на фоне зеленой изотропной массы встречаются агрегаты густозеленого цвета с волнистым погасанием, низкой интерференционной окраской и низким двупреломлением. Возможно, что эти более темные зеленые агрегаты и дают линии на дебаеграммах.

В указанной системе равновесия прослеживается некоторая закономерность в отношении величины окислительно-восстановительного потенциала. В осадках системы в интервалах рН от 6,0 до 7,0 с уменьшением содержания закисного железа и увеличением окисного повышается и величина  $E_h$ .

При отсутствии в твердой фазе закисного железа и при 68% только одного окисного величина  $E_h$  достигает +514 мв, при 16,6% закисного железа и 50% окисного —  $E_h$  уменьшается до +168 мв, а с увеличением FeO до 32% при небольшой примеси Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3%) окислительно-восстановительный потенциал падает до +90 мв.

## 2. Система FeSO<sub>4</sub> — MgSO<sub>4</sub> — Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> — H<sub>2</sub>O

Опыты по исследованию этой системы были поставлены с молекулярными отношениями FeO : MgO : SiO<sub>2</sub>, равными 3 : 3 : 1, 3 : 3 : 2 и 3 : 3 : 4, в интервалах рН от 6,25 до 8,50 и  $E_h$  — от —100 мв до +200 мв. Опыты проводились с различными концентрациями исходных компонентов и выдерживались при 20°C (табл. 29—34). Анализ системы проводился через 40, 80, 200, а в некоторых опытах через 360—380 суток.

### 1) Внешняя характеристика системы

Независимо от величины рН,  $E_h$  и концентрации исходных химических компонентов, жидкая фаза представляла собой бесцветные прозрачные растворы, а твердая фаза — темнозеленые, с голубоватым оттенком осадки, большинство которых даже через 300 суток, судя по внешнему виду, не было затронуту процессами окисления, за исключением опытов 6,7 и 13, где осадки уже через 80 суток окислились и покрылись небольшой корочкой бурого цвета, несмотря на принятые нами противоокислительные меры (см. раздел II, стр. 11).

### 2) Характер осаждения химических компонентов

В системах закисного типа характер осаждения химических компонентов несколько иной, чем в системах окисного типа. В последнем случае основная масса железа попадает в осадок и лишь некоторые доли процента сохраняются в жидкой фазе, тогда как кремнекислота остается в растворе на 30, редко на 50%. В системах же закисного типа наибольшая степень

Химический состав и физико-химические показатели жидкой фазы системы  
 $\text{FeSO}_4\text{—MgSO}_4\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$  при 20°C

№ опыта	FeO : MgO : SiO <sub>2</sub>	Число суток *	Концентрация, мг/л				pH	Eh	Характеристика системы
			FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO			
7	3:3:2	0	1639	0	915	946	7,20	-100	Раствор бесцветный, прозрачный
		350	567	0	13	850	6,20	+120	Осадок темнозеленый с голубым оттенком. Через 80 суток слабая бурая пленка на поверхности
6	3:3:2	0	1346	0	750	756	7,00	+22	Раствор бесцветный, прозрачный
		370	552	0	36	694	6,40	+100	Осадок темнозеленый с голубым оттенком
5	3:3:4	0	1256	0	1403	706	6,25	+200	То же
		360	500	0	130	630	6,12	+175	
4	3:3:4	0	1256	0	1403	706	8,50	-125	Раствор бесцветный, прозрачный
		350	0	Следы	46	540	7,70	+135	Осадок темнозеленый
13	3:3:1	0	966	0	269	543	6,50	+170	Раствор прозрачный.
		350	650	0	75	535	5,40	+210	Осадок темнозеленый
11	3:3:2	0	820	0	457	473	7,20	-10	Раствор бесцветный, прозрачный
		350	320	0	57	430	6,10	+140	Осадок темнозеленый с голубым оттенком
12	3:3:4	0	628	0	702	353	8,85	+100	Раствор бесцветный, прозрачный
		350	0	Следы	25	240	7,80	+255	Осадок темнозеленый

\* 0 — данные в день постановки опыта; 350—370 — данные равновесного состояния системы.

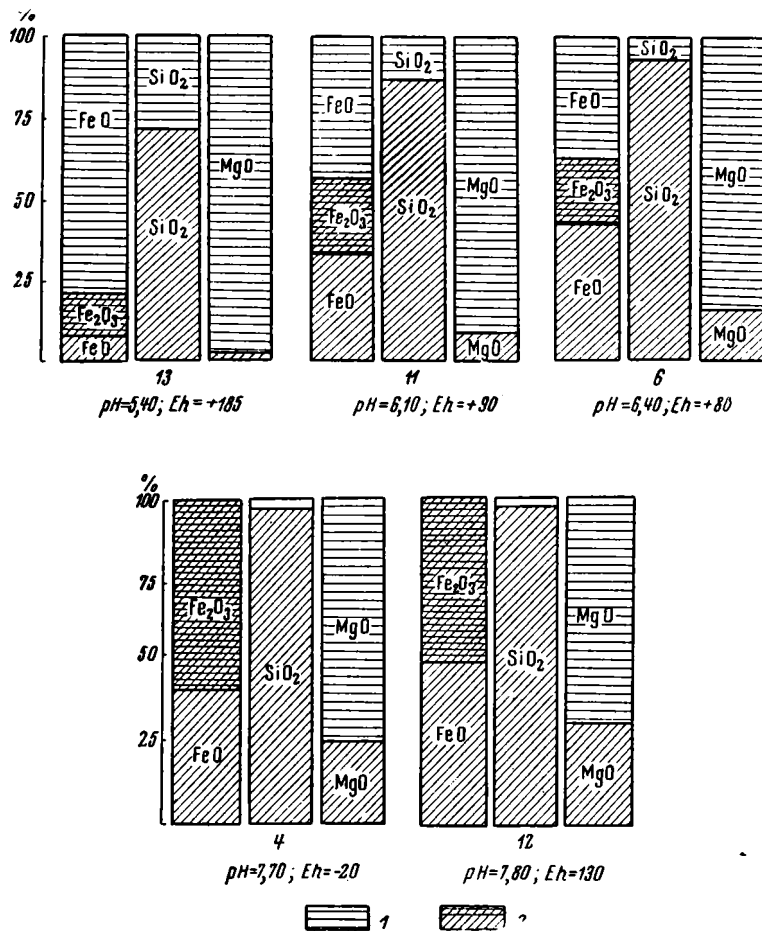
Таблица 30

Распределение химических компонентов между жидкой и твердой фазами при равновесном состоянии системы  $\text{FeSO}_4\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$  (в %)

