

А. П. ГРИГОРЬЕВ

## КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СИЛЛИМАНИТА ЗА СЧЕТ КОРУНДА И КВАРЦА

(Представлено академиком В. С. Соболевым 3 XII 1971)

Реакция корунд + кварц = силлиманит до настоящего времени не была осуществлена экспериментально. Представление о протекании этой реакции в направлении силлиманита основано на геологических наблюдениях и термодинамических расчетах. Предположение Арамаки и Роя <sup>(1)</sup> о существовании  $P-T$ -области стабильности ассоциации корунда с кварцем, так же как и противоположное мнение Керра <sup>(2)</sup>, основаны на результатах синтезов их заведомо метастабильных в условиях опыта фаз и потому не убедительны.

В данной работе преследовалась цель экспериментально осуществить указанную реакцию и изучить влияние ряда факторов на скорость ее протекания. Опыты проводились в гидротермальных условиях при температуре 750° и давлениях 2,5 и 5 кбар с использованием герметически закрытых серебряных ампул объемом около 0,1 см<sup>3</sup>. Ампулы (обычно по 5 штук) помещались в автоклав с горячим затвором, конструкция которого будет описана позже. Время нагревания до 750° составляло 15 мин. Давление вычислялось по таблицам для воды <sup>(3)</sup> с учетом термического расширения автоклава.

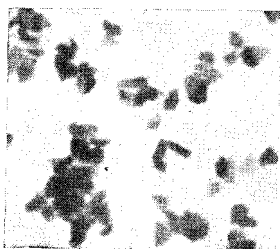


Рис. 1. Монодисперсная фракция силлиманита.  
13 400 ×

Силлиманит для опытов был выделен из силлиманитовой породы (образец из коллекции З. П. Зедгенизова). После предварительного измельчения породы из зерен размером 70–100 м в тяжелой жидкости выделялась фракция с удельным весом силлиманита. Дальнейшее измельчение проводилось в агатовой ступке и затем в медной вибромельнице с водой. Молотый силлиманит очищался от меди азотной кислотой и разделялся в центрифуге на монодисперсные фракции (рис. 1). Все фракции окончательно очищались от примесей обработкой HF и HCl с H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>. Размеры частиц каждой фракции измерены при помощи оптического или электронного микроскопов (м, в скобках — средние): 0,02–0,1 (0,06); 0,1–0,2 (0,15); 0,15–0,3 (0,22); 0,2–0,4 (0,3); 0,4–1 (0,7); 1,5–3 (2,2); 7–15 (11); 70–100 (85).

Содержание примесей в приготовленном описанным способом силлиманите и в применявшихся корунде и кварце указано в табл. 1 (вес. %).

Применявшийся в опытах крупнокристаллический корунд получен сплавлением в вольтовой дуге порошка окиси алюминия с последующим дроблением, очисткой в HF и HCl, выделением фракции с размером зерен 30–70 м и отжигом 2 часа при 1500°. Мелкокристаллический корунд с размером зерен ≈ 1 м получен в виде псевдоморфоз по  $\gamma$ -глинозему обжигом последнего 30 мин. при 1350°.

Направление и степень протекания реакции определялись по изменению количества помещавшегося в ампулу кварца. Особенностью насыщен-

ного корундом и кварцем гидротермального раствора является резко повышенное (более чем в 30 раз) содержание  $\text{SiO}_2$  по сравнению с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Чтобы избежать разложения тонкодисперсного силлиманита во время насыщения раствора кремнеземом при подъеме температуры, во все ампулы, кроме взвешенного кусочка кварца, помещалась навеска тонкомолотого кварца (фракция  $<1 \mu$ ), приготовленного подобно фракциям силлиманита. Количество молотого кварца примерно соответствовало содержанию  $\text{SiO}_2$  в растворе. Во всех случаях (за исключением опытов с силлиманитом фракции 0,02–0,1  $\mu$ ) реакция шла в сторону кристаллизации силлиманита и кристаллик кварца уменьшался в весе. Тонкозернистость молотого кварца гарантирует полное его растворение до начала сколько-нибудь заметного растворения кусочка кварца.

Таблица 1 \*

Минерал	Al	Si	Fe	Na	Mg	Ti	Cr	Ni
Силлиманит			0,56	—	0,02	0,005	0,005	—
Корунд								
Крупнокристаллический		0,01	0,02	—	0,005	0,002	0,005	0,002
Мелкокристаллический		0,1	0,07	0,1	0,003	0,001	—	—
Кварц молотый	0,1		0,005	—	0,002	0,002	—	—

\* Данные спектрального анализа, за исключением содержания Fe в силлиманите, определенного колориметрически.

