УДК 544.3.032.4:661.632.1

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОЛИЗА ЛИЗАРДИТА ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ МОНТИ-ЛИВОРНЕСИ (ИТАЛИЯ)

Л.Р. Папахчян, А.М. Терзян, А.Р. Исаакян, Н.О. Зулумян

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА,г. Ереван, Армения

Исследовано воздействие термической обработки в интервале температур 396...1128 °С на образец лизардита, взятого из месторождения Монти-Ливорнеси (Италия), с использованием нового подхода к кислотной обработке серпентинитов и привлечением термического, рентгенофазового (РФА) и химического методов анализа, а также дифрактограмм непрореагировавших остатков. Выявлены структурные особенности силикатного слоя данного минерала, влияющие на механизм разрушения серпентина и высокотемпературные фазовые превращения при нагреве.

Ключевые слова: серпентин, лизардит, дегидроксилация, разрывSi–O–Si мостиков, силикатные анионы, форстерит, энстатит.

Введение. На основе детального изучения механизма термолиза многих образцов серпентинов удалось установить, что при термическом воздействии аморфизация кристаллических решеток серпентинов $(Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8)$ протекает с образованием "гидроксильных вод", что является причиной разрыва непрочных Si-O связей в Si-O-Si мостиках гексагональных колец [1-4]. Это, в свою очередь, при термической обработке аморфизированной массы упомянутого минерала приводит к освобождению безводных орто-, олиго- и двумерных полисиликатных анионов меньшего размера. В результате при дальнейшей кислотной обработке аморфизированных масс с помощью нового подхода в раствор переходит в виде растворимых кремниевых кислот до 70% SiO₂ [5]. Отметим также, что на основе исследований фазовых изменений, наблюдаемых при термообработке серпентинов, было выявлено, что существует определенная взаимосвязь между количеством образованных "гидроксильных вод" и числом разорванных Si-O связей в силоксановых группах [4].

Известно, что серпентины относятся к филосиликатам (слоистым силикатам) [6]. Структуру этих силикатов можно представить как двумерное соединение двух типов геометрической формы: тетраэдра и октаэдра. В центре тетраэдров кремнекислородного слоя находятся атомы кремния, а октаэдрическая прослойка содержит ионы магния. По типу структуры, которая определяется расположением прослоек, серпентины принадлежат к группе структуры типа 1:1, а именно: пакет образован наложением тетраэдрического слоя на октаэдрический слой [6]. Толщина пакета такого типа составляет примерно 0,72 нм.

Исследования последних лет показали, что при формировании двумерной тетраэдрической прослойки в том или ином минерале в зависимости от природных условий их образования возникают разные по электронной насыщенности Si-O связи в силоксановых мостиках. Именно присутствием таких связей определяется различное поведение силикатных сеток минералов при термическом воздействии.

Известно, что в природе силикатные слои серпентинов формировались в гидротермальных условиях высокого давления, но при температурах ниже 500 \mathcal{C} за счет поликонденсации молекул орто- H₄SiO₄ и мета- (H₂SiO₃)_n кремниевых кислот, заранее образованных из орто- $[SiO_4]^{4-}$ и мета- $[SiO_3]^{2-}$ силикатных анионов, перешедших в серпентинизирующий раствор в процессе растворения оливинов (Mg,Fe)₂SiO₄ и пироксенов (Mg,Fe)₂Si₂O₆ соответственно [6]. Естественно, при формировании Si-O-Si мостиков Si-O связи, возникающие притемпературах ниже 500 °С, слабее и более уязвимы при термических и других воздействиях, чем готовые Si-O связи Si-O-Si мостиков, существующих в первичных метасиликатных цепочках, образованных еще в магме под большим давлением при температурах выше 1000 °С [7, 8]. Именно из-за ненасыщенности электронных облаков, существующих у Si-O связей силоксановых групп в гексагональных кольцах, возникших при формировании силикатных слоев серпентинов, происходит разрыв силоксановых мостиков при термическом воздействии [1-4].

Детальные исследования поведения армянских образцов антигоритов и американских лизардитов показали, что механизм разрушения минералов при термолизе не зависит от структурной разновидности серпентина (хризотил, лизардит или антигорит), что обусловлено прежде всего соотношением и распределением орто- и метасиликатных анионов в силикатном слое [1–4].

