

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р
О Р Д Е Н А Л Е Н И Н А К О Л Ъ С К И Й Ф И Л И А Л и м . С . М . К И Р О В А .

ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ВЕРМИКУЛИТА

(Труды совещания по проблеме
изучения и применения
вермикулита)

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Ленинградское отделение
Ленинград • 1970

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ В ВЕРМИКУЛИТЕ В ЦЕЛЯХ ЕГО ПОЛНОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Свойства вермикулита во многом определяются характером обменных катионов, заполняющих совместно с молекулами воды межпакетное пространство в решетке этого минерала. При детальном изучении вермикулита, кроме обычного химического анализа, необходимо поэтому количественное определение обменных катионов. Особенно это важно, когда производится расчет химической формулы минерала и выясняется зависимость свойств вермикулита от его состава.

Данных обычного химического анализа для расчета формулы вермикулита недостаточно, так как некоторые катионы, например магний, могут входить и в структуру октаэдрического слоя, и находиться в межслоевой области. Формулы богатых водой слоистых силикатов из-за большой неопределенности в характере содержащейся в них воды рассчитываются по катионам [1]. Применявшиеся ранее расчетные методы определения количества обменных катионов в формульной единице неточны, так как проводятся с рядом допущений — на 22 валентности, а не на 7 катионов. В литературе нет примеров удовлетворительного расчета формул вермикулитов, так как прямого определения обменных катионов обычно не производится. Большое количество химических анализов вермикулита не может быть использовано в обобщающих работах по кристаллохимии и минералогии этого минерала только потому, что все они, как правило, неполные.

Цель настоящей статьи — разработка простого и надежного способа определения количества межслоевых (обменных) катионов (кальция и магния), необходимого для расчета формул вермикулитов на 7 катионов, т. е. сугубо по данным химического анализа, без каких-либо допущений. Для определения обменных катионов в различных материалах применяются следующие методы: выщелачивание растворами кислот, электродиализ, выщелачивание растворами солей, комплексообразование (например, с трилоном-В).

Растворы кислот непригодны для определения обменных катионов в вермикулите, так как установлено, что минералы, обладающие большой обменной емкостью (в том числе и вермикулит), при такой обработке даже в течение короткого промежутка времени (30 мин.) разрушаются. Вымывание полуторных окислов и магния из решетки вермикулита происходит при применении 0.1 н. HCl — на 1.8%, 0.50 н. HCl — на 33.6%, 1 н. HCl — на 46.3% и т. д. [2].

Электродиализ требует специального оборудования и постоянного наблюдения. Скорость диффузии ионов при диализе незначительна и начинает заметно увеличиваться только при тонком измельчении материала. Интересен в этом отношении опыт вытеснения катионов при помощи электрического тока из целого кристалла вермикулита, помещенного в воду [3]. Однако работа с большим кристаллом вермикулита не всегда возможна, кроме того, скорость вытеснения также невелика: за 8 суток выщелачивается всего 3.8% MgO. При дальнейшей обработке кристаллы начинают разрушаться: за 24 суток было выщелочено 8.0% MgO, т. е. из октаэдрического слоя решетки извлечено около 4% MgO. Следовательно, для аналитических целей электродиализ вермикулита требует коренной доработки.

Выщелачивание растворами солей — наиболее простой способ. Применялось большое количество вариантов с использованием самых различных солей (NaCl , KCl , NH_4Cl , NaCH_3COO) [4].

Недостатком всех описанных методов является то, что конец обмена обычно никак не фиксируется. Образец насыщается вытесняющим катионом в течение заданного промежутка времени, а затем определяется количество поглощенного катиона или количество вытесненных катионов. В отдельных работах предлагаются способы устранения этого недостатка. Например, предложен метод [5] вытеснения обменных катионов 0.5 н. раствором CsCl , меченного радиоактивным изотопом Cs^{137} , из образца, превращенного в пасту и помещенного в колонку. Цезий прочнее других катионов фиксируется в межслоевом пространстве вермикулита. Когда активность истекающего раствора равна активности вводимого, вытеснение считают законченным. Полное вытеснение достигается за 6—7 час. Истекающий раствор собирают в серию объемов подходящего размера и, измеряя активность каждого объема, рассчитывают обменную емкость. Другой способ фиксации конца обмена [6] заключается в том, что несколько навесок образца насыщаются вытесняющим раствором до тех пор, пока количество поглощенного катиона не перестает увеличиваться. Насыщение вермикулита с размером частиц 100 меш при использовании 5 н. раствора NaCl продолжается от 1 дня до 3 недель для различных образцов.