Таблица 2

№ оп.	Условия проведения опыта *	Прирост силлиманита, вес. %
1	Загрузка ампулы: 20 мг крупнокристаллического корунда, 1 мг молотого кварца, взвешенный кристалл кварца, 10 мг силлиманита фракции 0,15–0,3 $\mu$ , 0,5 мг $\text{MgF}_2$ , 30 мг $\text{H}_2\text{O}$ . Выдержка 62 часа при 750° и 2,5 кбар	50
2	Без $\text{MgF}_2$	21
3	Молотого кварца 2,5 мг	55
4	Крупнокристаллический корунд заменен равным количеством мелкокристаллического	60
5	Порошок корунда заменен шариком плавленого корунда весом 40 мг	31
6	Молотого кварца 1,5 мг, воды 40 мг. Выдержка 10 час. при 5 кбар	46

\* Для оп. №№ 2–6 указаны только изменения в условиях по сравнению с оп. № 1.

Влияние различных факторов на процесс кристаллизации силлиманита иллюстрируют представленные в табл. 2 опыты. Прирост силлиманита вычислен по уменьшению количества кварца с учетом содержания  $\text{SiO}_2$  в растворе. Последнее определено холостыми опытами без силлиманита и в условиях оп. №№ 1; 2 и 6 равно соответственно 2,8; 1,3 и 3,4 вес. %.

Из сравнения оп. №№ 1 и 2 видно, что в присутствии минерализатора ( $\text{MgF}_2$ ) кристаллизация силлиманита протекает в 2,5 раза быстрее. Поэтому все остальные опыты проводились с добавкой этого соединения. Частично растворяясь,  $\text{MgF}_2$  изменяет состав раствора, а избыток минерализатора остается без изменения. Из сравнения оп. № 1 с оп. №№ 3 и 4 следует, что растворение кварца и корунда, а также транспорт вещества к поверхности кристаллов силлиманита в условиях оп. № 1 не являются лимитирующими стадиями реакции. В оп. № 3 поверхность кварца, растворяющегося в ходе реакции, увеличена по сравнению с оп. № 1 по крайней мере в 1000 раз, а в оп. № 4 поверхность корунда увеличена примерно в 50 раз. Тем не менее, выход силлиманита в обоих опытах увеличился не-

значительно, и это увеличение вполне может быть объяснено повышением пересыщения относительно силлиманита за счет большей растворимости тонкодисперсных кварца и корунда. Растворение корунда (или транспорт  $Al_2O_3$ ?) становится лимитирующей стадией реакции в оп. № 5 при уменьшении поверхности корунда примерно в 30 раз по сравнению с оп. № 1. Следовательно, скорость реакции в оп. № 1 определяется исключительно скоростью кристаллизации силлиманита, хотя поверхность затравки на два порядка больше поверхности корунда и кварца. Столь большая разница в поведении корунда и кварца, с одной стороны, и силлиманита — с

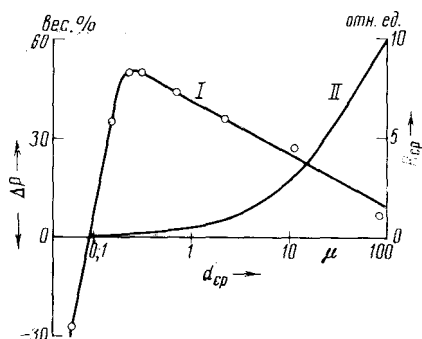


Рис. 2. Зависимость выхода силлиманита (I) и скорости роста граней (II) от размера частиц затравки

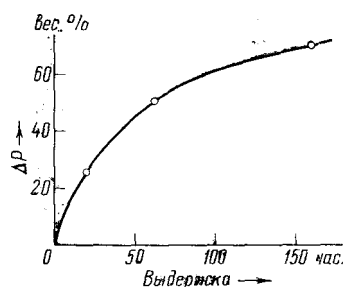


Рис. 3. Зависимость выхода силлиманита от длительности опыта

другой, безусловно объясняется не особенностями структуры этих соединений, а особенностями процессов растворения и кристаллизации.

