

УДК 549.623.7

## Аморфизация серпентиновых минералов в технологии получения магнезиально-силикатного реагента для иммобилизации тяжелых металлов

И. П. КРЕМЕНЕЦКАЯ, А. Т. БЕЛЯВСКИЙ, Т. Н. ВАСИЛЬЕВА, О. П. КОРЫТНАЯ, Т. И. МАКАРОВА

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
Кольского научного центра РАН,  
ул. Ферсмана, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 (Россия)

E-mail: [kremen@chemy.kolasc.net.ru](mailto:kremen@chemy.kolasc.net.ru)

(Поступила 15.06.09)

### Аннотация

Исследован процесс аморфизации трех структурных типов серпентиновых минералов (антигорита, лизардита, хризотила) и образования активной метастабильной фазы в результате температурного воздействия. Установлено, что степень активации антигорита ниже по сравнению со степенью активации лизардита и хризотила.

**Ключевые слова:** серпентиновые минералы, термоактивация, метасерпентин, аморфная фаза, микроморфология, активность

### ВВЕДЕНИЕ

Серпентиновые минералы широко распространены в природе и входят в состав таких горнопромышленных отходов, как вскрышные породы хризотил-асбестовых, магнезитовых, вермикулитовых, оливинитовых месторождений, отходов обогащения медно-никелевых руд. Помимо традиционных областей применения [1] серпентинит предложено использовать в качестве прекурсора для получения термоактивированных продуктов, свойства которых отличаются от свойств исходного серпентинита за счет образования в определенном температурном интервале метастабильной фазы – метасерпентина [2]. Ранее предпринимались попытки применить термоактивированные серпентиновые минералы в различных областях. Например, серпентинит использовали для получения магнезиального вяжущего материала путем обжига в интервале температур 668–720 °С [3], а также для очистки сточной воды (температура актива-

ции 650–700 °С) [4]. Однако термоактивированные серпентиниты не нашли практического применения в силу различных причин технического и экономического характера, в том числе нестабильности их свойств.

Нестабильность метасерпентинитов объясняется, на наш взгляд, вариабельностью самих серпентинитов, о которой можно судить по внушительному перечню специальных названий, присвоенных ранее серпентиноподобным образованиям [5]. Более поздние исследования серпентинитов выявили их сложность, поликомпонентность и наличие трех собственно серпентиновых минералов – антигорита, лизардита и хризотила [5].

На протяжении ряда лет в ИХТРЭМС КНЦ РАН проводятся исследования, направленные на разработку технологии получения и применения магнезиально-силикатного реагента из серпентиновых минералов для иммобилизации тяжелых металлов (ТМ) [6]. Реагент, полученный термоактивацией серпентиновых минералов, не содержит токсичных компонентов и предназначен, прежде всего, для реа-

билитации загрязненных природных водных источников и очистки техногенных водоемов, имеющих гидравлическую связь с подземными и поверхностными водами.

Установлено, что реагент осаждает малорастворимые соединения ТМ не только в результате повышения величины рН раствора и протекания гидролитических реакций, но и за счет образования малорастворимых силикатов. Благодаря этому его можно использовать для глубокой очистки воды [7]. Так, концентрации ТМ в очищенной с использованием этого реагента воде составляют порядка 0.01–0.02 мг/л при  $\text{pH} \leq 8.5$ , что сопоставимо, например, с требованиями для рыбохозяйственных водоемов.

Эффективность технологических процессов с применением термоактивированного серпентина зависит от содержания в нем активной фазы. Активным принято называть состояние твердых тел, характеризующееся наличием неравновесных дефектов [8]. В серпентиновых минералах дефекты могут возникать при таких условиях нагревания, когда в результате дегидратации кристаллическая решетка серпентина теряет гидроксильную воду без образования каких-либо новых соединений [9]. В работе [10] было высказано предположение, что характерному для всех серпентиновых минералов эндотермическому эффекту с максимумом при 630–750 °С соответствует распад и аморфизация серпентиновых минералов с выделением конституционной воды. Это предположение нашло подтверждение в работах, посвященных исследованию процесса фазообразования при обжиге серпентинов [5 и др.].

Дегидратированный рентгеноаморфный серпентин  $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  назван метасерпентином. Отсутствие свободных оксидов MgO и  $\text{SiO}_2$  в области температур 400–700 °С и наличие псевдоморфоз метасерпентина по исходному серпентину авторы работы [9] считают доказательством существования метасерпентина. Исследование серпентина методом микроспектроскопии комбинационного рассеяния выявило параллельное образование форстеритовых и энстатитовых структур в ювенильной матрице матасерпентина. При этом температура обработки серпентина ниже температуры, соответствующей максимуму экзотермического эффекта обра-

зования форстерита [11]. Такой ход минералообразования указывает, по мнению авторов [12], на наличие в материале микронеровностей, которые характеризуются аморфной ликвационной структурой и повышенной активностью компонентов.