Однако для полноценного восприятия и обоснования вышесказанного необходимо расширить область научных исследований: а именно, подвергнуть аналогичным исследованиям образцы серпентинитов различных месторождений. Поэтому в данной работе предметом исследования является образец лизардита, взятый с одного из месторождений Италии.

Накопление и обобщение данных, получаемых посредством продолжения такого рода исследовательских работ, направленных на изучение серпентинитов, в будущем помогут найти эффективное промышленное применение серпентинизированным ультраосновным породам. Экспериментальная часть. Изучался образец CHR-23* лизардита из месторождения Монти-Ливорнеси (Италия). Химический состав данного образца приведен в табл. 1.

Таблица 1

Содержание (%)												
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	P_2O_5	H ₂ O	Сумма	
37,43	0,07	3,01	5,28	1,99	0,12	38,78	0,91	0,05	0,01	12,38	100.03	

Химический состав исходного образца лизардита CHR23

Образец предварительно измельчался, просеивался через сито 250 *отв. см*⁻² и выдерживался один час при температурах 396, 441, 496, 553, 594, 647, 702, 748, 801, 852, 893, 952, 1000 и 1128 *°*С, после чего обрабатывался соляной кислотой в течение 10 *мин* согласно подходу, описанному в работе [5].

Для выяснения процессов, протекающих во время нагревания, кроме дифференциально-термического анализа (ДТА), каждый образец после термической обработки при вышеуказанных температурах подвергался рентгенофазовому анализу. Затем после кислотной обработки проводился количественный химический анализ полученного раствора (табл. 1), а также РФА непрореагировавшего с кислотой остатка.

Степени извлечения основных компонентов, перешедших в раствор после кислотной обработки, в пересчете на их оксиды (η) представлены в табл. 2.

РФА проводился методом порошков на дифрактометре ДРОН-3 (Россия) с использованием СиК α -излучения и никелевого фильтра. Съемку проводили в интервале углов $2\theta = 8...80^{\circ}$ при комнатной температуре на воздухе. Скорость движения счетчика 2 *град*·*мин*⁻¹. Все рефлексы отражения расшифрованы и идентифицированы с помощью компьютерной базы данных JCPDS–ICDD 2004 года.

ДТА был проведен на дериватографе DERIVATOGRAPH Q–1500D фирмы МОМ (Венгрия) в среде атмосферы со скоростью нагрева 10 °C ·*мин*⁻¹.

Обсуждение результатов. Как видно из результатов химического анализа растворов, полученных после кислотной обработки термообработанных при разных температурах образцов минерала CHR23, относительно одинаковые, но невысокие выходы SiO₂, рассчитанные для перешедших в раствор кремниевых кислот, сохраняются вплоть до температуры 553 \mathcal{C} включительно (табл. 2).

^{*}Авторский номер М.Меллини

Таблица 2

Содержание (%)										
t°C	Остаток, % [*]	SiO ₂	R_2O_3	MgO	П.п.п., %	Сумма, %				
исходный	71,16	1,02	5,30	9,50	13,35	100,33				
396	79,48	0,86	2,65	7,00	10,02	100,01				
441	79,70	0,66	1,75	8,25	9,98	100,34				
496	75,75	0,96	3,38	10,50	10,19	100,78				
553	74,86	1,26	3,48	10,85	10,07	100,52				
594	61,90	4,48	4,25	20,00	10,02	100,65				
647	43,78	13,36	5,30	30,00	8,11	100,55				
702	47,86	13,38	7,60	29,00	2,08	99,92				
748	47,54	14,98	7,20	29,00	1,33	100,05				
801	53,44	14,86	2,70	28,50	0,88	100,38				
852	58,90	14,00	1,85	25,00	0,67	100,42				
893	58,75	14,83	1,80	25,00	-	100,38				
952	75,53	8,67	1,85	14,37	-	100,42				
1000	90,26	2,90	0,42	5,50	-	99,08				

Результаты химического анализа основных компонентов, извлекаемых из образцов серпентинита CHR-23, выдержанных при указанных температурах в течение 1 часа

*- непрореагировавшая часть

Эти данные, несомненно, свидетельствуют о том, что до этой температуры процессы дегидроксилации бруситового слоя $(Mg(OH)_2$ и разрыва относительно ненасыщенных Si–O(Si) связей в силоксановых (Si–O–Si) мостиках гексагонального силикатного слоя серпентина еще не начинаются. Заметное увеличение количества кремниевых кислот в растворе (4,48%) наблюдается у образца, термообработанного при температуре 594 \mathcal{C} .

