

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 677.529

О ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В ПРОЦЕССЕ  
 АМФИБОЛИЗАЦИИ СЕРПЕНТИНИТА И ДУНИТА  
 ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ФТОРАСБЕСТА

Л. А. ХАЧАТРЯН и М. Г. МАНВЕЛЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 VI 1973

Изучены возможные химические превращения, происходящие в процессе амфиболизации серпентинита и дунита в присутствии фторидов  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{NaF}$  и легкоплавких солей  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при  $600\text{--}1100^\circ$  в течение от 1 до 60 час. с целью получения волокнистых фторамфиболов.

Установлено, что образование фторасбеста в указанных условиях является многостадийным химическим процессом. Ход взаимодействия исходных компонентов во многом зависит от их природы и промежуточных фаз, образующихся по мере протекания процесса. При  $220\text{--}550^\circ$  вблизи от нижней границы температурной области образования амфибола в исходной сырьевой смеси происходят процессы разложения и дегидратации отдельных компонентов  $[\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Na}_2\text{SiF}_6, (\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4, 3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ . гидролиз фторидов; в результате получают соединения, содержащие мономерные и простые полимерные силикатные анионы  $[\text{SiO}_4]^{-4}$ ,  $[\text{SiO}_3]^{-2}$ ,  $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{-4}$  (форстерит, метасерпентин, энстатит и т. д.). Далее следует поликонденсация щелочных кремнекислородных комплексов, ведущая к возникновению полимерных анионов амфиболового типа  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{-6}$ .

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 20.

Неорганические полимеры обладают высокими термомеханическими свойствами, в ряде случаев не теряют характерной для них упругости и эластичности. Наиболее характерными являются пироксеноидоамфиболовые силикаты.

Для получения этих силикатов в виде волокон в гидротермальных и пирогенных условиях в качестве исходного сырья наряду с реактивами применяются также природные минералы и горные породы [1, 2].

Опыт по синтезу фторамфиболового асбеста магnezияльных горных пород в пирогенных условиях показывает, что в продуктах их переработки имеются минеральные включения, ухудшающие его качество. Для уменьшения их количества и, кроме того, для целенаправленного регулирования процесса синтеза первостепенное значение имеет знание химических превращений, происходящих в сырьевой смеси при синтезе волокнистых силикатов.

В настоящей работе на основании экспериментальных наблюдений и литературных данных делаются выводы о возможных химических процессах, происходящих при амфиболизации горных пород магнезиально-силикатного состава (серпентинита и дунита) в пирогенных условиях с целью получения волокнистых фторамфиболов.

В состав серпентинита и дунита входят  $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  и другие (табл. 1).

Таблица 1

## Минералогический состав исходных пород

Породы	М и н е р а л ы	Содержание, %
Серпентинит	Серпентин (антигорит)	~80
	Моноклинные пироксены (диопсид, диаллаг)	10—15
Д у н и т	Магнетит	5—7
	Серпентин (в виде хризотила, антигорита)	40—45
	Неизмененный оливин	40—45
	Пироксены (ромбический и моноклиный)	~5
	Магнетит и хромшпинельид	3—8

Для осуществления амфиболизации их в исходные смеси вводились  $Na_2O$ ,  $SiO_2$ , минерализаторы ( $Na_2SiF_6$ ,  $NaCl$ ,  $NaF$  и аморфный кремнезем. Состав исходных смесей рассчитывали, исходя из формулы магнезиевого арфведсонита  $Na_3Mg_4Fe^{3+}Si_5O_{22}F_2$  с избытком фторидов и плавней.

Опыты проводились при  $600—1100^\circ$  в течение 1—60 час. Методика и аппаратура переработки пород в пирогенных условиях описаны в [1].

Продукты переработки представляют основную массу спутанно-волокнистой структуры и мономинеральную «щетку» волокон фторамфибола длиной 5—20 мм и толщиной 0,05—10 мк. Содержание волокнистого фторамфибола составляет 85—95%, а выход длинноволокнистого амфибола—3%. Сопутствующими минералами в основном являются фториды натрия и в значительно меньших количествах  $CaF_2$ ,  $MgF_2$ ,  $NaMgF_3$ ,  $NaFeF_4$  и др.