Мы устанавливали конец и полноту обмена по исчезновению ионов кальция и магния в очередной порции выщелачивающего раствора и по величине отражения (002), характерного для каждой формы замещенного вермикулита. Например, для калиевой формы отражение (002) равно 10 кХ, для натриевой формы — 11.8 кХ, и т. д. Наличие вермикулитового рефлекса в 14 кХ свидетельствует о неполноте вытеснения. Первоначально в качестве вытесняющих растворов применялись KCl , NaCl , NH_4Cl , CsCl , BaCl_2 . Для работы был использован ковдорский золотисто-коричневый вермикулит (из промышленной пробы № 2) с крупностью частиц 1—3 мм. Выщелачивание велось при комнатной температуре в колбах Эрленмейера со сменой раствора через каждые сутки.

Результаты опытов показали, что скорость вытеснения чрезвычайно мала. За 7 суток полное вытеснение не было достигнуто ни в одном случае. В каждой очередной порции выщелачивающего раствора появлялись Са и Mg. Измерение базальных межплоскостных расстояний обработанных образцов показало наличие смешанослойных образований замещенного и исходного вермикулита ($25.2 \text{ кХ} = 11.8 \text{ кХ} + 14 \text{ кХ}$), т. е. подтвердило неполноту выщелачивания. Наибольшая скорость обмена достигнута при использовании раствора BaCl_2 . Меньшая скорость наблюдалась при использовании растворов CsCl , KCl , NH_4Cl ; при этом обмен постепенно замедляется. Объясняется это, по-видимому, тем, что внедрение в межслоевое пространство ионов с большим радиусом (K^+ , Cs^+ , NH_4^+) ведет к резкому сокращению межплоскостных расстояний (до 10.57 кХ для K^+) даже у помещенного в воду вермикулита, что затрудняет или вовсе останавливает диффузию ионов внутрь частицы и из нее. Ионы с меньшим радиусом вызывают более слабое уменьшение базальных межплоскостных расстояний. Некоторые ионы вызывают даже расширение межслоевой области (Sr — до 15 Å, по данным Уокера [7], Ba — 15.41 Å, по Баршаду [8]). Однако использование Sr и Ba в качестве вытесняющих катионов неудобно, так как определение вытесненных Са и Mg в присутствии больших количеств Sr и Ba затруднительно. Наличие же в конечном растворе одновалентных катионов К или Na не мешает быстрому трилометрическому объемному определению Са и Mg. Поэтому в дальнейшей работе мы пользовались только растворами KCl и NaCl .

Обмен в вермикулите зависит от трудности диффузии ионов внутри чешуйки; скорость обмена обратно пропорциональна радиусу частиц. Работая с частицами меньшего размера, можно повысить скорость обмена. Но здесь следует учесть, что, увеличивая степень дробления материала, мы тем самым увеличиваем общую поверхность боковых граней вермикулита. Поэтому сильное измельчение, и тем более растирание вермикулита, нежелательно.

Была предпринята попытка облегчить диффузию вытесняющих катионов внутрь частиц путем расслаивания вермикулита действием H_2O_2 . Перекись водорода, замещающая молекулы воды в межслоевом пространстве, разлагается на свету или при повышенной температуре с выделением кислорода, который, вероятно, и вызывает расширение межслоевых пространств в чешуйках вермикулита. Решетка минерала при этом

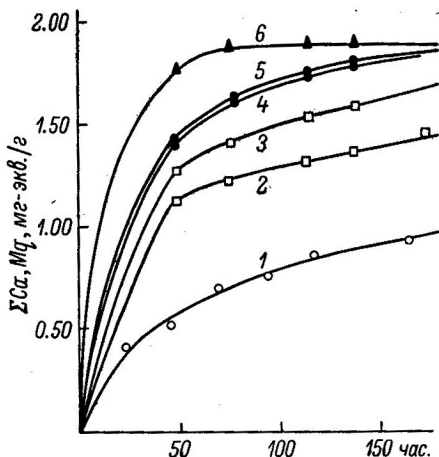


Рис. 1. Кривые выщелачивания обменных Ca и Mg из вермикулита.