Исходя из этого, началом процессов дегидроксилации и разрыва Si–O(Si) связей, протекающих вплоть до образования изолированных орто- и олигосиликатных анионов, в данном минерале можно принять примерно температуру 600 \mathcal{C} . Рефлексы отражения кристаллического форстерита, появившиеся на дифрактограмме образца, термообработанного при температуре 594 \mathcal{C} , указывают на то, что регенерированные ортосиликатные анионы сразу же инициировали образование кристалликов форстерита (рис. 1).

Форстерит, образованный при таких относительно низких температурах, можно условно назвать низкотемпературным, а формирующийся при более высоких температурах (810...830°С) – высокотемпературным (рис. 1).



Рис. 1. Дифрактограммы образцов серпентинита CHR-23: in. – исходного и термообработанных при указанных температурах в течение 1 часа; О – серпентин; ● – форстерит; ▲ – клиноэнстатит; ▼ – ортоэнстатит; ■ – протоэнстатит; ★ – гематит; ◆ – акцессор

Наряду с разрушением кристаллической структуры серпентина одновременное появление наноразмерных кристаллов форстерита может иметь следующее объяснение. В образце CHR-23 существующие силикатные слои кристаллической решетки лизардита были сформированы большей частью за счет поликонденсации ортокремниевых кислот, которые, в свою очередь, возникли в серпентинизирующем растворе путем гидратации ортосиликатных анионов, перешедших в раствор из первичных пород. Именно по этой причине расщепление силикатных слоев на определенном участке протекает с воспроизводством большого числа ортосиликатных анионов, которые сразу же локально инициируют образование нанокристаллов форстерита.

Тот факт, что для образцов, термообработанных в температурном интервале 647...893 °С, выходы переходящих в раствор кремниевых кислот и соединений магния практически те же самые (табл. 2), а на дифрактограммах этих же образцов фиксируются одинаковой интенсивности рефлексы отражения, характерные для форстерита (рис. 1), свидетельствует о том, что уже при температуре 647 °С серпентинизированная порода полностью разрушается, несмотря на то, что некоторая часть воды, образованная из гидроксилов (8,11%) при этой температуре, не успевает еще удалиться. При этом разрушение сразу же сопровождается образованием основной массы низкотемпературного форстерита. В связи с этим на кривой ДТА в области температур 600...770 °С эндотермический эффект довольно узкого контура с минимумом при ${}^{\mathcal{C}}$ в действительности является температуре 712 наложением как эндотермических процессов дегидроксилации, дегидратации и разрыва Si-O(Si) связей, так и экзотермических процессов гидратации и образования основной части низкотемпературного форстерита (рис. 2).



Рис. 2. Кривая ДТА образца серпентинита CHR-23



Рис. 3. Дифрактограммы остатков образцов серпентинита CHR-23 после кислотной обработки: in. – исходного и термообработанных при указанных температурах в течение 1 часа; О – серпентин; ● – форстерит; ▲ – клиноэнстатит; ▼ – ортоэнстатит; ■ – протоэнстатит; ★ – гематит; ◆ – акцессор

Как видно из дифрактограмм непрореагировавших остатков, выделенных термообработанных кислотной обработки образцов (рис. после 3), нанокристаллы низкотемпературного форстерита, возникшие уже при температуре 647 °С и существующие в вышеуказанном температурном интервале, до такой степени плохо сформированы, что очень быстро и без остатка (полностью) реагируют с разбавленной кислотой (табл. 2). Только на ДНО, полученной для образца, обработанного при температуре 748 $^{\circ}$, удается обнаружить наиболее интенсивные рефлексы отражения непрореагировавших кристаллов форстерита, и такое состояние прослеживается вплоть до температуры 852 °С (рис. 3). А в области температур 800...850 °С уже образуется высокотемпературный правильно оформленный кристаллический