В настоящей работе сделана попытка систематического исследования изменения свойств антигорита, лизардита и хризотила в процессе термолиза. Рассмотрены особенности структуры различных типов серпентинов, которые могут повлиять на процесс аморфизации. Структура серпентиновых минералов состоит из двухэтажных слоев (1 : 1), образованных соединением одной тетраэдрической сетки с одной октаэдрической посредством общих атомов кислорода [5]. В структуре магнезиальных серпентинов между октаэдрическими и тетраэдрическими сетками имеется некоторая несоразмерность. В соответствии с тремя различными способами компенсации этой несоразмерности, структурные слои серпентинов могут быть плоскими (лизардит), цилиндрически-изогнутыми (хризотил) и волнообразными (антигорит).

В структуре лизардита несоразмерность сеток преодолевается за счет смещения атомов от идеальных позиций. Структурные напряжения, характерные для лизардита, препятствуют росту относительно крупных кристаллов. В структуре хризотила, элементарная ячейка которого охватывает два слоя, также происходит смещение атомов, хотя и в меньшей степени, поскольку кривизна слоев в реальной цилиндрической структуре компенсирует несоразмерность лишь частично. В волнообразной структуре антигорита, в отличие от цилиндрической структуры хризотила, достигнуть идеального (для компенсации несоразмерности) радиуса сеток теоретически может каждый слой [5]. Таким образом, вследствие волнообразных изгибов слоя структура антигорита более устойчива по сравнению с лизардитом и хризотилом. В частности, это подтверждается тем фактом, что размер ребра  $a$  элементарной ячейки у антигорита значительно больше по сравнению с таковым для других серпентинов.

Соотнесение структурных особенностей серпентиновых минералов и степени их аморфизации в процессе термообработки выпол-

нено с применением рентгенофазового и электронно-микроскопического анализа. Первый метод позволяет получить интегральную характеристику исследуемого образца, а с помощью второго можно оценить изменение состояния отдельных частиц минералов.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе использованы образцы серпентинов различных структурных типов. Практически мономинеральный образец антигорита (массив Пильгуярви, Печенгское рудное поле, Мурманская обл.), по данным [13], имеет следующий химический состав, мас. %: SiO<sub>2</sub> 40.7, MgO 36.0, FeO 5.7, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.2, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.2, CaO 0.3, MnO 0.16, Na<sub>2</sub>O 0.06, K<sub>2</sub>O 0.05, NiO 0.04, TiO<sub>2</sub> 0.04, H<sub>2</sub>O 11.8, CO<sub>2</sub> 0.07.

Лизардит представлен двумя образцами сунгулита, отобранными с Хабозерского месторождения оливинитов и Ковдорского месторождения вермикулита (Салма-Ковдорский пояс, Мурманская обл.). Определение активности выполнено для первого образца, который имеет следующий химический состав, мас. %: SiO<sub>2</sub> 42.8, MgO 37.3, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.9, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.3, CaO 1.4, TiO<sub>2</sub> 0.4, H<sub>2</sub>O 14.9, CO<sub>2</sub> 1.8.

В качестве образца хризотила использован серпентинито-магнезит Халиловского месторождения магнезита (Оренбургская обл.) следующего состава, мас. %: SiO<sub>2</sub> 31.1, MgO 31.1, FeO 1.0, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.3, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.9, CaO 4.3, H<sub>2</sub>O 10.8, CO<sub>2</sub> 11.6. Помимо ортохризотила в образце содержатся доломит и магнезит с массовой долей 14.8 и 8.6 % соответственно.

Термообработанные образцы серпентина получены прокаливанием материала в муфельной печи. Для этого серпентинит, рассыпанный тонким слоем на металлическом поддоне, помещали в нагретую до заданной температуры печь; после выхода на режим образец выдерживали в течение 20 мин. Данный режим обжига выбран на основании результатов предварительных исследований, которые показали, что степень активации тем больше, чем больше скорость нагрева материала. В условиях обжига, реализуемых в лабораторной муфельной печи, оптимальная продолжительность обработки составила 20 мин.

Рентгенографический анализ выполнен на аппарате ДРОН-2.0, CuK<sub>α</sub>-излучение, электронно-микроскопические исследования – с использованием микроскопа SEM LEO 420.

