

УДК 549.07+549.514.5

МИНЕРАЛОГИЯ

Б. М. МИЦЮК, Л. И. ГОРОГОЦКАЯ, А. И. РАСТРЕНЕНКО

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ФОРМЫ КРЕМНЕЗЕМА, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ СИНТЕЗЕ КВАРЦА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 19 XII 1972)

В ряде исследований показано, что в процессе превращения аморфного кремнезема в кварц в гидротермальных условиях могут образовываться промежуточные фазы, являющие собой различные модификации кремнезема. Так, Кэrr и Файф⁽¹⁾ наблюдали образование кристобалита, а также китита, синтезированного впервые Китом в 1954 г.⁽²⁾ В других работах^(3, 4) обнаружен только кристобалит. В то же время, Хейдеман⁽⁵⁾ паряду с кристобалитом была получена новая форма, названная ею кремнезем-Х. Белов⁽⁶⁾ предположил, что в природных условиях образование кварца может протекать через окенит.

Несколько разновидностей кремнезема было получено в настоящей работе при гидротермальной обработке высушенных гелей поликремневой кислоты (ПКК). Опыты проводились в установке высоких давлений⁽⁷⁾ и в автоклавах с тефлоновой футеровкой при температурах 150–250° и давлениях 0,5–4,0 кбар. В качестве реакционной среды применялись 0,5–2,0% растворы КОН, содержащие в ряде случаев примеси солей различной природы: NaCl, NaF, NaNO₃, Na₂CO₃, Na₂SO₄, KCl, RbCl и др.

В результате выполненной работы было показано, что первой стадией превращения гелей ПКК в гидротермальных условиях является формирование опаловидных форм кремнезема, которые затем кристаллизуются с образованием ряда промежуточных фаз. При этом получены две формы кремнезема ($\text{SiO}_2 - X_1$ и $\text{SiO}_2 - X_2$), являющиеся разновидностями кремнезема-Х, синтезированного впервые Хейдеман⁽⁵⁾, а также новая форма, условно названная нами $\text{SiO}_2 - Y$.

Формы $\text{SiO}_2 - X_1$ и $\text{SiO}_2 - X_2$ образуются как в чистой щелочной среде, так и в присутствии примесей солей в изученном интервале температур и давлений, причем первая превращается во вторую при увеличении продолжительности гидротермальной обработки. $\text{SiO}_2 - Y$ получается в щелочных растворах хлористого натрия при температуре ниже 180°, выше которой появляется $\text{SiO}_2 - X_2$. Однако в щелочной среде гидроокиси натрия $\text{SiO}_2 - Y$ образуется также и при 180°, что свидетельствует о том, что в растворах NaOH эта форма является более характерной, чем $\text{SiO}_2 - X_2$.

Как видно из табл. 1, типичные рентгенограммы полученных форм кремнезема отличаются от рентгенограммы $\text{SiO}_2 - X$ ⁽⁵⁾ по интенсивности и положению отдельных дифракционных линий. Рентгенограмма $\text{SiO}_2 - X_1$ характеризуется малым числом слабых и довольно диффузных линий и отсутствием некоторых отражений $\text{SiO}_2 - X$. Образцы разновидности $\text{SiO}_2 - X_2$ дают рентгенограммы, близкие к $\text{SiO}_2 - X$, но отличающиеся более низким фоном и большим числом линий. Для этих рентгенограмм типичными являются интенсивные линии с межплоскостными расстояниями 18,5–20,0; 9,3–9,7; 3,40–3,48 и 1,84–1,85 Å. Колебания указанных расстояний связаны с условиями получения образцов — природой среды, температурой и давлением.

