

Ю. И. ГОНЧАРОВ, Н. П. ПОПОВА, М. А. АРАПОВА

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ
ОБРАЗОВАНИЯ ТРИДИМИТА ВО ФТОРИДНЫХ СИСТЕМАХ**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 12 II 1973)

По общепринятым представлениям ⁽¹⁾, тридимит является одной из форм кремнезема, которая устойчива в температурном интервале 870—1470°. В последнее время появилось много данных о наличии широко варьирующих по составу твердых растворов как в природном, так и в искусственном тридимите. Предполагается, что механизм образования твердого раствора заключается в замещении кремния алюминием параллельно с вхождением щелочей или других катионов в интерстициальные позиции ^(2, 3).

При изучении процесса минералообразования в системе $\text{NaF}-\text{MgF}_2-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ в продуктах синтеза, полученных при 900—1200°, нами был обнаружен тридимит, причем количество его находилось в прямой зависимости от концентрации фтора, достигая нередко 30—40%. Дальнейшие исследования показали, что тридимит в этой системе возникает в результате фазового превращения фторгекторита ⁽⁴⁾, своеобразного слоистого силиката из группы монтмориллонита. В связи с этим нами была предпринята попытка экспериментально изучить влияние фтора на процесс образования тридимита.

В качестве исходного продукта использовали химически чистую безводную кремнекислоту, которую выдерживали без минерализатора при 900° в течение 48 час., а затем при тех же условиях в атмосфере NH_4F , HF и SiF_4 . Опыты проводили в печах с водородной защитной атмосферой, в железных заваренных тиглях ⁽⁵⁾, которые при указанной температуре способны обеспечить небольшое, но вполне достаточное для протекания реакции парциальное давление газообразующих. Схема такого тигля приведена на рис. 1. Источником газообразного фтористого аммония служил NH_4F марки ч.д.а., фтористого водорода — бифторид натрия (NaHF_2) марки ч., четырехфтористого кремния — Na_2SiF_6 марки ч. Как известно, NaHF_2 и Na_2SiF_6 при температурах соответственно 270 и 600° разлагаются с образованием газообразных HF и SiF_4 ⁽⁶⁾. Остающийся на дне тигля NaF при 900° устойчив. Он характеризуется заметной упругостью пара лишь вблизи точки плавления ($\sim 1000^\circ$). Во избежание утечки минерализатора до начала реакции тигли вводили в разогретую до 900° печь.

Полученные образцы предварительно разделяли в бромформе с применением центрифугирования, проводили магнитную сепарацию, а затем исследовали кристаллооптическим методом и методом рентгеновской дифракции. Элементы-примеси в образцах тридимита и в исходной кремнекислоте определяли методом количественного спектрального анализа (чувствительность определения Al , Fe , Ti 10^{-4} , а Mg и Mn $10^{-5}\%$) и методом фотометрии пламени (чувствительность определения Na и K $10^{-4}\%$). В случае значительного количества примесей (обр. № 6, табл. 1) применяли спектрофотометрический и фотоколориметрический методы. Чувствительность определения элементов этими методами порядка 0,1 $\mu\text{г/мл}$ при

Таблица 1

Результаты кристаллооптических исследований и содержание примесей в исходной кремнекислоте и тридимите

№ обр.	Минерал	Агрегатное состояние	Показат. преломл. ($\pm 0,002$)	Осность	Знак	Содержание окислов, вес. %						Примеси
						Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	F	
1	Кремнекислота безводная (б. в.)	Изотропная тонкозернистая масса	$n = 1,459$	Встречаются одноосные и двуосные разрезы То же	+	0,098	0,026	0,016	0,250	0,035	Не обн.	Отсутствуют
2	Кремнекислота б. в. после прокаливания при 1000° 48 час.	То же	$n = 1,456$			0,13	0,051	0,011	0,030	0,040	То же	»
3	Тридимит, образовавшийся в атмосфере NH ₄ F	Мелкозернистый агрегат	$np = 1,469$ $ng = 1,473$			0,17	0,10	0,012	0,37	0,06	0,18	»
4	Тридимит, образовавшийся в атмосфере SiF ₄	Мелкозернистый агрегат из оплавленных зерен	$np = 1,467$ $ng = 1,469$			Не определ.			0,25	0,03	0,54	»
5	Тридимит, образовавшийся в атмосфере HF	Мелкозернистый агрегат с очень слабым двуупреждением	$n \sim 1,467$			» »			0,14	0,04	0,40	Единичные зерна минерала с $np = 1,451 \pm \pm 0,002$ и $ng = = 1,443 \pm 0,002$
6	Тридимит из продуктов синтеза состава 2NaF·3MgF ₂ ·3MgO·8SiO ₂	Гексагональные пластинки до 2—3 мм в поперечнике. Погасание пятнистое	$np = 1,468$ $nm = 1,469$ $ng = 1,473$	Двуосный	+	0,70	2,0	1,01	0,54	0,25	1,97	В сростках с тридимитом Fe ₂ O ₃ и селлаит ($n \sim \sim 1,380$, одноосный)

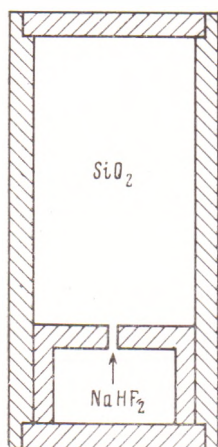


Рис. 1. Схема железного тигля, применявшегося в эксперименте

навеске 20 мг и конечном объеме раствора 50 мл.

