

УДК 546.284'45

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. М. ШЕВЯКОВ, Е. Г. СЕМИН, А. П. СИЗОНЕНКО,
Ю. А. ПЕТРОВ, Д. В. БАЛАШОВ

О ДЕСТРУКЦИИ МИНЕРАЛА БЕРИЛЛА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 10 II 1975)

В работе разобран механизм деструкции минерала берилла при температурах от 20 до 1900° С. В исследованиях применяли методы химического анализа, рентгенографии, и.-к. спектроскопии при комнатной и высокой температурах. Объектами для исследований служили бесцелочные минералы берилла (в поликристаллическом состоянии и в виде индивидуальных монокристаллов), содержание SiO_2 — 64,89; BeO — 13,84; Al_2O_3 — 18,40; Fe_2O_3 — 0,30; MgO — 0,40; Na_2O — 0,30; TiO_2 — 1,00%. Размеры элементарной ячейки составляли $a=9,203$ Å; $c=9,169$ Å. Высокотемпературные и.-к. спектры снимали до 1600° С с тщательно отполированных образцов монокристалла берилла, разрезанного параллельно и перпендикулярно оси c ⁽¹⁾.

Кольца $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, являющиеся основой структуры кристалла берилла, связаны ионами бериллия и алюминия, расположенными вне колец и находящимися в тетраэдрической и октаэдрической координациях соответственно. Вследствие этого в структуре имеются вертикальные каналы диаметром 2,55 Å ⁽²⁾. Полный химический анализ природных минералов показывает, что берилл, у которого идеальный состав и строго соблюдается принцип пространственного и локального уравнивания зарядов, встречается крайне редко ⁽³⁻⁹⁾, обычно наблюдаются отклонения от идеальной формулы с нарушением баланса зарядов ^(7, 10).

В связи с почти одинаковыми размерами бериллий-, алюмо- и кремнекислородных тетраэдров в структуре берилла возможны переходы бериллия и алюминия на место кремния. В процессе термообработки возможны два пути преобразования структуры берилла:

а) переход бериллия на место кремния в кольцевые группировки $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, причем бериллиевый тетраэдр, входящий в кольцо, может образовывать с тетраэдром $[\text{BeO}_4]$, связывающим кольцевые группировки, диортогруппировки $[\text{Be}_2\text{O}_7]$, характерные для островного силиката бериллия — фенакита;

б) переход алюминия из октаэдрических позиций в тетраэдрические на место кремния в кольцевых группировках, приводящий к возникновению октаэдрического дефекта в подрешетке алюминия структуры берилла, сближению бериллиевых тетраэдров и образованию диортогрупп $[\text{Be}_2\text{O}_7]$.

Исходя из изложенного выше, первые стадии деструкции берилла должны включать стадию образования минерала фенакита. На рис. 1 приведены результаты исследований (для поликристаллических образцов) по состоянию окиси бериллия в образце в зависимости от температуры термообработки. С повышением температуры термической обработки выше 1350° содержание свободной окиси бериллия увеличивается. В качестве фаз (по данным рентгенофазового анализа) продукт деструкции включает фенакит и бериллий-алюмосиликатное стекло. По мере повышения температуры (выше 1560°) происходит разложение образовавшегося фенакита на BeO и SiO_2 , продуктом деструкции является стекло ⁽¹¹⁾. В полученном

стекле, которое находится в состоянии метастабильного равновесия, бериллий выступает в роли стеклообразователя. При тепловых воздействиях ($850\text{--}1000^\circ$) из стекла кристаллизуются γ - и α - Al_2O_3 , α -кристобалит и BeO (^{11, 12}).

Для уточнения механизма деструкции берилла снимали высокотемпературные и.к. спектры отражения монокристалла берилла в области частот $400\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ до 1600° (рис. 2). И.к. спектры характеризуются на-

Рис. 1. Содержание несвязанной BeO в берилле: 1 — в закаленных образцах без второй термической обработки; 2 — в закаленных образцах, подвергнувшихся вторичной термообработке при 1000° в течение 20 мин.

Рис. 2. Высокотемпературные и.к. спектры берилла при различных температурах. Штриховая линия — спектр образца, нагретого до 1400° и охлажденного до 20° .