№ опыта	pH	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		FeO		SiO <sub>2</sub>		MgO	
		жидкая	твердая	жидкая	твердая	жидкая	твердая	жидкая	твердая
13	5,40	0	15	78	7	28	72	98	2
11	6,10	0	26	43	31	12	88	93	7
5	6,12	0	40	45	15	9,2	90,8	90	10
7	6,20	0	28	34	38	1,4	98,6	90	10
6	6,40	0	20	41	39	5,0	95	91	9
4	7,70	0	58	0	42	3,3	96,7	76	24
12	7,80	0	50	0	50	3,5	96,5	68	32

осаждения приходится на кремнекислоту, у которой 90—98% переходит в осадок и лишь 2—10% остаются в растворе (табл. 29—30). Очевидно, здесь имеет значение большая концентрация взятого компонента (от 400 до 900 мг/л  $\text{SiO}_2$ ), с увеличением которой увеличивается и степень осаждения кремнекислоты.

Закисное железо в осадках с течением времени частично переходит в окисное; поэтому почти повсюду в твердой фазе около половины общего содержания железа падает на закисное и столько же на окисное.



Фиг. 33. Распределение химических компонентов системы  $\text{FeSO}_4$ — $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{MgSO}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$  между твердой и жидкой фазами при равновесном состоянии

1—жидкая фаза, 2—твердая фаза

По данным X. Т. Бриттона (1936), начало осаждения закисного железа соответствует  $\text{pH}=5,50$ . Наши опыты показывают, что при  $\text{pH}=6,12$  железо осаждается на 55% от общего его количества, а при  $\text{pH}=7,70$ — $7,80$ —на 100%; это согласуется с вышеприведенными данными относительно полного выпадения гидрозакиси железа.

В закисных системах при  $\text{pH}=7,70$  не наблюдалось стабилизации коллоидных частиц окиси железа в растворе под влиянием кремнекислоты, как это было отмечено в системах окисного типа. Очевидно, в этом случае имеет значение сильная концентрация кремнекислоты, обуславливающая



почти полное ее осаждение из раствора, в связи с чем влияние кремнекислоты на осаждение закиси железа отпадает.

Повышенное содержание железа в растворе в системах закисного типа по сравнению с окисными объясняется большей растворимостью двухвалентного железа по сравнению с трехвалентным.

Магний осаждается очень незначительно. Данные по опытам 4 и 5 показывают, что при  $pH=6,12$  в растворе сохраняется 90%  $MgO$ , тогда как в твердую фазу переходит 10%  $MgO$ ; при  $pH=7,70$  в растворе остается 76%  $MgO$ , а в твердую фазу переходит 24% ее.

Магний начинает заметно осаждаться при  $pH=7,70-7,80$ . Так как указанная величина  $pH$  не соответствует  $pH$  выпадения магния ни в виде гидроокиси, ни в виде силиката, то его осаждение можно объяснить, во-первых, адсорбцией окислами железа и кремнекислотой и, во-вторых, ускорением осаждения катиона  $Mg$  в присутствии других катионов в растворе.

С течением времени характер распределения химических компонентов между жидкой и твердой фазами изменяется весьма незначительно, с небольшими колебаниями в сторону растворения или осаждения (табл. 30).

Более заметно с течением времени меняются величины  $pH$  в сторону подкисления и особенно величины  $Eh$  в сторону окисления, что связано с появлением в осадке ионов  $Fe^{3+}$ . За счет появления последнего все отрицательные первоначальные значения  $Eh$  с течением времени заменяются положительными.

Таков общий характер осаждения из растворов химических компонентов. Учитывая их различные молекулярные отношения и разные концентрации, при анализе твердой фазы следует подходить индивидуально к каждому опыту.

Данные табл. 30 изображены на фиг. 33.

Измерения  $pH$  и  $Eh$  одновременно в жидкой и твердой фазах показали, что осадки имеют более восстановительный характер и более кислую реакцию, чем жидкая фаза.

В осадках системы  $FeSO_4-Na_2SiO_3-MgSO_4-H_2O$  при почти одинаковом содержании  $FeO$  и  $Fe_2O_3$  в интервалах  $pH$  от 6,0 до 7,20 величина  $Eh$  колеблется от +60 до +90 мв. В осадках этих же систем при содержании окисного железа 70% и закисного 30% окислительно-восстановительный потенциал увеличивается до (+155) —(+185) мв, что можно видеть из данных табл. 31.

Таблица 31  
Величины  $pH$  и  $Eh$  в зависимости от содержания гидроокиси и гидроокиса железа в осадках

Содержание, %		$Eh$	$pH$
$FeO$	$Fe_2O_3$		
48	52	+60	6,40
52	48	+90	6,10
47	53	+130	7,80
30	70	+155	6,00
30	70	+185	5,70

В сложных феррисиликатных системах при реакции, близкой к нейтральной, величина  $Eh+400$  мв говорит о полном отсутствии закисного железа в осадке. Величины  $Eh$  от отрицательных значений до +180 мв

свидетельствуют о содержании в осадках наряду с закисным железом в большем или меньшем количестве и окисного.

### 3) Анализ твердой фазы

Данные рентгеновского анализа говорят о начальной стадии раскристаллизации исследуемых осадков. Характер неоднократно обнаруженных слабых линий, по мнению рентгенолога ИГН АН СССР Н. Н. Слудской, типичен для минералов, имеющих хлоритовую решетку.

Таблица 32  
Дебаграммы \* осадков системы  $\text{FeSO}_4\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$

I	Осадок 6		Осадки 7, 5, 13, 11 и 12	Эталон хлорита**	
	через 30 суток,	через год		I	d
	d	d	d		
Оч. слабая	4,609	4,60	4,64	6—9	4,64—4,62
» »	2,579	2,58	2,57	6	2,58
» »	2,462	2,46	2,43	—	—
» »	—	1,55	1,56	7	1,54

\* Условия съемки: излучение Fe, диаметр камеры 57,9 мм, толщина столбика 0,6 мм.

\*\* По Мак-Мерчи (Селлецкий, 1939).