форстерит, который не поддается кратковременному кислотному воздействию (рис. 3) (на кривой ДТА острый, но не очень интенсивный экзотермический эффект с максимумом при температуре 818 °С (рис. 2)). Это тот случай, когда малая часть из воспроизведенных SiO₄⁴⁻ анионов остается в аморфной массе, и только за счет миграции в данном температурном интервале обеспечивается образование кристаллического высокотемпературного форстерита. Здесь необходимо обратить особое внимание на тот факт, что для образцов, обработанных вплоть до температуры 893 °С включительно, выходы перешедших в раствор кремниевых кислот и соединений магния остаются приблизительно те же (табл. 2), а на ДНО соответственно наблюдается значительный рост интенсивностей рефлексов форстерита (рис. 3). Это говорит о том, что образованный низкотемпературный форстерит в структурном отношении остается неизменным вплоть до температуры 893 °С, и только при нагреве выше этой температуры идет процесс его рекристаллизации, доказательством чего является резкое падение значений выхода кремниевых кислот до 8,67% и ниже для образцов, термообработанных при температурах 952 °С и выше соответственно (табл. 2). Наряду с этим увеличение интенсивностей рефлексов отражения, характерных для форстерита, на ДНО выше температуры 893 °C (рис. 3), что обусловлено образованием уже другого высокотемпературного форстерита, правильно сформированные кристаллы которого устойчивы к кратковременному кислотному воздействию. Судя по экзотермическому эффекту (рис. 2) и небольшим интенсивностям рефлексов отражения форстерита на ДНО при температуре 852 °С (рис. 3), можно утверждать, что доля SiO₄⁴⁻ анионов, участвующих в образовании кристаллов высокотемпературного форстерита за счет миграции, достаточно мала. Заметное увеличение интенсивностей рефлексов отражения форстерита на ДНО выше температуры 892 °С обусловлено упорядочиванием хаотично направленных низкотемпературного наноразмерных кристаллов форстерита путем рекристаллизации и укрупнения (рис. 3).

Как видно из рис. 1 и 3, при нагревании выше температуры 893° С наряду с рекристаллизацией форстерита идет процесс образования клиноэнстатита (952 °С), при дальнейшем нагревании вместе с клиноэнстатитом фиксируются рефлексы отражения ортоэнстатита (1000 °С). На дифрактограммах образцов, прокаленных при температуре 1128 °С (рис. 1 и 3), появление дополнительных рефлексов отражения, характерных для протоэнстатита, и понижение интенсивностей рефлексов отражения, свойственных для форстерита, можно связать с частичным участием форстерита в процессе формирования орто- и протоэнстатита.

Выводы

1. На основе проведенных исследований термолиза образца CHR-23 с месторождения Монти-Ливорнеси (Италия) удалось установить, что в зависимости от особенности организации силикатного слоясерпентина может иметь место образованиедвух разных по степени оформленности кристаллов форстеритов: низкотемпературного (600...700 \mathcal{C}) и высокотемпературного (800...820 \mathcal{C}). При этом низкотемпературный форстерит при нагреве вплоть до температуры 893°С не подвергается рекристаллизации и легко поддается кратковременному кислотному воздействию, в то время как высокотемпературный форстерит отличается кислотоустойчивостью.

2. Результаты экспериментов показали, что при термолизе данного образца разрушение силикатного слоя, которое начинается при температуре 594 \mathcal{C} , приводит к одновременному освобождению такого количества ортосиликатных анионов, которое сразу же без дополнительных энергетических затрат способствует локальному образованию низкотемпературного форстерита. В этом случае на кривой ДТА эндотермический эффект имеет более зауженную форму, что является результатом наложения эндотермических процессов дегидроксилации, дегидратации, разрыва Si–O(Si) связей и экзотермических процессов образования воды и кристаллов низкотемпературного форстерита; при этом экзотермический эффект в интервале температур 800...820 \mathcal{C} , вызванный образованием высокотемпературного форстерита за счет миграции SiO₄⁴ анионов, отличается низкой интенсивностью.