Рентгенограммы $\text{SiO}_2 - Y$ отличаются от рентгенограмм известных модификаций SiO_2 . Дебаграммы и дифрактограммы, как и для формы

Межплоскостные расстояния и интенсивность дифракционных линий синтезированных форм кремнезема

SiO ₂ — X (°)		SiO ₂ — X ₁		SiO ₂ — X ₂		SiO ₂ — Y	
d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I
18,02	2	—	—	20,0	5	16,0	8
8,93	1	—	—	9,8	3	—	—
7,32	1,2	—	—	7,26	2	7,73	4
6,30	1,5	6,30	3	6,26	2	5,69	1
5,11	1,1	5,08	3	5,01	5	5,15	5
4,37	0,6	4,27	10	4,24	4	4,46	4
—	—	—	—	—	—	4,02	1
—	—	—	—	—	—	3,83	1
3,64	0,6	3,74	2	3,79	3	3,62	1
3,42	10	3,37	2	3,45	10	3,44	10
—	—	—	—	—	—	3,30	4
—	—	—	—	3,177	4	3,15	10
—	—	2,99	1	2,975	2	—	—
—	—	—	—	2,873	2	2,832	3
—	—	—	—	2,536	1	2,580	4
—	—	—	—	2,345	1	2,338	3
—	—	—	—	2,266	1	2,292	3
—	—	—	—	1,988	1	2,014	3
—	—	—	—	—	—	1,937	3
1,85	1	1,85	2	1,830	5	1,828	6
—	—	—	—	1,778	1	1,783	2
—	—	1,64	2	—	—	1,636	1
—	—	—	—	1,546	1	1,559	2
—	—	—	—	—	—	1,492	2
—	—	—	—	1,407	2	1,412	2
—	—	—	—	1,38	3	1,369	2
—	—	1,34	4	—	—	1,330	2
—	—	—	—	—	—	1,292	1
—	—	1,21	3	1,21	2	1,200	1
—	—	—	—	1,175	1	1,180	1

SiO₂ — X₂, характеризуются четкими интенсивными отражениями в области малых углов. Наиболее сильная линия соответствует межплоскостному расстоянию 16,0 Å.

Если сопоставить и.-к. спектры, снятые на спектрометре UR-20 (Цейсс, Иена), разновидностей SiO₂ — X₂ и SiO₂ — Y (рис. 1), то легко можно видеть, что общим у них является наличие триплета и положение его полос 545, 575 и 612–618 см⁻¹, относящихся к внутренним колебаниям атомов в тетраэдрах SiO₄, однако соотношение интенсивностей полос различное. Для SiO₂ — X₂ характерна наибольшая интенсивность полос при 545 см⁻¹, в то время как для SiO₂ — Y она самая слабая, а более интенсивными являются две полосы 575 и 618 см⁻¹ или одна при 618 см⁻¹, в зависимости от образца. При этом наблюдается смещение ее в более высокочастотную область спектра (от 612 до 618 см⁻¹). Кроме того, в спектре SiO₂ — Y имеется расщепление полосы в низкочастотной области на две при 445 и 460 см⁻¹, появляется широкое плечо 800–820 см⁻¹ и новые полосы около 1080, 1170 и 1230 см⁻¹.

Здесь следует отметить, что полученные разновидности SiO₂ — X₁, SiO₂ — X₂ и SiO₂ — Y обладают повышенной ионообменной способностью (особенно в щелочной области pH), более высокой, чем опаловидные кремнеземы. При этом водородные и ионзамещенные формы кремнезема практически не различаются по своим рентгенограммам и и.-к. спектрам.

Электронномикроскопические исследования фаз SiO₂ — X₂ и SiO₂ — Y показывают, что они имеют глобулярное строение. Размер глобул порядка нескольких микрон. Они обладают хорошо развитой поверхностью и пред-

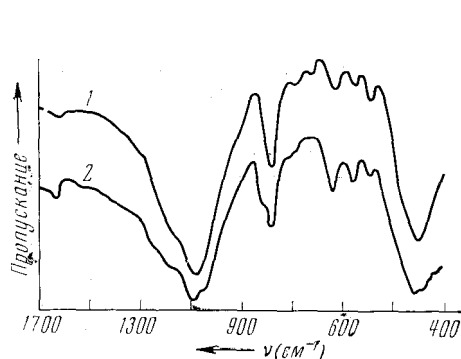


Рис. 1

Рис. 1. И.-к. спектры форм кремнезема $\text{SiO}_2 - \text{X}_2$ (1) и $\text{SiO}_2 - \text{Y}$ (2)