- 1 — 0.5 н. раствор KCl, частицы 1—3 мм;
 2 — 0.5 н. раствор KCl, частицы 0.16—0.20 мм;
 3 — 0.5 н. раствор KCl, частицы 0.10—0.16 мм;
 4 — 0.5 н. раствор KCl, 3% H_2O_2 , $t=70-80^\circ$, частицы 1—3 мм; 5 — 0.5 н. раствор KCl, 3% H_2O_2 , $t=70-80^\circ$, частицы 0.16—0.20 мм;
 6 — 0.5 н. раствор NaCl, 3% H_2O_2 , $t=70-80^\circ$, частицы 1—3 мм.

не затрагивается, так как в растворах нигде нами не было обнаружено следов Si, Al, Fe. Опыты показали, что при расслаивании вермикулита перекисью водорода скорость обмена действительно повышается, и тем больше, чем сильнее расслаивание (больше концентрация H_2O_2). Наибольшая скорость обмена была получена при использовании 3% H_2O_2 при нагревании до $70-80^\circ$ в термостате.

В опытах по выяснению влияния перекиси водорода на скорость выщелачивания использовался в качестве выщелачивающего раствора KCl

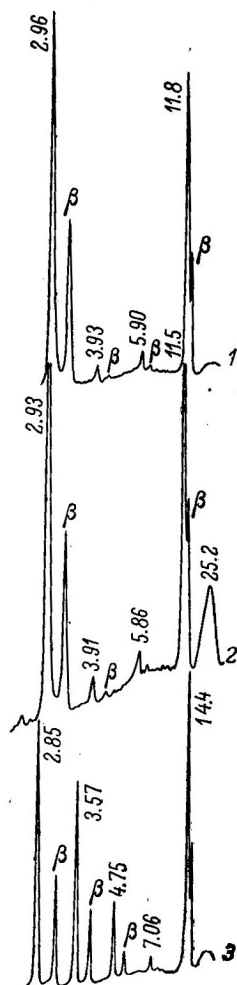


Рис. 2. Дифрактограммы исходного и обработанного хлористым натрием вермикулита в присутствии перекиси водорода. Запись произведена А. П. Денисовым.

- 1 — исходный вермикулит; 2 — вермикулит, обработанный раствором NaCl и H_2O_2 ; вытеснено 1.84 мг-экв./г Ca и Mg; 3 — то же, что и 2, вытеснено 1.85 мг-экв./г Ca и Mg, конечный продукт замещения.

по следующим соображениям: переход вермикулита (Mg-форма) в слюду сопровождается резким уменьшением межплоскостных расстояний с 14.3 до 10 кХ. Этот переход легко фиксировать рентгенографически. Появление четкого пика на дифрактограмме будет свидетельствовать о полной законченности обмена. Наряду с исчезновением Mg и Ca в очередной порции фильтрата это служит надежным доказательством того, что вытеснены все обменные катионы.

Применение H_2O_2 в качестве расслаивающего вермикулит агента сильно увеличило скорость обмена. За 140 час. обмен проходит почти полностью, за последующие 35 дней выщелочено только 0.01% общей суммы обменных катионов. Установлено при этом, что скорость выщелачивания не зависит от концентрации раствора: выщелачивание 0.1, 0.5, 1.0 н. растворами KCl дало одинаковые результаты. Использование различных фракций вермикулита (от 0.1 до 0.16, от 0.16 до 0.20, от 1 до 3 мм) в присутствии 3% H_2O_2 и при нагревании до 70—80° показало, что скорость обмена в расслоенных вермикулитах не зависит от размера частиц (рис. 1). Таким образом, применение H_2O_2 и KCl позволило точно фиксировать полноту обмена двумя методами — химическим и рентгенографическим.

Применение вместо KCl раствора NaCl привело к тому, что обмен еще более ускорился. В этом случае уже за 3 суток обмен заканчивается полностью (в тех же условиях). В последних фильтратах совершенно исчезают Ca и Mg. Натрий не вызывает резкого спадания слоев, так как межплоскостное расстояние Na-формы вермикулита, помещенного в воду, равно 14.76 кХ. В образцах высушенного натриевого вермикулита наблюдается появление четкого пика 11.8 кХ на дифрактограммах.