 Такое поведение характерно для тех серпентинов, силикатный слой которых в основном формировался в процессе поликонденсации ортокремниевой кислоты, образованной за счет гидратации ортосиликатных анионов, перешедших в серпентинизирующий раствор при растворении главным образом оливинов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zulumyan N.H., Isahakyan A.R., Beglaryan H.A. Physicochemical characteristics and behavior of the serpentinous peridotite outcrops of San Jose and New Idria (California, USA) upon heating treatment // Epitoanyag.– 2010.– V. 62, № 2.– P. 50-54.
- 2. Исследование механического воздействия на кристаллические решетки серпентинов /**H.O.Зулумян, Л.Р.Папахчян и др.** //Геохимия.– 2011.– № 9.– С. 993-997.
- 3. Структурные особенности силикатных сеток серпентинов /**H.O.Зулумян**, **Л.Р.Папахчян и др.**//ТОХТ. 2013. Т. 47, № 2. С. 235–240.
- Zulumyan N.H., Mirgorodski A.P., Isahakyan A.R., Beglaryan H.A. The mechanism of decomposition of serpentines from peridotites on heating // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2014. – V. 115, issue 2.– P. 1003 - 1012.

- 5. Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., ОганесянЗ.Г. Новый перспективный метод переработки серпентинитов // ЖПХ. 2007. № 6. С. 1045-1047.
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J.Rock Forming Minerals. V. 3: Sheet Silicates. Wiley, 1962. – 270 p.
- 7. Влияние механического воздействия на силикатную сетку каолинита /H.O.Зулумян, Л.Р.Папахчян и др. //ЖФХ.– 2012.– Т. 86, № 12.– С. 2020–2024.
- 8. Исследование механического воздействия на кристаллическую структуру пирофиллита / А.Р. Исаакян, Н.О.Зулумян и др. // ЖФХ.– 2013.– Т. 87, № 12.– С. 2133–2138.

Поступила в редакцию 21.03.2014. Принята к опубликованию 11.07.2014.

ՄՈՆՏԻ ԼԻՎՈՐՆԵՍԻ (ԻՏԱԼԻԱ) ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ ԼԻԶԱՐԴԻՏԻ ՋԵՐՄԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ.Ռ. Փափախչյան, Ա.Մ. Թերզյան, Ա.Ռ. Իսահակյան, Ն.Հ. Զուլումյան

Լիզարդիտի նմուշը, որը վերցված է Մոնտի Լիվորնեսի (Իտալիա) հանքավայրից, ջերմամշակվել է 369...1128 *°*C ջերմաստիճանային միջակայքում, որից հետո ենթարկվել է դեհիդրատացված սերպենտինների նոր մոտեցուտով թթվային մշակման։ Սերպենտինի 2 ժամ տևած ջերմային մշակման ազդեցությունն ուսումնասիրվել է ջերմային, ռենտգենֆազային (ՌՖ) և քիմիական անալիզի եղանակներով։ Ուսումնասիրվել են նաև շիկացրած նմուշների քիմիապես չփոխազդած մնացորդի դիֆրակտոգրամները (ՉՄԴ)։ Արդյունքները թույլ են տալիս բացահայտել սերպենտինի սիլիկատային շերտերի կառուցվածքային առանձնահատկությունները, որոնք ազդում են թրծման ժամանակ քայքայման մեխանիզմի և ֆազային փոխարկումների վրա։

Առանցքային բառեր. սերպենտին, լիզարդիտ, դեհիդրատացում, Si–O–Si կամրջակների խզում, սիլիկատային անիոններ, ֆորստերիտ, էնստատիտ։

STUDYING THE THERMOLYSIS OF THE LIZARDITE FROM THE DEPOSIT OF MONTI-LIVORNESI(ITALY)

L.R. Papakhchyan, A.M.Terzyan, A.R. Isahakyan, N.H. Zulumyan

The effect of thermal treatment on a lizardite sample taken from the deposit of Monti Livornesi (Italy) in the range of 396 to 1128 $^{\circ}$ C is studied by using a new approach to the acid processing of serpentines and involving thermal analysis, X-ray diffraction and chemical analysis, as well as the diffraction patterns of the unreacted residua. The structural peculiarities of this mineral silicate layers influencing the mechanism of the serpentine decomposition and high-temperature phase transformations at heating are revealed.

Keywords: serpentine, lizardite, dehydroxylation, Si–O–Si bridges cutting, silicate anions, forsterite, enstatite.