Активность исходных и термообработанных образцов серпентинитов определяли как суммарное содержание кислотонейтрализующих компонентов согласно методике, описанной в [7].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Антигорит и лизардит отобраны из геологических образцов, в то время как проба хризотила представляет собой измельченную в промышленной мельнице серпентиносодержащую породу. Микрофрактографический анализ выполнен для зерен антигорита и лизардита. Образец антигорита (рис. 1, а, б) относится к микроскопически плотной разновидности серпофитов с плоскораковистым изломом [10]. В отличие от антигорита, поверхность скола лизардита характеризуется занозистым изломом, разрыхленностью, шероховатостью, проявлениями слоистости. Зерна лизардита представляют собой конгломераты хаотично расположенных слоистых микроблоков (см. рис. 1, в–д).

Особенности внутреннего строения частиц проявляются на рентгенограммах минералов в виде изменения соотношения базальных ( $d = 7.3–7.4 \text{ \AA}$ ) и не базальных рефлексов (рис. 2, а, б). Для антигорита данное соотношение существенно выше по сравнению с лизардитом [5].

Рентгенограмма хризотила характеризуется повышенным фоном и усилением диффузности рефлексов (см. рис. 2, в). Появление признаков аморфизации у исходного минерала [14] можно объяснить интенсивным механическим воздействием при его измельчении [5].

Анализ рентгенограмм образцов, полученных при различных температурах обжига, показывает, что с увеличением температуры (вплоть до температуры начала кристаллизации форстерита) степень аморфизации минералов также возрастает. Общей тенденцией для всех серпентиновых минералов является снижение интенсивности отражений и увеличение их диффузности, а также образование гало и усиление фона.