Однородная масса с тонко- и длинноволокнистой «щеткой» на поверхности и максимальным содержанием фторамфибола в основной массе образуется при содержании фтора от 7 до 13 вес. % (3—5 атомов фтора на единицу амфибола),  $850—950^\circ$  и экспозиции от 36 до 48 час. с содержанием плавней ( $NaCl$ ) в исходных смесях 10—30 вес. % и дисперсности пород  $\leq 50$  мк.

При  $600—1100^\circ$  реакционные смеси представляют собой сложную гетерогенную систему, состоящую из твердой, жидкой и газообразной фаз. Образование амфибола в этих системах представляет многостадийный химический процесс.



фектов смещаются в область более низких температур. Первый эндотермический эффект отмечается при  $790^\circ$  (рис. 2). Введение в серпентинит  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  снижает температуру эндотермического эффекта до  $730^\circ$ ,  $\text{NaCl}$  — до  $700^\circ$ ,  $\text{NaF}$  — до  $640^\circ$ . Следовательно, они снижают температуру диссоциации серпентинов и оливина, протекающей по схемам [6—9]:

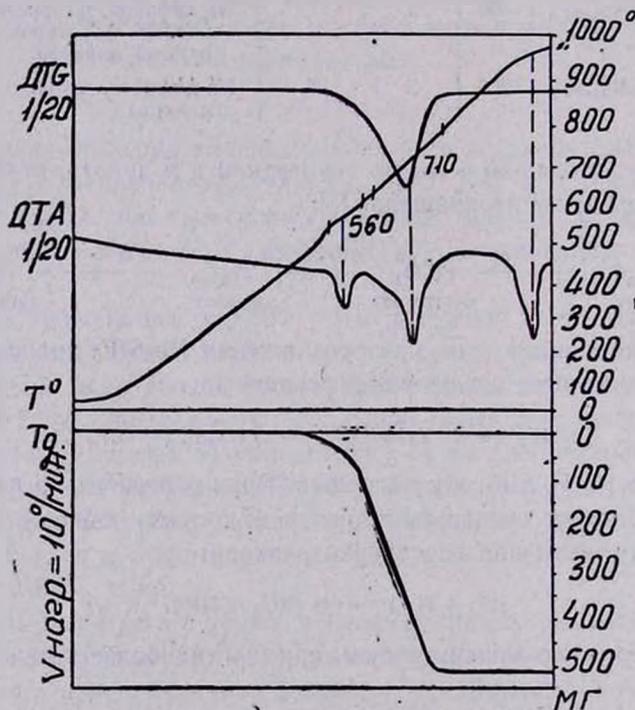
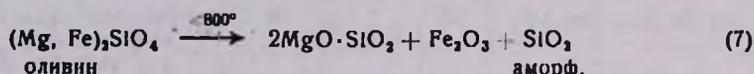
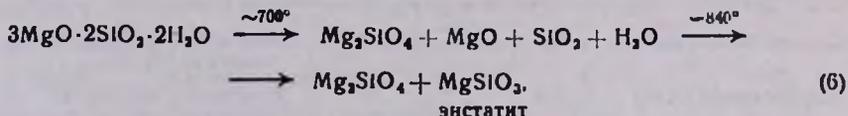
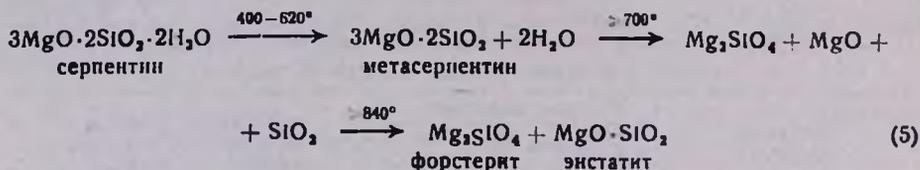


Рис. 1. Дериватограмма  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ .

По данным Власова с сотр. [7], удаление структурной воды из хризотил-асбеста начинается уже при  $100^\circ$ , выделение же основного ее количества происходит при  $400$ — $620^\circ$ . Образовавшиеся по этим реакциям пары  $\text{H}_2\text{O}$ , несомненно, оказывают катализирующее действие на процессы, протекающие в системе [10].