Как видно из табл. 32, величины межплоскостных расстояний для осадков и эталона хлорита совпадают. Осадки 7, 5, 13, 11 и 12 дали совершенно аналогичные рентгенограммы: на относительно интенсивном общем фоне заметны четыре очень широкие расплывчатые линии слабой интенсивности с близкими межплоскостными расстояниями, характерными для хлорита (по Мак-Мерчи). Как было указано выше, слабая интенсивность первых двух линий характерна для хлоритов, имеющих осадочное происхождение.

Повторная рентгенограмма уже окисленного осадка 7, показавшая слабые, но достаточно четкие линии, свойственные гетиту (табл. 33), оказалась отличной от рентгенограммы этого же осадка в неокисленном состоянии.

Таблица 33

Дебаграмма \* окисленного осадка системы  $\text{FeSO}_4\text{—MgSO}_4\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$

Осадок 7		Эталон гетита **		Осадок 7		Эталон гетита**	
I	d	I	d	I	d	I	d
3	4,27	10	4,21	1	2,25	5	2,25
1	3,82	—	—	1	1,723	7	1,72
1	2,46	9	2,45	1	1,495	6	1,50

\* Условия съемки: излучение Fe, диаметр камеры 57,9 мм, толщина столбика 0,66 мм.

\*\* Дебаграммы эталона гетита взяты из работы И. Д. Селлецкого (1941).

Данные рентгеновского анализа еще раз показывают возможность перехода хлоритов в гетиты при окислении.

В природных условиях хлориты большею частью представляют собой скрытокристаллические образования, не поляризующие под микроскопом.

Микроскопический анализ полученных синтетических продуктов не обнаружил каких-либо кристаллов, а показал аморфное или скрытокристаллическое состояние. Все осадки указанной системы дают под микроскопом одну и ту же картину: на фоне изотропной зеленоватой массы разбросаны зеленые же, но более темные сгустки, с едва заметной поляризацией.

Внешний вид синтетических осадков под микроскопом почти не отличается от внешнего вида природного хлорита (мы сравнивали с хлоритом, встречающимся в виде прожилка среди бокситов Соколовского месторождения); вообще большинство природных хлоритов, особенно осадочного происхождения, обладает субмикроскопическим строением.

Полученные нами синтетические продукты по своему химическому составу близки к природным минералам хлоритовой группы. Эти осадки синтезировались из растворов различных концентраций при различных соотношениях химических компонентов, что привело к некоторым колебаниям их химического состава (табл. 34), которые, однако, находятся в пределах, указанных и для природных хлоритов.

Для определения количества кремнекислоты, связанной с железом, было проведено извлечение аморфной кремнекислоты при помощи 5% -ного раствора соды. Данные этого определения показывают, что в содовую вытяжку перешло в большинстве опытов незначительное количество аморфной  $\text{SiO}_2$  (от 2 до 11%). Остальное ее количество связано с железом.

Структурные формулы полученных осадков, рассчитанные по данным химических анализов, имеют следующий вид:

Для опыта 7 —  $[\text{Si}_{3,94} \cdot \text{Fe}_{0,06}^{\dots}]^{4,00} \{[\text{Fe}_{2,31}^{\dots}] [\text{Fe}_{2,11}^{\dots} \cdot \text{Mg}_{0,42}]^{2,53}\}^{4,84}$ , или, если принять  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  за единицу, то  $2,14 \text{RO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3,33 \text{SiO}_2$ , где  $\frac{\text{RO}}{\text{SiO}_2} = 0,64$ ;  $\frac{\text{R}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} = 0,30$ .

Для опыта 6 —  $[\text{Si}_{3,98} \cdot \text{Fe}_{0,02}^{\dots}]^{4,00} \{[\text{Fe}_{1,69}^{\dots}] [\text{Fe}_{3,09}^{\dots} \cdot \text{Mg}_{0,38}]^{3,47}\}^{5,16}$  или, если принять  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  за единицу, то  $4,04 \text{RO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4,66 \text{SiO}_2$ , где  $\frac{\text{RO}}{\text{SiO}_2} = 1,148$ ;  $\frac{\text{R}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} = 0,21$ .

Для опыта 5 —  $[\text{Si}_{3,99} \cdot \text{Fe}_{0,01}^{\dots}]^{4,00} \{[\text{Fe}_{2,81}^{\dots}] [\text{Fe}_{1,33}^{\dots} \cdot \text{Mg}_{0,52}]^{1,85}\}^{4,66}$  или  $1,31 \text{RO} \times \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2,83 \text{SiO}_2$ , где  $\frac{\text{RO}}{\text{SiO}_2} = 0,46$ ;  $\frac{\text{R}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} = 0,35$ .

Для опыта 4 —  $[\text{Si}_{3,79} \cdot \text{Fe}_{0,21}^{\dots}]^{4,00} \{[\text{Fe}_{2,18}^{\dots}] [\text{Fe}_{1,73}^{\dots} \cdot \text{Mg}_{1,11}]^{2,84}\}^{5,02}$  или  $2,37 \text{RO} \times \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3,16 \text{SiO}_2$ , где  $\frac{\text{RO}}{\text{SiO}_2} = 0,75$ ;  $\frac{\text{R}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} = 0,32$ .

Для опыта 13 —  $[\text{Si}_{3,40} \cdot \text{Fe}_{0,6}^{\dots}]^{4,00} \{[\text{Fe}_{2,81}^{\dots}] [\text{Fe}_{1,74}^{\dots} \cdot \text{Mg}_{0,18}]^{1,92}\}^{4,73}$  или  $1,07 \text{RO} \times \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,92 \text{SiO}_2$ , где  $\frac{\text{RO}}{\text{SiO}_2} = 0,55$ ;  $\frac{\text{R}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} = 0,52$ .

Для опыта 11 —  $[\text{Si}_{3,93} \cdot \text{Fe}_{0,07}^{\dots}]^{4,00} \{[\text{Fe}_{2,04}^{\dots}] [\text{Fe}_{2,65}^{\dots} \cdot \text{Mg}_{0,43}]^{3,08}\}^{5,12}$  или  $2,88 \text{RO} \times \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3,72 \text{SiO}_2$ , где  $\frac{\text{RO}}{\text{SiO}_2} = 0,77$ ;  $\frac{\text{R}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} = 0,27$ .

Для опыта 12 —  $[\text{Si}_{3,83} \cdot \text{Fe}_{0,17}^{\dots}]^{4,00} \{[\text{Fe}_{1,92}^{\dots}] [\text{Fe}_{2,10}^{\dots} \cdot \text{Mg}_{1,15}]^{3,25}\}^{5,17}$  или  $3,09 \text{RO} \times \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3,63 \text{SiO}_2$ , где  $\frac{\text{RO}}{\text{SiO}_2} = 0,85$ ;  $\frac{\text{R}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} = 0,28$ .