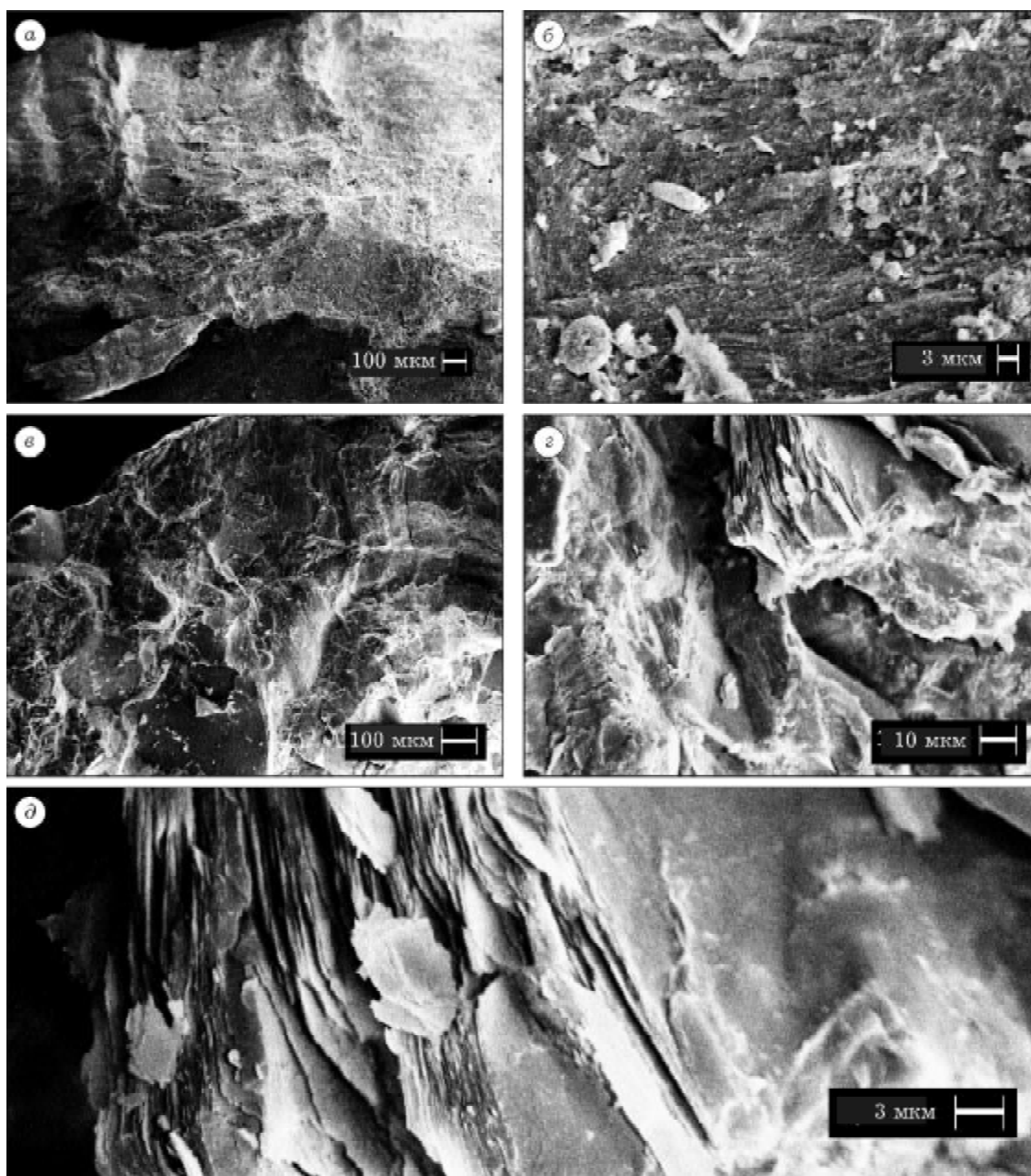


Рис. 1. Морфология поверхности зерен антигорита (а, б) и лизардита (в–д).

Заметное увеличение фона в области малых углов дифракции, которое свидетельствует о появлении смешанослойных образований [14], наблюдается для образцов лизардита и хризотила, активированных термообработкой в интервале температур 550–750 °С. Несколько увеличивается фон и для антигорита, хотя и в меньшей степени.

Наряду с указанным выше процессом наблюдается диффузное уширение основных рефлексов и появление широкого размытого

гало. Положение максимума гало антигорита по величине ( $d = 3.6 \text{ \AA}$ ) близко к значению, соответствующему аморфному кремнезему ( $d = 3.94 \text{ \AA}$ ) [15], а смещение максимума объясняется присутствием в аморфной фазе магнезиальной составляющей.

Снижение базальных рефлексов лизардита и хризотила, в отличие от антигорита, с увеличением температуры происходит более интенсивно. По сравнению с исходным минералом интенсивность базального отражения

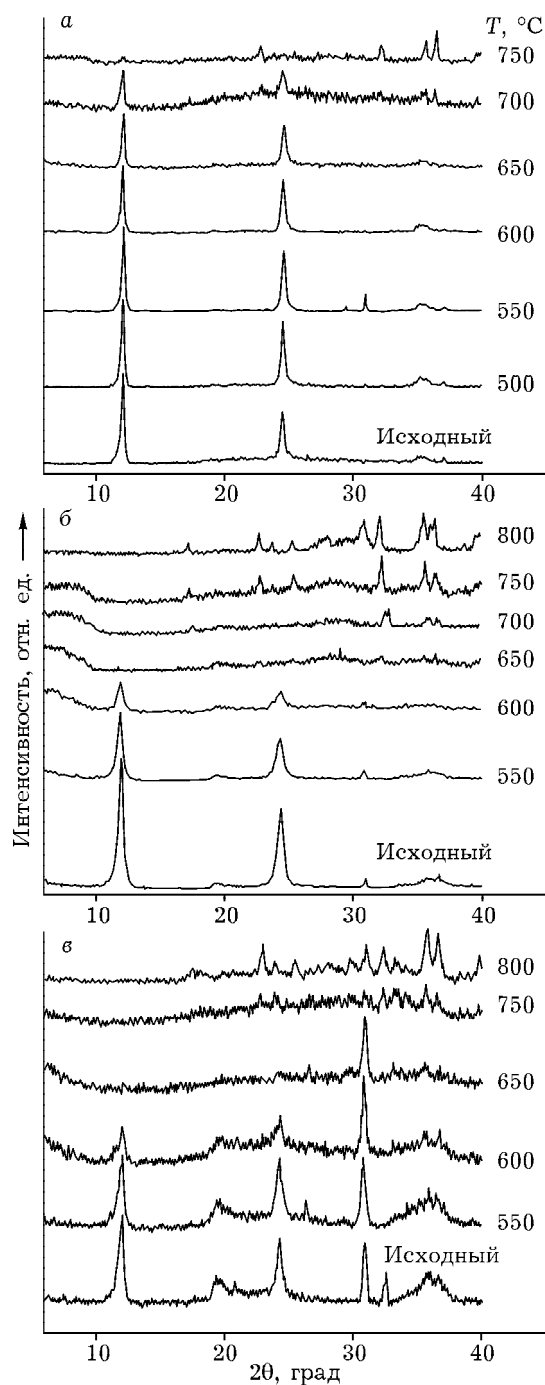


Рис. 2. Дифрактограммы образцов антигорита (а), лизардита (б) и хризотила (в), полученные при различных температурах обжига.