Одновременно развиваются процессы гидролиза фторидов. При  $420^\circ$  имеет место реакция (3), при этом выделившиеся пары HF ускоряют разложение исходных минералов и промежуточных соединений [9]. Возникающие при этом силикаты (метасерпентин, форстерит, рентгеноаморфный силикат магния,  $\text{SiO}_2$  и фториды) обладают повышенной реакционной способностью, что делает возможным образование амфибола при сравнительно невысоких температурах ( $600\text{--}750^\circ$ ) по реакциям:

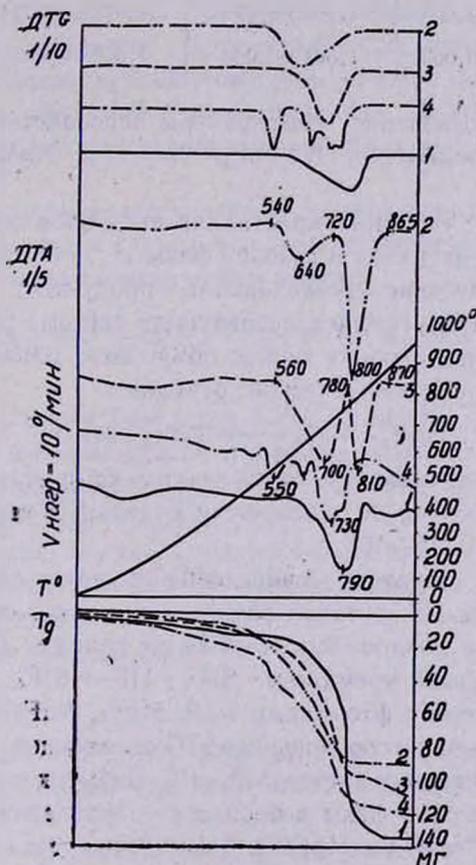
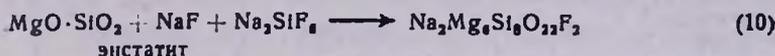
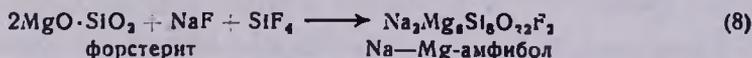


Рис 2. Дериватограмма: 1 — серпентинита; 2 — серпентинит + NaF; 3 — серпентинит + NaCl; 4 — серпентинит +  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ .

Образующиеся при этих температурах фтораамфиболы отличаются низким содержанием железа (табл. 3).

Кристаллооптические и рентгеновские исследования показывают, что наряду со фторамфиболом в серпентините в значительных количествах присутствуют сильно разъеденные фторидами частицы минералов, входящие в состав исходных пород, стекло и т. д. В качестве новообразований отмечается также присутствие промежуточного неустойчивого соединения типа сепиолита (табл. 2), энстатита. Возможность образования сепиолита объясняется большим сходством структур сепиолита (слонстоленочная) и амфибола (ленточная).

Таблица 3

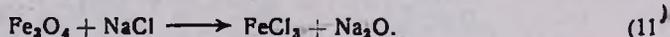
Зависимость показателя преломления фторамфибола, полученного из сырого серпентинита, от температуры переработки в пирогенных условиях (40 час.)

Показатели преломления	Температура переработки, °С			
	700—720	800—820	900—920	1050—1070
$N'_g$	1,588±0,003	1,600±0,003	1,615±0,003	1,603±0,003
$N'_p$	1,582±0,003	1,594±0,003	1,600±0,003	1,597±0,003

Дальнейшее повышение температуры способствует образованию промежуточных соединений  $\text{Na}_2\text{FeF}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{FeF}_6$ ,  $\text{NaMgF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  и т. д. [5, 10].

Мы полагаем, что рост кристаллов амфибола осуществляется за счет питания их из расплава и газовой фазы.

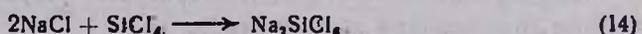
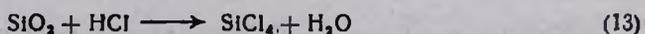
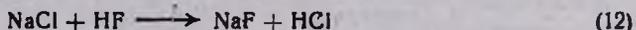
Кристаллооптические исследования продуктов, закаленных при  $550^\circ$ , показывают присутствие в исследуемой системе расплава. Наличие жидкой фазы в этих условиях можно объяснить плавлением  $\text{FeCl}_3$  [11], образовавшегося по схематической реакции



При дальнейшем повышении температуры количество жидкой фазы возрастает, что обусловлено плавлением отдельных твердых составляющих исходной смеси [12—15].