№ опыта	Химический состав, % на абсолютно сухую					
	гигроскопическая вода	кристаллизационная вода	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO
7	14,33	10,96	38,16	26,75	21,45	2,42
6	19,62	11,08	38,95	18,00	29,07	2,00
5	15,37	10,81	49,71	25,97	11,00	2,39
4	16,65	10,68	41,29	25,24	16,44	5,88
13	9,46	14,92	31,16	38,23	16,60	0,96
11	14,33	9,88	35,93	24,08	26,83	2,45
12	11,82	14,02	39,90	21,88	19,69	6,00

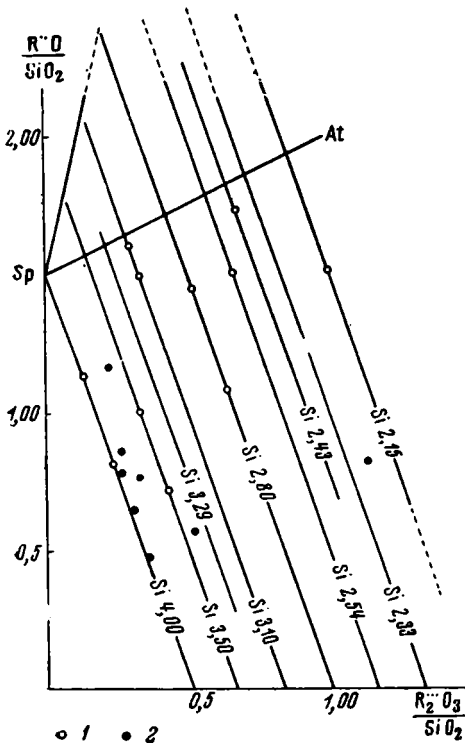
\* За вычетом аморфной SiO<sub>2</sub>.

Как следует из работ Д. П. Сердюченко (1947—1948), хлориты имеют различный химический состав. Химические анализы природных хлоритов и расчет их на рентгеноструктурные формулы показали, что в тетраэдрических слоях количество атомов Si колеблется от 4 до 2, места кремния замещаются Al и Fe<sup>III</sup>.

Каждая группа хлоритов с постоянными тетраэдрическими и переменными октаэдрическими слоями образует определенный изоморфный хлоритовый ряд. Один ряд от другого отличается различным содержанием Si, Al, Fe<sup>III</sup>, Fe<sup>II</sup> и т. д. (фиг. 34).

Структурные формулы наших синтетических осадков, рассчитанные по данным химических анализов на 14 атомов кислорода, заставляют предположить принадлежность полученных продуктов к минералам хлоритовой группы с разными соотношениями  $\frac{RO}{SiO_2}$  и  $\frac{R_2O_3}{SiO_2}$  и различным количеством атомов Si (от 4 до 3,16). Подставляя полученные значения в систему, построенную Д. П. Сердюченко для природных минералов хлоритовой группы, можно видеть, что эти значения вполне укладываются в такую систему.

Химический состав синтетических хлоритов зависит от физико-химических условий их образования. При pH=6,0 и Eh от +60 до +80 мв образуются осадки с наибольшим содержанием закисного железа.



Фиг. 34. Изоморфные ряды хлоритов

1—природные хлориты, по Д. П. Сердюченко;  
2—синтетические осадки, полученные авторами

осадков системы  $\text{FeSO}_4\text{—MgSO}_4\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ 

навеску		рН	Eh	Молекулярные отношения: $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO} : \text{MgO} : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O}^*$
сумма	аморфная $\text{SiO}_2$			
99,74	4,80	6,40	+60	1,00 : 1,80 : 0,34 : 3,33 : 3,60
99,10	7,62	6,40	+80	1,00 : 3,60 : 0,44 : 4,66 : 5,40
99,88	22,15	6,00	+155	1,00 : 0,94 : 0,37 : 2,83 : 3,74
99,53	11,29	7,85	-20	1,00 : 1,44 : 0,93 : 3,16 : 3,92
101,87	3,60	5,70	+185	1,00 : 0,97 : 0,10 : 1,92 : 3,47
99,17	2,45	6,10	+90	1,00 : 2,48 : 0,40 : 3,72 : 3,67
101,49	10,00	7,80	+130	1,00 : 2,00 : 1,09 : 3,63 : 5,69

В более щелочной среде при  $\text{pH}=7,80$  и  $\text{Eh}+130$  мв образуются осадки с наибольшим содержанием магния.

3. Система  $\text{FeSO}_4\text{—Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{—MgSO}_4\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ 

Опыты ставились с молекулярными отношениями компонентов  $\text{FeO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} : \text{SiO}_2 = 3 : 3 : 3 : 2$  в интервалах  $\text{pH}$  от 5,84 до 8,15 и в интервалах  $\text{Eh}$  от -120 до +200 мв. Опыты выдерживались при  $20^\circ\text{C}$  и анализировались через 60, 150 и 300 суток (табл. 35—38).

Осадки системы отфильтровывались, промывались спиртом и после высушивания под током азота подвергались химическому анализу с определенным гигроскопической и кристаллизационной воды,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$ .

Таблица 35

Химический состав и физико-химические показатели жидкой фазы системы  $\text{FeSO}_4\text{—Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{—MgSO}_4\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ 

№ опыта	$\text{FeO}:\text{Al}_2\text{O}_3:$ $:\text{MgO}:\text{SiO}_2$	Число суток*	рН	Eh	Концентрация, мг/л				
					FeO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	MgO	$\text{Al}_2\text{O}_3$
10	3 : 3 : 3 : 2	0	8,80	-120	476	0	264	266	672
		350	8,15	+210	20	0	10	66	316
11	3 : 3 : 3 : 2	0	5,92	+200	579	0	321	323	816
		350	5,84	+260	274	32	20	200	444
12	3 : 3 : 3 : 2	0	6,20	+130	916	0	509	512	1293
		350	6,90	+170	0,0	7	19	480	469
13	3 : 3 : 3 : 2	0	6,72	+90	904	0	502	506	1209
		350	7,30	+130	0,6	1,0	17	370	221

\* 0 — данные в день постановки опытов; 350 — данные равновесного состояния системы.