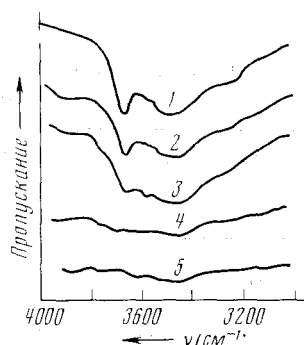


Рис. 2

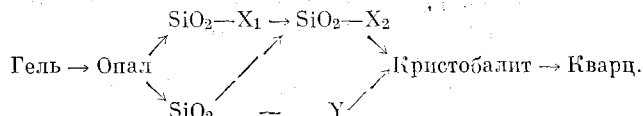
Рис. 2. И.-к. спектры образца $\text{SiO}_2 - \text{X}_2$ исходного (1) и прогретого при 400° (2), 500 (3), 600 (4) и 700° (5)

ставляют собой макрообразования, построенные из пластинчатых или волокнистых кристаллов размером от десятых долей до 1–2 μ . О рыхлом строении глобулярных частичек свидетельствуют также высокие значения величин их удельной поверхности, определенные по низкотемпературной адсорбции азота. Для некоторых образцов получены значения порядка 30 $\text{м}^2/\text{г}$.

Плотность фазы $\text{SiO}_2 - \text{X}_2$ составляет 2,38–2,52 $\text{г}/\text{см}^3$, что гораздо выше плотности исходного геля (2,20 $\text{г}/\text{см}^3$), опаловидного кремнезема (2,24–2,28 $\text{г}/\text{см}^3$) и приближается к значениям, характерным для кварца (2,65 $\text{г}/\text{см}^3$).

Как показывают данные и.-к. спектроскопии, я.м.р. и термогравиметрического исследований, фазы $\text{SiO}_2 - \text{X}_2$ и $\text{SiO}_2 - \text{Y}$ содержат значительное количество структурной воды. На и.-к. спектрах $\text{SiO}_2 - \text{X}_2$ (рис. 2) наблюдается четкая полоса около 3660 см^{-1} (для $\text{SiO}_2 - \text{Y}$ она проявляется при 3670 см^{-1}), которая относится к колебаниям структурных ОН-групп. Полоса около 3450 см^{-1} отвечает физически адсорбированной воде. Однако при повышении температуры до 600–700° полоса 3660 см^{-1} размывается, а затем полностью исчезает. Одновременно при этом наблюдаются структурные изменения фаз. Так, при нагреве образцов $\text{SiO}_2 - \text{X}_2$ и $\text{SiO}_2 - \text{Y}$ до 700° на рентгенограммах появляются линии низкотемпературного кристобалита и кварца. При 800° помимо линий кристобалита возникают отражения, характерные для низкотемпературного тридимита. При 1000° наступает полное превращение вещества в тридимит.

Следует отметить, что в процессе дальнейшей гидротермальной обработки фазы $\text{SiO}_2 - \text{X}_1$, $\text{SiO}_2 - \text{X}_2$ и $\text{SiO}_2 - \text{Y}$ превращаются сначала в низкотемпературный кристобалит, а затем в кварц. Эти данные позволяют предложить следующую схему превращения гелей ПКК в гидротермальных условиях, рассмотренных в настоящем сообщении:



Институт геохимии и физики минералов
Академии наук СССР
Киев

Поступило
12 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. M. Carr, W. S. Fyfe, Am. Mineral., 43, № 9–10 (1958).
- ² P. P. Keat, Science, 120, № 3113 (1954).
- ³ A. S. Campbell, W. S. Fyfe, Am. Mineral., 45, № 3–4 (1960).
- ⁴ S. Mizutani, J. Earth. Sci., Nagoya Univ., 14, № 1 (1966).
- ⁵ A. Heydemann, Beitr. Mineral. u. Petrogr., 10 (1964).
- ⁶ Н. В. Белов, Зап. Всесоюз. минерал. общ., 90, № 2 (1961).
- ⁷ Г. Г. Долгушин, Ю. И. Исаев, Тр. минералогических институтов СССР, в. 104 (1969).