В зависимости от условий проведения опытов в системе участвует также газовая фаза, в которой значительная роль принадлежит  $\text{SiF}_4$ , образуемому при разложении  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  по реакции (2); воздействием паров HF на аморфный кремнезем  $\text{SiO}_2 + \text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4$ , взаимодействием аморфного кремнезема с фторидами  $\text{NaF}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{NaFeF}_4$  и т. д.

По мере увеличения соотношения F/O в исходной смеси в газовой фазе увеличивается молярная доля  $\text{SiF}_4$  [15]. Избыток и наличие  $\text{Cl}^-$  повышают участие газовой фазы в процессах образования фторсодержащих соединений ( $\text{NaMgF}_3$ ,  $\text{MgSiF}_6$ ,  $\text{SiF}_4$ , HF), а также  $\text{Na}_2\text{SiCl}_6$ , образуемого за счет протекания суммарных реакций:



Согласно [16],  $\text{Na}_2\text{SiCl}_6$  в газовой фазе в рассматриваемых температурных условиях стабилен.

Масс-спектрометрический анализ продуктов испарения сплавов системы  $\text{NaF—MgF}_2$  показал присутствие  $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{F}_2$  и  $\text{Na}_3\text{F}_3$  [20] при  $890^\circ$ .

Новоселовой [17] масс-спектрометрическим методом в газовой фазе фторсиликатных систем было обнаружено наличие  $\text{SiOF}_2$ .

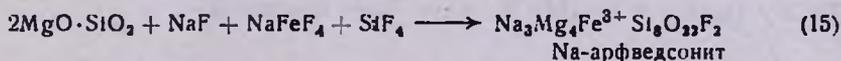
Таким образом, можно предположить, что в газовой фазе в зависимости от условий проведения опытов присутствуют  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiOF}_2$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{F}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SiCl}_6$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и т. д.

По данным Эйтеля [18], значительной упругостью пара при  $750—1100^\circ$  обладают многие комплексные фториды:  $\text{MgSiF}_6$ ,  $\text{NaFeF}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{FeF}_6$ ,  $\text{NaMgF}_3$  и т. д.

Известно, что испарение  $\text{NaCl}$  на воздухе начинается при  $750^\circ$ , а в токе водяного пара при  $700^\circ$  [19].

Итак, в газовой фазе присутствуют все катионы, необходимые для образования фторамфиболов. Концентрация их зависит от состава исходной смеси и температуры, поэтому роль газовой фазы на разных стадиях процесса амфиболлизации пород различна. Подтверждением этого является увеличение длины волокон в «щетке» с повышением температуры системы до  $950^\circ$ .

Образование амфибола с участием газовой фазы при температурах выше  $800^\circ$ , отличающегося более высоким содержанием железа (табл. 3), может протекать по схематической реакции



Повышение температуры выше  $1050^\circ$  приводит к изменению количества, состава и свойств жидкой и газовой фаз. В этих условиях происходит частичное разложение с образованием ортосиликата магния, шпинели, тридимита и рудного минерала.

Нужно отметить, что приведенный нами химизм процесса амфиболлизации серпентинита и дунита не является пока исчерпывающим, требуются дополнительные исследования по уточнению количественных составов газовой и жидкой фаз.