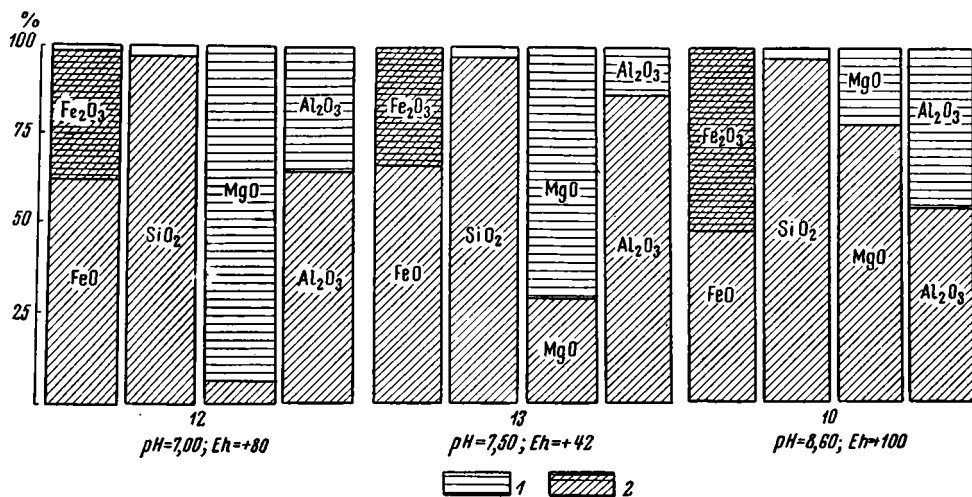
Во всех опытах жидкая фаза представляла собой бесцветный прозрачный раствор, а твердая фаза — осадки темнозеленого цвета, со слабым

Распределение химических компонентов между жидкой и твердой фазами при равновесном состоянии системы (в %) (фиг. 35)

№ опыта	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		FeO		SiO <sub>2</sub>		MgO		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	жидкая	твердая	жидкая	твердая	жидкая	твердая	жидкая	твердая	жидкая	твердая
10	0	54	4	42	3	97	24	76	47	53
12	0,6	37,5	—	62	3,7	96,3	93	7	36	64
13	0,1	33,8	0,1	66	3,4	96,6	73	27	18,2	81,8

желтоватым оттенком. Твердая фаза опыта 11 была сильнее затронута процессами окисления.

Характер осаждения химических компонентов в системе, включающей



Фиг. 35. Распределение химических компонентов системы FeSO<sub>4</sub> — Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> — Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> — MgSO<sub>4</sub> — H<sub>2</sub>O между твердой и жидкой фазами при равновесном состоянии

1 — жидкая фаза; 2 — твердая фаза

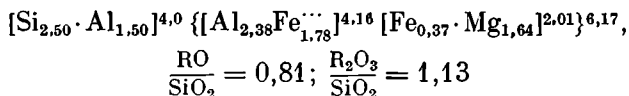
алюминий, примерно такой же, как и в описанных закисных системах без алюминия, т. е. быстрое и почти полное (99—97%) осаждение кремнекислоты, более медленное и неполное (максимум на 66%) осаждение двухвалентного железа и значительное по сравнению с окисными системами осаждение магния. Последнее, вероятно, происходит частично вследствие адсорбции магния осадком, частично же — при более высоких значениях pH (8,15) вследствие начала осаждения силиката магния. С течением времени закисное железо отчасти превращается в окисное, так что в осадках встречается как окисное, так и закисное железо. Распределение химических компонентов между твердой и жидкой фазами дано в табл. 36.

Как и в предыдущих системах закисного типа, анализ содовой вытяжки показывает, что большая часть кремнекислоты находится в свя-

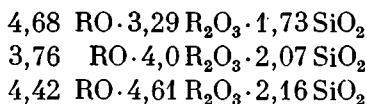
занной форме и только незначительный процент ее попадает в содовую вытяжку.

Осадок опыта 11, сформировавшийся при  $pH = 6,0$ , отличается наибольшим содержанием кремнекислоты и может быть отнесен на основании схемы Д. П. Сердюченко к изоморфному ряду минералов хлоритовой группы с наименьшим количеством кремнезема в тетраэдре.

Остальные осадки, вероятно, не могут быть отнесены к минералам хлоритового ряда вследствие незначительного содержания кремнекислоты. Структурная формула для осадка 11, вычисленная на основании данных химического анализа, имеет следующий вид:



или, выражая в молекулярных отношениях,  $-2,26RO \cdot 3,18R_2O_3 \cdot 2,80SiO_2$ . Молекулярные отношения остальных осадков могут быть выражены следующим образом:



Данные рентгеновского анализа обнаруживают почти полное аморфное состояние полученных синтетических осадков. На дебаеграмме наблюдаются пять едва заметных линий (табл. 37), расшифровать которые не удалось. Наличие этих линий все же свидетельствует о скрытокристаллическом состоянии вещества.

Минералогический анализ полученных синтетических осадков также показывает их почти аморфное состояние. Осадки представляют собой зеленоватую изотропную массу с разбросанными в ней сгустками темнозеленого цвета. Из-за быстрой окисляемости осадка показатель преломления зеленой изотропной массы измерить не удалось.

Таким образом, согласно полученным результатам, по всем системам закисного типа при  $pH = 6,00 - 6,70$  и в интервале  $Eh$  от  $-20$  до  $+250$  мв при высокой концентрации закисного железа в растворе в присутствии кремнекислоты и магния могут с течением времени возникать скрытокристаллические соединения, близкие по типу к минералам хлоритового ряда. Эти соединения содержат как закисное, так и окисное железо и по своему химическому составу и данным рентгеновского анализа близки к природным хлоритам. По данным химического и рентгеновского анализов, состав большинства осадков, полученных в системах с наличием алюминия, отклоняется от состава минералов хлоритовой группы и не укладывается в систему ее изоморфных рядов (табл. 38).

Таблица 37

Дебаеграмма\* осадка 10 системы  $FeSO_4 - Al_2(SO_4)_3 - MgSO_4 - Na_2SiO_3 - 2O$

$\lambda$	$d$
1	4,70
1	4,22
1	3,78
1	2,58
1	1,527

\* Условия съемки: излучение Fe, диаметр камеры 57,9 мм, толщина столбика 0,6 мм.