На основании этих опытов была принята следующая методика определения обменных Ca^{++} и Mg^{++} . Навеска натурального вермикулита 0.5 г, частицы размером 1—3 мм, обрабатывается 100 мл раствора NaCl (0.25—0.5 н.) в присутствии 3% H_2O_2 при 70—80° (в термостате в течение суток. Затем раствор отфильтровывается или сливается, навеска вновь обрабатывается свежей порцией выщелачивающего раствора. В следующую, третью порцию H_2O_2 не добавляется, так как вермикулит достаточно

Химический состав (в вес. %) некоторых вермикулитов Ковдорского и Вуориярвинского месторождений

Окислы	Из вермикулитового типа руды Ковдорского массива, анализ 2	Из мелилитовых пород Ковдорского массива, анализ 51	Из слюдиты Вуориярвинского массива, анализ 74	Из пироксенов Вуориярвинского массива, анализ 83
SiO ₂	34.76	33.02	32.53	32.72
TiO ₂	0.63	0.25	1.40	1.33
Al ₂ O ₃	11.45	12.77	13.92	13.06
Fe ₂ O ₃	5.77	6.01	6.35	5.89
FeO	0.20	0.30	0.11	0.29
MnO	0.06	0.06	0.09	0.08
Mg	22.06	21.25	20.03	19.94
Na ₂ O	0.02	0.05	0.05	0.03
K ₂ O	0.02	0.04	0.06	0.05
ΣH ₂ O	21.04	21.96	21.54	21.72
BaO _{обм}	—	—	—	0.49
CaO _{обм}	0.57	4.10	2.21	3.31
MgO _{обм}	3.27	0.18	1.54	0.98
Сумма	99.88	100.18	99.83	99.90
Обменная емкость, мг-экв./г	1.850	1.555	1.551	1.700

2	$(\text{Na}_0.003\text{K}_0.002\text{Ca}_0.049\text{Mg}_0.395)_0.45(\text{Mg}_2.673\text{Mn}_0.005\text{Fe}^{2+}_{0.15}\text{Fe}^{3+}_{0.307})_3.00(\text{OH}_{1.978}\text{O}_{0.122})_2.00[(\text{Si}_2.824\text{Ti}_0.039\text{Al}_{1.093}\text{Fe}_{0.044})_4.00\text{O}_{10}]$
51	$(\text{Na}_0.009\text{K}_0.003\text{Ca}_0.383\text{Mg}_0.023)_0.40(\text{Mg}_2.609\text{Mn}_0.003\text{Fe}^{2+}_{0.020}\text{Fe}^{3+}_{0.368})_3.00(\text{OH})_{1.93}[\text{Si}_{1.739}\text{Ti}_{0.015}\text{Al}_{1.240}\text{Fe}^{3+}_{0.068})_4.00\text{O}_{10}]$
74	$(\text{Na}_0.009\text{K}_0.006\text{Ca}_0.196\text{Mg}_0.190)_0.40(\text{Mg}_2.467\text{Mn}_0.006\text{Fe}^{2+}_{0.008}\text{Fe}^{3+}_{0.394}\text{Al}_0.125)_3.00(\text{OH}_{1.911}\text{O}_{0.089})_2.00[(\text{Si}_2.681\text{Ti}_0.084\text{Al}_{1.225})_4.00\text{O}_{10}]$
83	$(\text{Na}_0.005\text{K}_0.005\text{Ba}_0.010\text{Ca}_0.297\text{Mg}_0.122)_0.44(\text{Mg}_2.488\text{Mn}_0.006\text{Fe}^{2+}_{0.020}\text{Fe}^{3+}_{0.371}\text{Al}_0.115)_3.00(\text{OH}_{1.80}\text{O}_{0.20})_2.00[(\text{Si}_2.743\text{Ti}_0.083\text{Al}_{1.174})_4.00\text{O}_{10}]$

Примечание. Количество гидроксильных групп рассчитывалось по разности положительных и отрицательных зарядов. Межпакетная молекулярная вода в формулах не показана, так как методом разделения «связанной» и «свободной» воды в вермикулите будет посвящена специальная статья.