001 у термообработанных лизардита и хризотила уменьшается в 1,5–2 раза для образцов, прокаленных при 550 °С, в 3–7 раз – для образцов, прокаленных при 600 °С, и полностью исчезает при температуре прокаливания 650 °С. Интенсивность базальных отражений антигорита практически не изменяется вплоть до

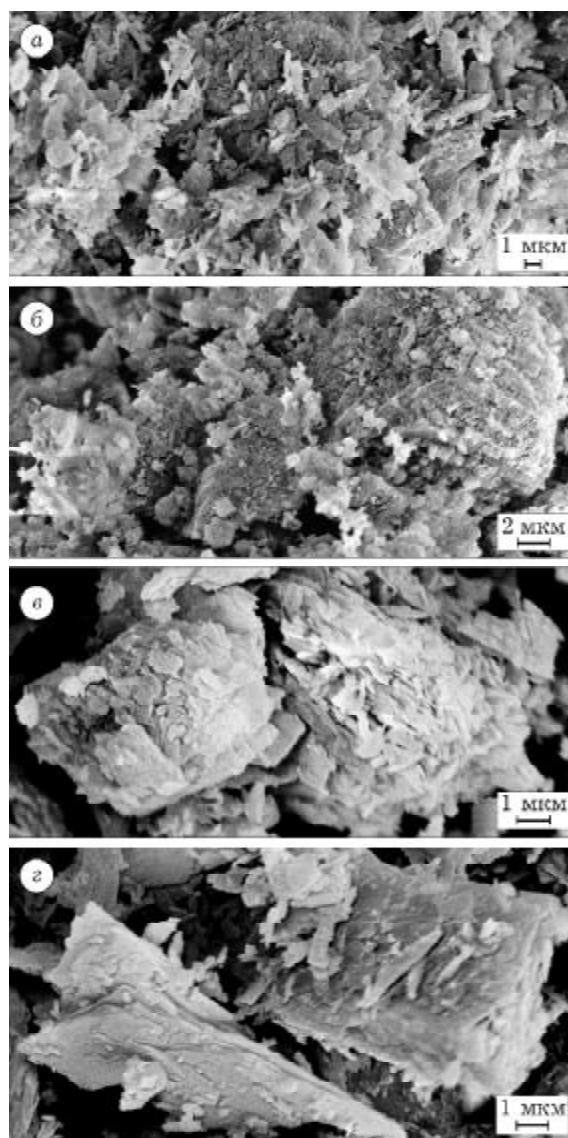


Рис. 3. Морфология частиц антигорита: а – исходный образец; б–г – образцы, термообработанные при 650, 700 и 750 °С соответственно.

температуры активации 600 °С и несколько снижается в результате обжига при 650 °С.

В аморфизованном образце антигорита, полученном при 700 °С, отмечаются основные базальные рефлексы исходного минерала, что свидетельствует о сохранении в новообразованных высокотемпературных фазах упорядоченности, характерной для слоистого антигорита, и подтверждается результатами микроморфологического анализа. Из данных рис. 3 видно, что в исходном антигорите (см. рис. 3, а) имеются крупные частицы с размером более 10 мкм, а также агрегаты мелких пластинчатых частиц разнообразных очертан-

ний, но с четкой огранкой. Мелкие частицы имеют преимущественно удлиненную форму, их размер не превышает  $1 \times 4$  мкм. Удельная поверхность образца составляет  $9.39 \text{ м}^2/\text{г}$ .

После обжига при  $650^\circ\text{C}$  (см. рис. 3, б) морфология крупных частиц изменяется незначительно. Можно лишь отметить, что их поверхность становится более разрыхленной за счет выделения новообразований. Мелкие частицы приобретают изометрическую округлую форму с размытыми краями. Максимальный размер мелких частиц не превышает 1 мкм. Помимо мелких хлопьевидных частиц в образце присутствуют их скопления размером в несколько микрометров. Пористость минерала влияет на свечение металлизированных золотом поверхностей частиц, что фиксируется образованием сполохов при прохождении электронного пучка. Свечение отдельных мелких частиц объясняется медленным стеканием с них заряда из-за отсутствия плотного контакта с крупными частицами и подложкой. Удельная поверхность образца антигорита, прокаленного при  $650^\circ\text{C}$ , несколько ниже по сравнению с удельной поверхностью исходного образца и составляет  $7.14 \text{ м}^2/\text{г}$ . Это уменьшение, по-видимому, связано с изменением морфологии мелких частиц.

Повышение температуры обжига до  $700^\circ\text{C}$  приводит к исчезновению рыхлых новообразований и уплотнению материала (см. рис. 3, в). Крупные частицы раскалываются на конгломераты неопределенной формы. В образце антигорита, прокаленном при температуре  $750^\circ\text{C}$ , отмечаются крупные частицы призматической формы и тонкие пластинки с ровными краями толщиной менее 1 мкм (см. рис. 3, г).