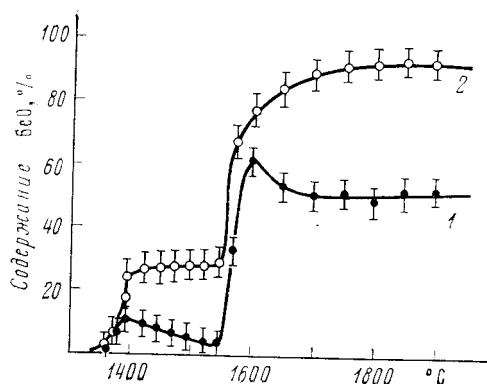


Рис. 1

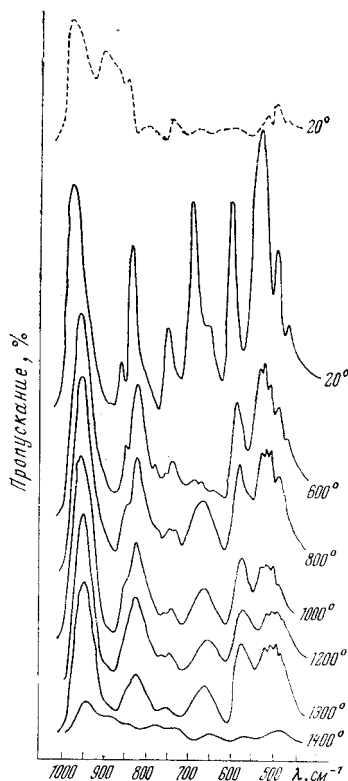


Рис. 2

личием полос в области частот $1235, 1080, 1050, 970, 800, 693, 594, 490, 475\text{ см}^{-1}$ (для съемки применялась установка на базе инфракрасного спектрофотометра ИКС-21). Кроме основной полосы в области частот 800 см^{-1} имеется полоса 755 см^{-1} , которая может характеризовать изменение симметрии кольца $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ вследствие вхождения групп $[\text{BeO}_4]$ или $[\text{AlO}_4]$ вместо $[\text{SiO}_4]$.

По мере повышения температуры воздействия на минерал в характеристических полосах его спектра наблюдаются изменения: некоторый рост интенсивности полосы в области частот 1025 см^{-1} , характерное смещение всех полос в длинноволновую часть спектра и существенное преобразование полос 524 и 800 см^{-1} . Наблюдающееся уширение и расщепление названных полос, а также усиление интенсивности полос в области частот 1025 см^{-1} , по-видимому, находится в связи с прогрессирующим переходом $[\text{AlO}_4]$ и $[\text{BeO}_4]$ группировок на место $[\text{SiO}_4]$ в кольцевых группировках $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, сильно понижающих их симметрию. Температуры выше 1400° приводят к значительным изменениям спектра, снятого с образца монокристалла берилла, разрезанного параллельно оси c : исчезает полоса 800 см^{-1} , появляются полосы, характерные для островного бериллиевого силиката — фенакита ($1040, 985, 945, 908, 780, 740, 720\text{ см}^{-1}$) (¹⁴); изоли-

рованных группировок $[\text{BeO}_4]$ в окиси бериллия и бериллийсодержащего стекла (1280–500 см^{-1}) (¹³, ¹⁵).

Химический анализ пленки, покрывающей берилл, дал следующие результаты: SiO_2 — 61,60; BeO — 14,08; Al_2O_3 — 20,10; Na_2O — 0,90; MgO — 0,64; Fe_2O_3 — 0,10; TiO_2 — 0,30%. Анализ свидетельствует, что с повышением температуры воздействия, примеси, содержащиеся в берилле, диффундируют на его поверхность и совместно с разложившейся частью берилла сильно снижают поверхностную энергию берилла, предотвращая его от дальнейшего разложения. Глубинные части монокристалла не подвергаются деструкции, так как их спектры, аналогичные спектру исходного берилла, деструкция во всем объеме монокристалла берилла наблюдается выше 1560° С. Разрушение монокристалла берилла начинается в местах контакта стенок тигля и берилла. Снятие и-к. спектров с образцов берилла, разрезанных перпендикулярно оси с, показало, что преобразования в структуре берилла заторможены, причем пленка, стабилизирующая берилл, значительно тоньше, чем для образцов, вырезанных параллельно оси с.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступило
10 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Сизоненко, Канд. дисс. ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1972. ² А. С. Поваренных, Кристаллохимическая классификация минеральных видов, Киев, «Наукова думка», 1966. ³ Н. В. Белов, Р. Г. Матвеева, ДАН, т. 73, № 2, 299 (1950). ⁴ Н. В. Белов, Р. Г. Матвеева, Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, т. 6, 69 (1951). ⁵ Н. В. Белов, Геохимия, № 8, 734 (1959). ⁶ Н. В. Белов, Геохимия, № 8, 731 (1959). ⁷ В. В. Бакакин, Н. В. Белов, Геохимия, № 5, 420 (1962). ⁸ Н. В. Белов, Геохимия, № 3, 282 (1959). ⁹ Н. В. Белов, Минерал. сб. Львовск. геол. об-ва, 12, 32 (1958). ¹⁰ И. И. Плюснина, Инфракрасные спектры силикатов, Изд-во МГУ, 1967. ¹¹ И. А. Дмитриев, Е. Г. Семин, ЖПХ, № 4, 743 (1966). ¹² Е. Г. Семин, И. А. Дмитриев и др., Неорганические материалы, № 1, 2026 (1965). ¹³ Е. Г. Семин, В. Я. Хентов, Там же, № 6, 2213 (1970). ¹⁴ А. М. Шеваков, Докт. дисс. ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1968. ¹⁵ И. А. Дмитриев, В. П. Хан, Неорганические материалы, № 9, 338 (1973).