Во всех случаях в присутствии минерализатора происходило образование тридимита. Образцы тридимита, как правило, содержали повышенное количество Al, Na и F. При этом, как показали результаты кристаллооптических исследований, минералы-примеси, которые могли бы содержать эти элементы, в полученных образцах отсутствуют. Исключением является обр. № 6, в котором в сростках с тридимитом обнаружены игольчатые кристаллы селлаита (MgF_2). Однако, если даже исходить из того, что весь магний связан в данном случае в форме MgF_2 , остается ~1% свободного фтора. Не исключено, что фтор, так же как Al и Na, входит непосредственно в структуру тридимита. Интересно, что Al в рассматриваемой системе отсутствует, и, тем не менее, его содержание в образцах довольно высоко (0,7–0,17% Al_2O_3). По-видимому, тридимит обладает способностью избирательного поглощения Al, содержащегося в небольшом количестве в исходных реактивах.

Из табл. 1 видно, что с увеличением содержания в тридимите Al, Na и F изменяются его кристаллооптические свойства (увеличиваются показатель преломления и величина двупреломления), изменяется морфология кристаллов. Вместо мелкозернистых агрегатов, состоящих из зерен неправильной формы, образуются хорошо выраженные гексагональные пластинки размером до 2–3 мм.

Хилл и Рой (²) впервые выделили две модификации тридимита, которые могут быть устойчивы при комнатной температуре, и назвали их тридимит-М (метастабильный) и тридимит-S (стабильный). Дифрактограммы * полученных нами тридимитов очень сходны между собой и характеризуются наличием дуплета в области 3,80 и 3,85 Å (рис. 2), триплета в области 3,01; 2,97 и 2,94 Å и нали-

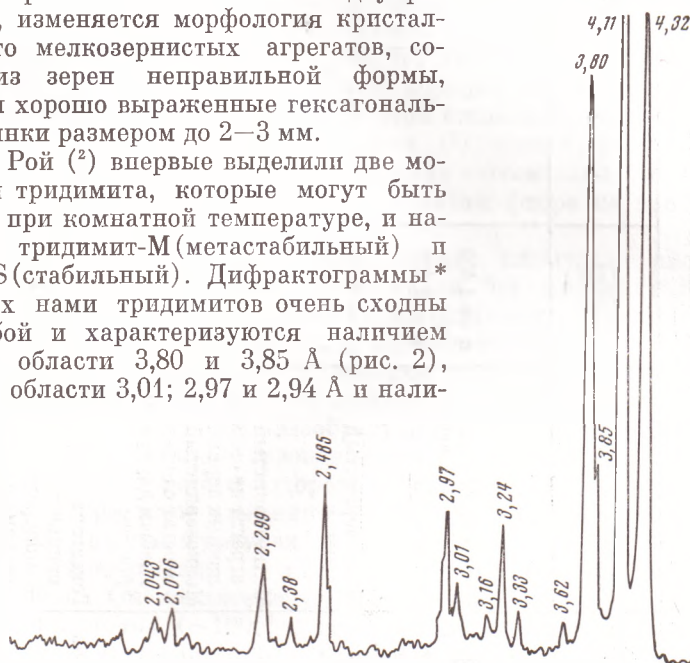


Рис. 2. Дифрактограмма тридимита

чием относительно слабого пика 3,24 Å. Как отмечает Сато (⁷), этих признаков достаточно, чтобы отнести исследуемую фазу к модификации тридимит-S.

* Дифрактограммы получены В. С. Коваленко на дифрактометре ДРОН-1. Условия съемки: SiK_{α} -излучение, Ni-фильтр.

Таким образом, проведенные исследования показали, что тридимит легко образуется в присутствии фторсодержащего минерализатора. Все образцы тридимита содержали наряду с Al и Na повышенное количество F.

С увеличением в тридимите содержания Al, Na и F меняются его кристаллооптические свойства (увеличивается показатель преломления и величина двупреломления) и морфология кристаллов.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтеза минерального сырья
г. Александров

Поступило
3 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Дж. Дэна, Э. С. Дэна, К. Фрондель, Система минералогии, 3, М., 1966.
² V. J. Hill, R. Roy, Trans. Brit. Ceram. Soc., 57, 496 (1958). ³ R. W. Grapat, Am. Mineral., 52, 536 (1967). ⁴ Ю. И. Гончаров, И. П. Хаджи, В. С. Коваленко, ДАН, 201, № 1 (1971). ⁵ И. Н. Аникин, Тр. Всесоюз. н.-и. инст. пьезооптич. мин. сырья, 4, 2, 141 (1960). ⁶ И. Г. Рысс, Химия фтора и его неорганических соединений, М., 1956. ⁷ M. Sato, Mineral. J. (Tokyo), 4, 115 (1964).