В отличие от антигорита морфология и текстура поверхности частиц хризотила, наиболее аморфизованного (судя по данным рентгенофазового анализа) минерала, практически не изменяется при обжиге, за исключением появления микротрещин в термообработанном образце (рис. 4). Отметим, что после интенсивного механического воздействия в шаровой мельнице рельеф поверхности зерен хризотила характеризуется как механический микрорельеф окатывания [16]. Вероятно, поверхность частиц исходного хризотила уже частично аморфизована, и появления новообразований после обжига не фиксируется.

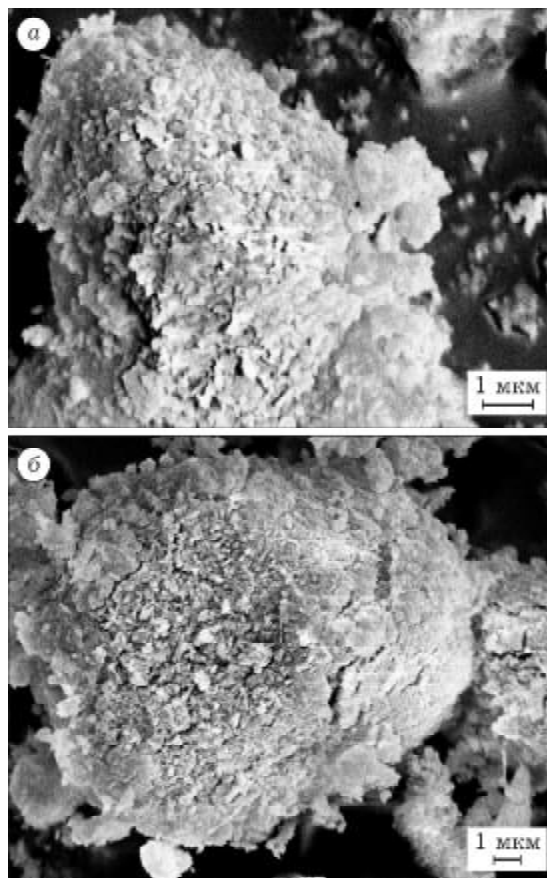


Рис. 4. Морфология частиц хризотила: а – исходный образец, б – термообработанный при  $700^\circ\text{C}$ .

Результаты морфологического и фрактального анализа исходного и активированного lizardита представлены на рис. 5. Сравнительный анализ морфологии зерен образцов минерала показывает, что в результате температурного воздействия развивается микротрещиноватость (см. рис. 5, а, б). На поверхности скола зерна lizardита и на краях отдельных пластинок отчетливо фиксируются, как и в случае антигорита, рыхлые хлопьевидные новообразования (см. рис. 5, в, г).

Исходя из рассмотренных выше особенностей изменения при обжиге различных типов серпентиновых минералов, можно предположить, что содержание метасерпентина в термоактивированных образцах lizardита и хризотила должно быть больше по сравнению с таковым для антигорита.

Результаты определения активности серпентинитов приведены на рис. 6. Видно, что активность lizardита и хризотила, подверг-