## Химический состав и физико-химические показатели синтетических

№ опыта	Гигроскопическая вода,	Кристаллизационная вода	Химический состав, % на абсолютно				
			SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
10	14,92	25,13	12,10	15,41	14,42	22,46	9,98
11	21,90	16,40	23,60	19,59	3,66	27,18	9,00
12	18,15	25,60	12,95	13,33	21,05	25,39	0,81
13	17,79	25,72	12,16	12,04	17,64	27,68	3,46

\* За вычетом аморфной SiO<sub>2</sub>.

### ВЫВОДЫ

Изучение физико-химических систем равновесий имеет большое значение для выяснения физико-химической обстановки возникновения осадочных образований хемогенного происхождения.

Работа над системами равновесия ферри- и ферросиликатного типа позволила нам, с одной стороны, выявить закономерности осаждения химических компонентов из растворов в зависимости от концентрации, физико-химических показателей среды (рН и Eh) и времени, а с другой — изучить характер и природу осадков, образовавшихся при определенных физико-химических условиях среды.

До сих пор не уделялось достаточного внимания изучению феррисиликатных систем равновесия и анализу синтетических продуктов, полученных при данном равновесном состоянии системы. Поэтому те результаты, которые мы получили при исследовании данных фаз наших систем, являются первым шагом в этой области.

### ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОСАЖДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ РАСТВОРОВ

1. Осаждение гидроокиси железа определяется значением рН среды и зависит от вида аниона, связанного с железом. Осаждение гидроокиси железа в сульфатной системе начинается при рН=2,2, в хлоридной — при рН=4,60—5,0. Максимальное осаждение приурочено в обоих случаях к рН=6,5—7,0.

Осаждение гидроокиси железа в морской воде нормальной солености, где присутствуют как Cl<sup>-</sup>, так и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, наблюдается при рН=3,0. Очевидно, в этом случае на осаждение гидроокиси железа оказывает влияние коагулирующая способность солей.

Осаждение гидроокиси железа из раствора FeSO<sub>4</sub> в связи с большой растворимостью ее по сравнению с гидроокисью начинается при рН=5,45; при рН=6,50 гидроокись железа оседает полностью.

2. Если в растворе одновременно находятся железо и кремнекислота, то характер осаждения гидроокиси железа в зависимости от рН среды несколько меняется. Осаждение железа из растворов в феррисиликатных сульфатных системах начинается при рН=2,13, в хлоридных — при рН=4,60. В обеих системах максимум осаждения гидроокиси железа приурочен к рН=6,50—6,80.



осадков системы  $\text{FeSO}_4\text{—Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ 

сухую навеску		рН	Ен	Молекулярные отношения $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{FeO} : \text{MgO} : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O}^*$
сумма	аморфная $\text{SiO}_2$			
99,50	2,20	8,60	+100	1 : 2,29 : 2,06 : 2,62 : 1,72 : 14,58
99,43	3,10	6,00	+120	1 : 2,18 : 0,42 : 1,84 : 2,80 : 7,46
99,13	2,64	7,00	+80	1 : 3,00 : 3,52 : 0,24 : 2,07 : 17,10
98,70	2,45	7,50	+42	1 : 3,61 : 3,27 : 1,15 : 2,16 : 19,20

При  $\text{pH}=7,0$  и выше растворимость гидроокиси железа заметно увеличивается вследствие присутствия кремнекислоты, оказывающей при этих значениях  $\text{pH}$  защитное действие на частицы золя гидроокиси железа. Как известно, изоэлектрическая точка золя гидроокиси железа лежит при  $\text{pH}=7,0$ , в более щелочной среде он меняет свой положительный заряд на отрицательный, и потому кремнекислота и гидроокись железа оказываются заряженными одноименно.

В системах закисного типа при  $\text{pH}=7,70$  не наблюдается стабилизации коллоидных частиц гидрозакиси железа в растворе под влиянием кремнекислоты, как это имело место в системах окисного типа. Очевидно, в этом случае играет роль сильная концентрация кремнекислоты, обуславливающая почти полное ее осаждение из раствора, поэтому влияние кремнекислоты на частицы гидрозакиси железа отпадает.

3. Осаждение кремнекислоты из раствора кремнекислого натрия при различных значениях  $\text{pH}$  (от 3 до 9) находится в тесной зависимости не только от  $\text{pH}$  среды, но и от концентрации  $\text{SiO}_2$  в растворе и от времени ее осаждения. Чем концентрация слабее, тем больший период времени необходим для осаждения кремнекислоты при одинаковых величинах  $\text{pH}$ .

4. Осаждение кремнекислоты в феррисиликатных (сульфатных и хлоридных) системах в присутствии железа носит несколько иной характер. В интервале  $\text{pH}$  от 3 до 9 наблюдается медленное и постепенное осаждение  $\text{SiO}_2$  из растворов слабых концентраций (60—100 мг/л) с заметным увеличением степени осаждения по мере подщелачивания среды. Количество кремнекислоты, осажденной из растворов феррисиликатных систем, значительно превосходит ее количество, осаждающееся из раствора кремнекислого натрия при тех же значениях  $\text{pH}$  и той же концентрации. Это можно объяснить взаимной коагуляцией золь кремнекислоты и гидроокиси железа. В закисных системах при концентрации  $\text{SiO}_2$  в растворе 400—500 мг/л она оказывается мало устойчивой и почти нацело осаждаётся при  $\text{pH}=6,50\text{—}7,0$ .

5. На осаждение  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  из раствора  $\text{MgCl}_2$  в зависимости от  $\text{pH}$  среды существенное влияние оказывают концентрация  $\text{MgO}$  в растворе и время. Процесс осаждения  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  из растворов сильных концентраций (2000—1400 мг/л  $\text{MgO}$ ) протекает довольно быстро при  $\text{pH}=10,50$ . При концентрации 300 мг/л процесс осаждения гидроокиси магния идет замедленно. При концентрации  $\text{MgO}$  в 100 мг/л за этот же промежуток времени при том же  $\text{pH}$  не наблюдалось никакого осаждения.

6. Осаждение магния в ферро- и феррисиликатных системах связано с присутствием кремнекислоты и железа в растворе. Едва заметное осажде-

ние  $MgO$  в сульфатных системах начинается при  $pH=5,0$ , в хлоридных — при  $pH=6,80$ . Осаждение магния в этих интервалах  $pH$  вызвано поглощением катиона магния коллоидными частицами осадка, а также ускорением осаждения гидроокиси магния в присутствии других катионов в растворе. Вообще же следует заметить, что  $pH$  осаждения гидроокиси магния равняется 10,5, а его силиката — 9,50.