ԱՆՐՊԵՆՏԻՆԻՏԻՑ ԵՎ ԴՈՒՆԻՏԻՑ ՖՏՈՐԱՍԲՍՏԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ  
ԱՄՖԻՐՈՒԱՑՄԱՆ ԸՆԹԱՅՔԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

Լ. Ա. ԽԱՋԱՏՐՅԱՆ և Մ. Գ. ՄԱԿԵԼՅԱՆ

Փորձնական ուսումնասիրություններից և գրականության տվյալներից  
Լյնկով բննարկվել են սերպենտինիտի և դունիտի ֆտորիդների ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  
 $\text{NaF}$ ) և հալիչների ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ֆերկայություններ,  $600—1100^\circ\text{C}$  շերմաս-

տիճանային միջակայքում 1-ից մինչև 60 ժամ տևողությամբ ամֆիբոլացման պրոցեսի բնորոշ քիմիական ռեակցիաները:

Ապացուցված է, որ՝ 1) վերոհիշյալ պայմաններում ֆտոր ամֆիբոլային ասբեստի առաջացումը ելանյութերի քիմիական փոխազդեցության բազմափուլ պրոցես է և այն կախված է վերջիններիս բնույթից; 2) 220—550 ջերմաստիճանային միջակայքում ամֆիբոլների առաջացման ներքին ջերմաստիճանային սահմանի մոտ, շիխտայում տեղի են ունենում առանձին ելանյութերի քայքայման, ջրազրկման ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ;  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ ;  $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), ֆտորիդների հիդրոլիզի պրոցեսներ: Առաջանում են մոնոմերային և պարզ պոլիմերային սիլիկատային անիոններ պարունակող միացություններ (ֆորատներ, մետասերպենտին, էնտատիտ և այլն): Որոշ պայմաններում գնում են հիմնային պիլիկոթթվածնային կոմպլեքսների պոլիկոնդենսացման ռեակցիաներ՝ բերելով ամֆիբոլային ախլի պոլիմերային անիոնների  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$  առաջացման:

## CHEMISM OF THE AMPHIBOLISATION PROCESS OF SERPENTINITE AND DUNITE ON FLUORASBEST FORMATION

L. A. KHACHATRIAN and M. G. MANVELIAN

On the basis of experimental and literature dates the possible chemical processes, during the amphibolisation process of the rocks such as serpentinite and dunite in the presence of fluorids ( $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) and lightly fusible salts ( $\text{NaCl}$ ), have been discussed.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Хачатрян, А. Д. Федосеев, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 5, 2 (1969).
2. А. Д. Федосеев, Л. Ф. Григорьев, Т. А. Макарова, Волокнистые силикаты, Изд. «Наука», Л., 1966.
3. Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев, Портландцементный клинкер, Изд. «Лит-ра по стр-ву», М., 1967.
4. И. Г. Лугинина, Докт. дисс., Чимкечт, 1967.
5. И. Г. Рысг, Химия фтора и его неорганических соединений, Изд. «Хим. лит-ра», М., 1956.
6. Л. А. Дробышев, Я. Я. Говорова, Кристаллография, 16, 544 (1971).
7. Ю. Г. Владов, В. В. Островский, Н. П. Хуритонов, В. Д. Нефедов, Изв. АН СССР; Неорг. материалы, 4, 798 (1968).
8. M. Kollermann, Ber. Dtsch. Keram. Ges., Bd 42, Hf 10, 373 (1965).
9. Ю. М. Бутт, С. Д. Окороков, М. М. Сычев, В. В. Тимашев, Технология вяжущих веществ, Изд. «Лит-ра по стр-ву», М., 1965.
10. Фтор и его соединения, Под ред. Дж. Саймонса, ИЛ, М., 1953.
11. Краткий справочник химика, Изд. «Хим. лит-ра», М., 1954.
12. E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. Murdie, Phase diagramma for chemists, Edt. and Publ. by Amer. Ceram. Soc., 1964.

13. М. А. Кунакин, Н. Ф. Родькина, ЖНХ, 16 1446 (1971).
14. A. Ram Sharma, Irving Johnson, J. Amer. Ceram. Soc., 52, 612 (1969).
15. Л. Н. Кочарко, Л. Д. Кригман, Н. С. Шарудико, Геохимия, 8, 948 (1968).
16. H. Wartenberg, Z. anorg. allg. Chem., 273, 257 (1953).
17. A. V. Novoselova, Kristall and Techn., 2, 511 (1967).
18. W. Eitel, A. R. Hatch, M. V. Denny, J. Amer. Ceram. Soc., 36, 314 (1953).
19. К. И. Спицин, В. И. Состик, М. А. Меров, ЖОХ, 22, 758 (1952).
20. В. И. Беллусов, Л. Н. Сидоров, И. А. Акимин, ЖФХ, М., 1969, стр. 9.