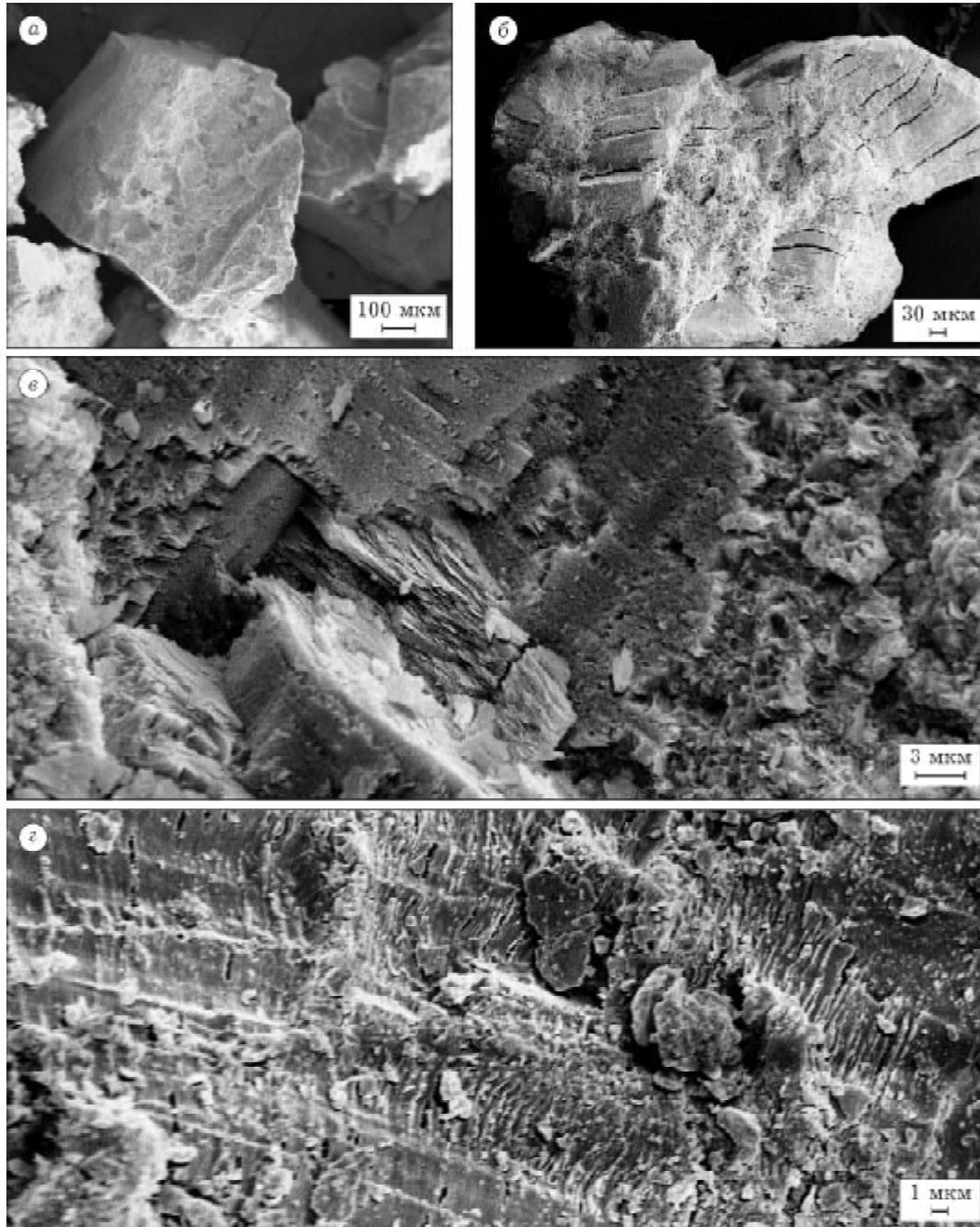


Рис. 5. Морфология частиц lizardита: а, в – исходный образец; б, г – термообработанный при 650 °С.

нутых обжигу в интервале температур 600–750 °С, превышает активность наиболее аморфизованных образцов антигорита более чем в два раза.

Теоретически максимальная активность идеального серпентинового минерала  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ , состоящего из 43.0 % MgO, 44.1 %  $SiO_2$  и 12.9 %  $H_2O$ , в пересчете на прокаленный остаток равна 24.7 мг-экв/г. Для образцов

антигорита, lizardита и хризотила эта величина составляет 20.5, 23.0 и 21.0 мг-экв/г соответственно. Экспериментальные данные показывают, что максимальная степень аморфизации антигорита равна 34 %, в то время как для lizardита и хризотила она достигает 82 и 94 % соответственно.

С нашей точки зрения, полученный экспериментальный факт можно объяснить осо-

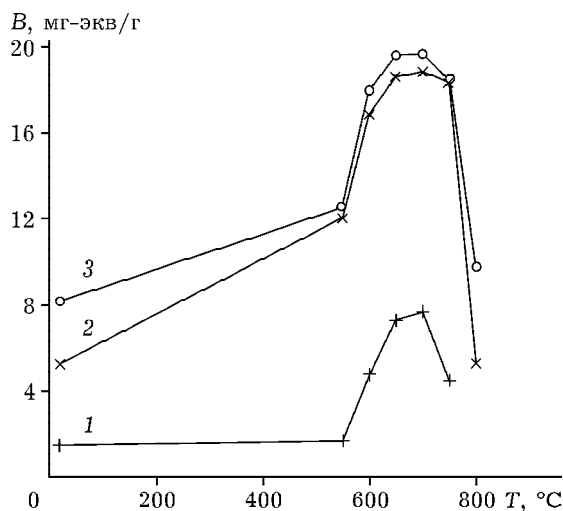


Рис. 6. Зависимость активности  $B$  образцов антигорита (1), лизардита (2) и хризотила (3) от температуры обжига.