7. Осаждение натрия из растворов слабых концентраций (70—100 мг/л) обнаружено не было ни в сульфатных, ни в хлоридных системах. При концентрации натрия 1000 мг/л было найдено 2,14%  $Na_2O$  в осадке хлорита, что можно объяснить адсорбцией его осадком.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ СИСТЕМЫ

1. В системах окисного типа наблюдается пропорциональная связь между величинами  $pH$  и  $Eh$  и концентрацией окисного железа в растворе. По мере возрастания величины  $pH$  уменьшается концентрация железа в растворе и вместе с тем величина окислительно-восстановительного потенциала. При  $pH=2,13$  и  $Eh=+770$  в растворе содержится  $Fe_2O_3$  в количестве 45 мг/л; при  $pH=3,40$  и  $Eh=+693$  мв — 0,800 мг/л  $Fe_2O_3$  и, наконец, при  $pH=6,0$  и  $Eh=+500$  мв — от 0,150 до 0,200 мг/л  $Fe_2O_3$ .

2. Существует определенная зависимость между содержанием в осадках окисного и закисного железа и окислительно-восстановительным потенциалом. При  $pH=6,0-7,0$  при почти одинаковом содержании как окисного, так и закисного железа величина  $Eh$  колеблется от +60 до +80 мв. При явном преобладании закисного железа над окисным значение  $Eh$  колеблется от —22 до —100 мв. При содержании окисного железа до 70%  $Eh$  увеличивается до +130 и +160 мв. При содержании в осадках только окисного железа величина  $Eh$  в тех же интервалах  $pH$  достигает +370 и +400 мв. Гидрат закиси железа, свежеосажденный из раствора  $FeSO_4$  при  $pH=6,50$ , имеет величину  $Eh$ , равную — 500 мв.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ

1. В феррисиликатных сульфатных системах как с присутствием магния, так и без него в интервалах  $pH$  от 2,0 до 3,0 образуются два минералогических типа осадков:

а) В кислых полях  $pH$  от 2,0 до 4,50 образуется хорошо раскристаллизованный гетит или гидрогетит, о чем свидетельствуют данные рентгеновского, термического, микроскопического и химического анализов.

б) В слабо кислых, нейтральных и слабо щелочных полях образуются скрытокристаллические силикаты железа. Эти феррисиликаты почти аморфные, но четкие стехиометрические отношения химических компонентов, некоторая «упорядоченность» структуры осадков, по данным рентгеновского анализа, и слабая их анизотропность свидетельствуют о самой начальной стадии раскристаллизации вещества. В системах без магния образуются феррисиликаты типа  $Fe_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ , где значения  $n$  заключены в промежутке от 1 до 7. В системах с магнием получены осадки типа  $Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nMgO \cdot 6H_2O$ , где  $n=0,5-2,5$ .

2. В феррисиликатных хлоридных системах в интервалах  $pH$  от 4,50 до 8,0 образуются скрытокристаллические соединения типа феррисиликатов. В системах без магния при  $pH=4,50-5,50$  получены осадки типа  $3Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 5-7H_2O$ .

В более щелочных полях при  $pH=7,0-8,0$  образуются феррисиликаты другого состава —  $Fe_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ . В системах с магнием при  $pH=7,0$  данными химического и рентгеновского анализов установлено образо-

вание феррисиликата магнезиального типа состава  $0,5\text{MgO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

3. Изучение феррисиликатных систем без участия алюминия показало возможность образования в лабораторных условиях продуктов, близких к минералам хлоритовой группы. Образование этих минералов идет в определенных границах pH и окислительно-восстановительного потенциала: в среде, близкой к нейтральной, при  $\text{pH} = 6,50 - 7,0$  и при величинах Eh, не превышающих +260 мв. По химическому составу и данным рентгеновского анализа, полученные синтетические осадки близки к хлоритовым образованиям. Эти осадки очень неустойчивы на воздухе, и, быстро окисляясь, превращаются в гетит и гидрогетит, обнаруживая на дебаграммах линии, характерные для этих минералов.

Структурные формулы, рассчитанные по данным химического анализа, заставляют предполагать принадлежность полученных синтетических продуктов к минералам хлоритовой группы с различными отношениями  $\frac{\text{RO}}{\text{SiO}_2}$  и  $\frac{\text{R}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$  и различным количеством атомов Si в тетраэдрах (от 4 до 3,15).

4. Синтетические осадки, полученные в феррисиликатной системе с участием алюминия, по данным химического и рентгеновского анализов, отличаются от минералов хлоритовой группы и не укладываются в систему ее изоморфных рядов.

5. Полученные синтетические осадки всех систем мало растворимы в 20%-ной соляной кислоте при нормальной температуре, но растворимы на 75% в 0,5%-ной HCl при нагревании.

6. Значения окислительно-восстановительного потенциала при реакции, близкой к нейтральной, являются одним из факторов, показывающих возможность образования в природе тех или иных минералов. Величина Eh +400 мв и выше говорит о полном отсутствии в объекте закисного железа и, следовательно, о возможности возникновения здесь минералов окисного типа (гетито-лимонитовый ряд). Величина Eh, не превышающая +250 мв, показывает, что в осадке наряду с закисным железом содержится и некоторое количество окисного. В этих условиях возникают минералы хлорито-сидеритового ряда.

7. Указанные границы Eh, при которых могут образовываться минералы окисного и закисного типов, найденные нами при экспериментальной работе, были установлены также и при исследовании современных железорудных осадков, отлагающихся в озере Пуннус-ярви (Ленинградская область), где образование руды, состоящей в основном из минералов гидроокси железа, приурочено к среде, характеризующейся величиной Eh, равной от +400 до +600 мв. В илах, содержащих как окисное, так и закисное железо, наблюдалась величина Eh, равная от +30 до -200 мв.

8. Работа по синтезированию железистых силикатов далеко еще не закончена и служит лишь первым этапом к решению сложных вопросов, связанных с кристаллизацией и условиями осаждения рудообразующих соединений.

В дальнейшем при постановке подобных синтетических работ следует обратить внимание на температурный фактор, выяснить влияние органического вещества, разработать способы устойчивости и сохранения от окисления продуктов хлоритового типа, добиться получения глиноземных хлоритов и попытаться создать вещества определенной структуры, близкой к структуре природных соединений.