На рис. 2 представлены результаты опытов по определению зависимости прироста силлиманита  $\Delta P$  от среднего размера частиц затравки  $d_{ср}$ . По условиям проведения эти опыты подобны оп. № 1, только количество затравки в опытах с фракциями 7—15 и 70—100  $\mu$  увеличено соответственно в 2 и 3 раза для повышения точности вычисления  $\Delta P$ . В опыте с самой мелкой фракцией силлиманита (0,02—0,1  $\mu$ ) наблюдалось обратное протекание реакции. Степень разложения силлиманита на корунд и кварц в этом опыте приблизительно оценена по увеличению веса кристаллика кварца и содержанию кварца в смеси с силлиманитом и корундом, определенному рентгенофазовым анализом.

Наличие максимума на кривой зависимости  $\Delta P$  от  $d_{ср}$  и перемена знака  $\Delta P$  объясняются известным понижением термодинамической устойчивости мелких кристаллов. Судя по форме кривой, последнее в данном случае начинает заметно сказываться при  $d_{ср} \approx 0,3 \mu$ . Справа от максимума  $\Delta P$  изменяется значительно медленнее величины  $1/d_{ср}$ , пропорциональной удельной поверхности затравки  $S$ . Для объяснения этого явления проследим за изменением средней скорости роста граней затравки  $R_{ср}$ . При небольших значениях  $\Delta P$  можно принять, что  $R_{ср} = k_1 \Delta P / S = k_2 \Delta P d_{ср}$ , где  $k_1$  и  $k_2$  — коэффициенты, зависящие от формы частиц и соотношения скоростей роста различных граней. Поскольку численное значение этих коэффициентов нам не известно, величина  $R_{ср}$  на рис. 2 отложена в относительных единицах. Возрастание  $R_{ср}$  с ростом  $d_{ср}$ , вероятно, объясняется увеличением в случае больших граней радиуса действия центров кристаллизации (дислокаций или двумерных зародышей). Таким образом, при увеличении размера частиц затравки выход силлиманита изменяется под влиянием противоположно действующих факторов: увеличения скорости роста граней и уменьшения поверхности затравки, причем действие последнего фактора преобладает. Скорость роста граней перестает увеличиваться у кристаллов размером в доли миллиметра, достигая значений по-

рядка 1  $\mu$  в сутки. Поэтому определить направление реакции измерением или взвешиванием кристалла силлиманита не удастся.

На примере данной реакции ясно видна необходимость учитывать особенности процессов кристаллизации и растворения при исследовании минеральных равновесий. Количество и дисперсность растущей фазы должны быть большими, чтобы лучше было заметно уменьшение количества растворяющейся фазы. С этой точки зрения представляется нерациональным, например, выбор одинаковой загрузки для осуществления прямой и обратной реакций.

На рис. 3 показано изменение выхода силлиманита во времени. Опыты длительностью 20 и 160 час отличаются от оп. № 1 только временем выдержки. Наблюдающееся замедление скорости кристаллизации нельзя объяснить ухудшением условий транспорта  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  к поверхности затравки, так как размер кристаллов силлиманита в процессе роста меняется незначительно и спекания зерен не наблюдается. Другой причиной замедления скорости кристаллизации могло бы быть постепенное изменение состава нарастающего материала в направлении муллита (<sup>4</sup>). Однако никакого изменения параметра  $a$  элементарной ячейки, наиболее чувствительного к появлению муллитовой составляющей, не обнаружено. Измеренный по отражению 400 параметр  $a$  исходного силлиманита и затравки с 70% выросшего материала равен  $7,484 \pm 0,004$  Å. Наиболее вероятная причина замедления скорости кристаллизации — постепенная регенерация сколов медленно растущими гранями с малыми индексами.

В заключение работы было проверено направление изучаемой реакции при давлении 5 кбар, в  $P-T$ -области возможной стабильности ассоциации корунда с кварцем по Армаки и Рою (<sup>1</sup>). Как видно из оп. № 6 (см. табл. 2), при повышении давления лишь увеличилась скорость кристаллизации силлиманита.

Институт геологии Якутского филиала  
Сибирского отделения Академии наук СССР  
Якутск

Поступило  
25 XI 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Sh. Aramaki, R. Roy, *Am. Mineral.*, 48, № 11—12 (1963). <sup>2</sup> B. M. Carr, *Am. Mineral.*, 53, № 11—12 (1968). <sup>3</sup> C. W. Burnham, J. R. Holloway, N. F. Davis, *Am. J. Sci.*, 267-A, 70 (1969). <sup>4</sup> Y. Hariya, W. A. Dollase, G. C. Kennedy, *Am. Mineral.*, 54, № 9—10 (1969).