бенностями кристаллического строения антигорита. Рассмотрим выводы, сделанные в работе [17] при детальном исследовании влияния температуры на структуру различных политипов лизардита. По данным авторов [17], характер структурного отклика лизардита на повышение температуры объясняется протеканием двух процессов. Первый из них связан с увеличением длины связи  $O-H...O$  между серпентиновыми слоями в результате температурного расширения. Второй процесс характеризуется возникновением структурных деформаций вследствие искажения формы и вращения тетраэдров в плане решетки и последующим движением базальных атомов кислорода в результате приспособления тетраэдрической и октаэдрической решеток к различным видам термического расширения. Порядок реализации указанных процессов отличается даже для политипов одного вида серпентинового минерала, различия в структуре которых незначительны. Следовательно, при термолитизе серпентиновых минералов с различной структурой будет преобладать первый или второй процесс, что и объясняет полученные в настоящей работе результаты. Антигорит, для которого характерна наименее дефектная по сравнению с другими серпентинами структура, в отличие от лизардита и хризотила может компенсировать воздействие повышения

температуры искажением решетки серпентинового слоя, сохраняя упорядоченность вдоль оси  $c$ .

Устойчивость структуры антигорита обуславливает наличие в нем отдельных микроблоков относительно большого размера, с чем могут быть связаны диффузионные затруднения при удалении воды. Превращение именно антигорита в форстерит по топотаксическому механизму с сохранением своей первоначальной формы описано в работе [5].

Выполненные исследования показали, что аморфизация лизардита и хризотила протекает более полно по сравнению с антигоритом, следовательно, для получения термоактивированных материалов предпочтительно использовать серпентиниты, содержащие преимущественно лизардит и хризотил.

## ВЫВОДЫ

1. Исследовано поведение серпентиновых минералов при термолитизе с целью оптимизации технологии получения активного щелочного магнезиально-силикатного реагента. Выполнена оценка степени аморфизации различных структурных типов серпентиновых минералов с помощью рентгенофазового, электронно-микроскопического и химического анализа.

2. По данным РФА установлено, что общей тенденцией для всех серпентиновых минералов является снижение интенсивности отражений и увеличение их диффузности, а также образование гало и усиление фона.

3. Микроморфологический и фрактографический анализ зерен образцов термоактивированных минералов выявил трансформацию поверхности, развитие ее трещиноватости и появление рыхлых хлопьевидных новообразований.

4. Количественное сопоставление активности термообработанных образцов серпентинов показало, что для лизардита и хризотила наблюдается большая степень превращения серпентина в метасерпентин по сравнению с антигоритом.

Работа выполнена при частичной поддержке Президиума РАН (Программа "Научные основы эффективного природопользования, развития минерально-сырьевой базы, освоения новых источников природного и техногенного сырья").



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Скородумов В. А., Кудрявский Ю. П., Никитина Т. И. // Цв. мет. 2006. № 8. С. 7.
- 2 Пат. 2136608 РФ, 1999.
- 3 Гуревич Б. И. Химия и технология переработки силикатного сырья. Л.: Наука, 1975. С. 43–46.
- 4 Дыбина П. В., Герасименко Б. Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1974. Т. 17. С.1371.
- 5 Минералы: Спр. / под. ред. Ф. В. Чухрова. т. 4, вып.1. М.: Наука, 1992.
- 6 Макаров В. Н., Кременецкая И. П., Корытная О. П. // Вестн. БГТУ им. В. Г. Шухова. 2004. № 8. С. 106.
- 7 Кременецкая И. П., Корытная О. П., Васильева Т. Н. // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2008. № 4. С. 33.
- 8 Третьяков Ю. Д., Путляев В. И. Введение в химию твердофазных материалов. М.: Изд-во МГУ, 2006.
- 9 Будников П. П., Хорошавин Л. Б., Перепелицин В. А., Устьянцев В. М., Косолапова Э. П. // Журн. прикл. химии. 1967. Т. 40. С. 1369.
- 10 Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. М. : Изд-во АН СССР, 1955.
- 11 Ашимов У. Б., Арымбаев О. З., Болотов Ю. А., Зарецкая Н. П. // Огнеупоры. 1987. № 3. С. 29.
- 12 Ашимов У. Б., Болотов Ю. А., Арыкбаев Р. К., Шипков Н. В. // Огнеупоры. 1989. № 8. С. 26.
- 13 Макаров В. Н., Макаров Д. В., Васильева Т. Н., Кременецкая И. П. // Журн. неорг. химии. 2005. Т. 50. С. 1418.
- 14 Дриц В. А., Сахаров Б. А. Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов. М.: Наука, 1976.
- 15 Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наук. думка, 1975.
- 16 Фекличев В. Г. Микрокристалломорфологические исследования. М.: Наука, 1970.
- 17 Guggenheim S. and Zhan W. // Can. Mineral. 1988. Vol. 36. P. 1587.