- Антипов - Каратаев И. Н. К вопросу о миграции железа. В кн.: Тр. Конференции по генезису руд железа, алюминия и марганца. М.—Л., Изд-во Акад. наук СССР, 1937.
- Антипов - Каратаев И. Н., Вишняков А. П. и Сочеванов В. Г. К изучению почвенного поглощающего комплекса. Тр. Ленингр. отд. ВИУАА им. К. К. Гедройца, вып. 23, 1933.
- Бетехин А. Г. Минералогия. М., Госгеолиздат, 1950.
- Болдырев А. К. и др. Рентгенометрический определитель минералов. Зап. Ленингр. горного ин-та, 13, вып. 1, 1939.
- Бриттон Х. Т. Водородные ионы. Определение и значение их в теоретической и прикладной химии. Л., Химтеоретиздат, 1936.
- Винчелл А. Н. Оптика и микроскопия искусственных минералов. Л., Госхимтехиздат, 1933.
- Гинзбург И. П. и Рукавишников А. А. Минералы древней коры выветривания Урала. М., Изд-во Акад. наук СССР, 1951.
- Земятченский П. А. Каолиновые образования южной России. Тр. СПб. общ. естествоиспыт., 21, вып. 2, 1896.
- Ковда В. А. К вопросу о движении и накоплении кремнезема в засоленных почвах. Тр. Почв. ин-та Акад. наук СССР, вып. 1, 1940.
- Казakov А. В. Фосфатные фации. Происхождение фосфоритов и геологические факторы формирования месторождений. Тр. Научн. ин-та по удобр. и инсектофунг. им. Я. В. Самойлова, вып. 145, 1939.
- Курнаков Н. С. и Роде Е. Я. О химической природе естественных гидратов окиси железа. Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, 3, вып. 1, 1926.
- Роде А. А. Определение малых количеств кремнекислоты в природных растворах. Почвоведение, 1947, № 4
- Седлецкий И. Д. Почвенная рентгенография. М.—Л., Изд-во Акад. наук СССР, 1939.
- Седлецкий И. Д. Рентгенографические таблицы для определения коллоидных минералов почв. М.—Л., Изд-во Акад. наук СССР, 1941.
- Сердюченко Д. П. О магнезиально-глиноземных гидросиликатах изоморфного ряда серпентин — паракаолинит. Докл. Акад. наук СССР, 58, № 9, 1947.
- Сердюченко Д. П. О химической конституции хлоритов. Докл. Акад. наук СССР, 60, № 9, 1948.
- Симаков В. Н. О взаимодействии солей гидрата окиси железа, алюминия, кремнекислоты и перекиси марганца. Сообщ. отд. почвоведения Гос. ин-та опытно-агроном., новая серия, 3, 1928.
- Friedel G. et Granjean F. Synthèse de chlorites par action des solutions alcalines sur le pyroxène. Bull. Soc. franç. de min., 32, 1909.
- Goldstaub M. S. Etude de quelques dérivés de l'oxyde ferrique ( $\text{FeO.OH}$ ,  $\text{FeONa}$ ,  $\text{FeOCl}$ ), détermination de leurs structures. Bull. Soc. franç. de min., 58, No 1—2, 1935.
- Lapin L. u. Kill W. Die Kolorimetrische Bestimmung des Eisen in den Trink- und Abflusswasser. Zs. Hygiene u. Infektions — Krankheiten, 4, 1931.
- Lorber H. Einfache mikrokolorimetrische Eisenbestimmungsmethode. Biochem. Zs., 181, 1927.
- Moore E. S. a. Maynard J. E. Solution, transportation and precipitation of iron and silica. Econ. Geol., 24, No 3—6, 1929.
- Niggli P. Einige vorläufige hydrothermale Synthesen. Zs. anorg. Chem., 84, 1914.
- Noll W. Synthese des Kaolins. Fortschr. Min., Kristallogr. u. Petrogr., 17, Th. 1, 1932.
- Noll W. 1. Hydrothermale Synthese des Kaolins. Zs. Kristallogr., Abt. B. 45, Th. 2, 1934.
- Noll W. 2. Zur genetischen Deutung der hydrothermalen Kaolinsynthese. Zbl. Min., Geol. u. Paläont., Abt. A, 1, 1934.
- Noll W. 1. Mineralbildung in system  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$ . N. J. Min., Geol. u. Paläont., Abt. A, Beil-Bd. 70, Th. 1, 1936.
- Noll W. 2. Synthese des Montmorillonites. Chemie der Erde. Zs. Chem. Min., Petropr., Geol. u. Bodenkunde, 10, H. 2, Th. 2, 1936.
- Posnjak E. The System  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ — $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . Amer. Journ. Sci., 25, April, 1933.
- Posnjak E. a. Merwin H. The system  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ — $\text{SO}_3$ — $\text{H}_2\text{O}$ . Journ. Amer. Chem. Soc., 44, 1922.
- Tamm O. Über die Oxalatmethode in der chemischen Bodenanalyse. Medd. fr. Stokh-Skogsförs, N. 27, 1934.
- Schwarz R. u. Brenner Th. Über synthetische Aluminiumsilikate und deren Beziehungen zum Kaolin. Ber. Deutsch. chem. Gesellsch., 56, 1923.

## О Г Л А В Л Е Н И Е

Введение . . . . .	3
I. История вопроса . . . . .	4
II. Методика исследования . . . . .	7
III. Некоторые данные по осаждению кремнекислоты, магния и железа . . . . .	12
IV. Системы равновесий окисного типа . . . . .	19
V. Системы равновесий закисного типа . . . . .	47
Выводы . . . . .	62

*Елена Ивановна Соколова, Лидия Павловна Листова  
и Анна Зимильевна Вайнштейн*

**Ферросиликатные и ферросиликатные  
сульфатные и хлоридные  
системы равновесия  
(Труды Геологического института, вып. 3)**

*Утверждено к печати  
Геологическим институтом  
Академии наук СССР*

*Редактор издательства Е. И. Зальцман  
Технический редактор С. М. Полесицкая  
Корректор В. Т. Макаров*

*РИСО АН СССР № 18-27В. Сдано в набор 6/II 1956 г.  
Подп. в печать 27/IV 1956 г. Формат бум. 70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Печ. л. 4,25=5,82+6 вкл. Уч.-изд. лист. 5,3+0,5=5,8  
Тираж 2000. Т-04803. Изд. № 170. Тип. зак. 135  
Цена 4 р. 30 к.*

*Издательство Академии наук СССР  
Москва Б-64, Подсосенский пер., д. 21  
2-я типография Издательства АН СССР.  
Москва Г-99, Шубинский пер., д. 10*

4 руб. 30 коп.