расслоен. Три фильтрата сливаются вместе, H_2O_2 разрушается кипячением и выпариванием почти досуха. Са и Mg растворяются в воде и определяются количественно титрованием трилоном-Б в присутствии индикаторов кислотного хром-темно-синего или мурексида (Са) и хромоген-черного ЕТ—ОО (сумма Са и Mg) при рН, соответственно равного 13 и 9. Четвертая порция раствора NaCl, соприкасавшаяся с навеской вермикулита 2—3 дня, проверяется на содержание Са и Mg. Обычно в ней эти элементы отсутствуют, либо содержатся в ничтожных количествах. Отмытые водой и высушенные чешуйки обработанного раствором NaCl вермикулита проверяются на полноту вытеснения Са и Mg при помощи рентгеновской дифрактометрии (рис. 2). Указанным способом было проанализировано 10 образцов вермикулитов Ковдорского и Вуориярвинского месторождений. Среди них были образцы, содержащие в межслоевом пространстве почти один Mg, один Са и несколько переходных разностей с переменным содержанием Mg и Са. Результаты определения обменной емкости и химические анализы некоторых наиболее характерных вермикулитов приведены в таблице.

Воспроизводимость метода, рассчитанная по данным двух параллельных определений для каждого образца $S_{\text{воиср.}} = 0.028$ мг-экв./г, что при среднем содержании обменных катионов в 1.6 мг-экв./г дает коэффициент вариации 2%. Эта ошибка не превышает ошибки обычного определения Са и Mg с помощью трилона-Б.

При анализе вермикулита все навески были взяты из материала, выдержанного в течение нескольких суток в эксикаторе с постоянной относительной влажностью 52% [над насыщенным раствором $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$] вследствие того, что содержание воды в вермикулите, в зависимости от температуры и влажности воздуха, может колебаться, причем колебания иногда достигают 2—3%.

Обменная емкость как для кальция, так и для магниевых вермикулитов колеблется в пределах 1.6—1.9 мг-экв./г, что хорошо согласуется с литературными данными для магниевых вермикулитов из Ллано (Техас, США) и Кении. В одном из образцов в качестве обменного катиона вместе с Ca^{++} и Mg^{++} оказался Ba^{++} (0.45%). Проведенный полный химический анализ позволил рассчитать кристаллохимические формулы вермикулита на 7 катионов, как это предложено в последнее время для водосодержащих силикатов [4].

Количество межпакетных катионов составляет 0.40—0.45, что хорошо согласуется с рентгеноструктурными данными для магниевого вермикулита, содержащего 0.41 обменного Mg на одну формульную единицу [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Б о р н е м а н - С т а р ы н к е в и ч И. Руководство по расчету формул минералов. Изд. «Наука», М., 1964.
2. L o p e z - G o n z a l e z J. D. and I. C a n o - R u i z. Surface area changes of vermiculite by acid and thermal treatment. *Clays and clay Minerals*, Proc. 6th Confer., vol. 2, 1959.
3. Х в о с т е н к о в С. И., Г. А. П е р л и н а. Исследование ориентированных кристаллов вермикулита и гидрофлогопита методом электролиза. В сб.: Геология, свойства и применение вермикулита, изд. «Наука», М.—Л., 1967.
4. M i t r a S. P., D. H a r a m P r a k a s h. Comparative study of different methods for determination of exchangeable cations in clays and micas. *An. Chem. Acta*, vol. 16, 1957.
5. F r i s i n g e r G., H. T h o m a s. The method for determination of cation exchange capacity of clay minerals and soils. *Clays and clay Minerals*. Proc. 3th Internat. Clay. Confer., 1955.
6. S c h n e p f e M. Cation exchange with vermiculite. *Geol. surv. Res.*, 1960, 400-B.
7. W a l k e r G. F. Cation exchange reactions of vermiculite. *Internat. Clay. Confer.*, vol. 1, 1963.
8. B a r s c h a d I. Effect of interlayer cations on expansion crystal mica tipe lattice. *Amer. Mineralogist*, vol. 35, 1950, № 3—4.
9. S h i r o s y H., S. W. B a i l e y. Crystal structure of two-layer Mg-vermiculite. *Amer. Mineralogist*, vol. 51, 1966, № 7.