

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №2, 2013 Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 549.07:553.676:546.16.552

МЕХАНИЗМЫ ТВЕРДОФАЗОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ СИНТЕЗЕ НЕСТЕ-
ХИОМЕТРИЧЕСКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ –
ВОЛОКНИСТЫХ ФТОРСИЛИКАТОВ, ИЗ ГОРНЫХ ПОРОД

Л. А. ХАЧАТРЯН и Н. Б. ЕРИЦЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутян, II пер., дом 10
Факс: (374-10) 231275, E-mail: lidakhachat@yahoo.com

Поступило 15 XII 2011

Рассмотрены механизмы твердофазовых процессов при синтезе нестехиометрических неорганических соединений – волокнистых термостойких фторсиликатов (фторамфиболов), из горных пород магнезиальносиликатного состава: серпентинита (С), обожженного серпентинита ($C_{\text{обож}}$), дунита (Д), перидотита (П) и пироксенита (Пк) в модельных системах $C/C_{\text{обож}}-NaF$ (I, II), $C/C_{\text{обож}}-Na_2SiF_6$ (III, IV), $D-Na_2SiF_6$ (V), $P-Na_2SiF_6$ (VI), $Pk-Na_2SiF_6$ (VII), и концентрационной области, соответствующей составу Na-Mg-фторарфведсонита ($Na_3Mg_4Fe^{3+}[Si_8O_{22}]F_2$, при 60-1150°C.

Установлено, что механизмы преобразования горных пород в волокнистые фторсиликаты в указанных условиях неодинаковы в различных системах. Образование Na-Mg-фторарфведсонитов из пород С, $C_{\text{обож}}$, Д, П и Пк с нестехиометрическими составами носит сложный, многоступенчатый характер, типичный для процессов получения нестехиометрических неорганических соединений. При $T \geq 600^\circ\text{C}$, вблизи нижней температурной области образования фторамфибола, получаются соединения, содержащие мономерные и простые полимерные кремнекислородные анионы $[SiO_4]^+$, $[SiO_3]^{2-}$ (форстерит, фторнорбергит, энстатит) и т.п. Далее в интервале 700-920°C в результате трансформации этих промежуточных соединений формируется структура фторамфибола, основным элементом которой являются ленты из сложных кремнекислородных тетраэдров $[Si_4O_{11}]^{6-}$. По результатам исследований представлены схемы последовательно-параллельных реакций, в результате которых С, $C_{\text{обож}}$, Д, П и Пк превращаются в волокнистые фторсиликаты состава Na-Mg-фторарфведсонита ($Na_3Mg_4Fe^{3+}[Si_8O_{22}]F_2$) с различной степенью замещения $Na^+ \rightarrow Ca^{2+}, Mg^{2+}$; $Mg^{2+} \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow Cr^{3+}, Al^{3+}$; $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 26.

Термостойкие неорганические нестехиометрические соединения, в частности, термостойкие волокнистые силикаты из группы амфиболов с кристаллохимической формулой $AB_2Y_5[Z_8O_{22}](OH,F,Cl)_2$ [1-5], в виде кристаллов волокнисто-игольчатого габитуса используются в ряде отраслей современной науки и техники [6, 7]. В качестве сырья для получения волокнистых амфиболов, в том числе волокнистых фторсиликатов (ВФС), нами были применены дешевые и легко доступные комплексные сырьевые материалы нестехиометрического состава – горные породы магнезиальносиликатного состава: серпентинита (С), дунита (Д), перидотита (П) и пироксенита (Пк) [8-12].

Для объяснения особенностей, а также целенаправленного регулирования процессов синтеза ВФС первостепенное значение имеет знание механизмов твердофазовых процессов, протекающих в реакционных смесях при их получении. Цель настоящей работы – выявление возможных механизмов твердофазовых процессов при получении волокнистых фторсиликатов (фторамфиболов) из горных пород в следующих модельных системах: С/или $C_{\text{обож.}}-NaF$ (I, II), С/или $C_{\text{обож.}}-Na_2SiF_6$ (III, IV), Д- Na_2SiF_6 (V), П- Na_2SiF_6 (VI), Пк- Na_2SiF_6 (VII).

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. Исследованию подверглись реакционные смеси (I - VII), составы которых близки к стехиометрии фторамфибола Na-Mg-фторарфведсонита ($Na_3Mg_4Fe^{3+}[Si_8O_{22}]F_2$). Горные породы С, Д, П и Пк, а также обожженный при 700°C до постоянной массы серпентинит ($C_{\text{обож.}}$) были исследованы методами химического, микроскопического (табл. 1), термического (рис., кр. 1), рентгенографического анализов при комнатной и высокой температурах [5].

Горные породы применялись в виде тонкорастертых порошков (величина зерен ≤ 50 мк). Кремнефторид натрия (Na_2SiF_6), фторид натрия (NaF), хлорид натрия (NaCl) и карбонат натрия (Na_2CO_3) применяли в виде химических реактивов со стехиометрическими составами квалификации “х. ч.”. Исходные смеси содержали определенное количество фтора, в качестве плавней-минерализаторов в них вводились NaCl или Na_2CO_3 в количестве 10-30 масс.%, а также SiO_2 в количестве 3-10 масс. %.

Опыты проводились в интервале 500-1000°C в течение 1-60 ч. Синтез ВФС осуществлялся во фторустойчивых сосудах в электрических печах сопротивления. Методика и аппаратура, применяемые для переработки горных пород с целью получения волокнистых фторсиликатов в пирогенных условиях, описаны в [1].

Результаты и обсуждение

При использовании реакционных смесей С/или С_{обож.}-NaF (I и II) степень преобразования С и С_{обож.} во фторсиликаты составляет 25-30 и 65-70%, соответственно. В этих опытах на поверхности продуктов переработки не удавалось получить равномерные и длинные волокна. Длина отдельных, редких волокон в “щетке” составляла 1-3 мм. Процесс переработки пород протекал более интенсивно при использовании в составе исходных смесей кремнефторида натрия (Na₂SiF₆) в качестве фторвводящего компонента. При этом продукты переработки реакционных смесей С/илиС_{обож.}-Na₂SiF₆, Д-Na₂SiF₆, П-Na₂SiF₆, Пк-Na₂SiF₆ (III-VII) были представлены в основном массой спутанно-волоконистой структуры и мономинеральной “щеткой” волокон фторсиликатов длиной до 25-30 см и толщиной 0.05-8.0 мк на ее поверхности. Длина волоконистых фторсиликатов в основной массе составляла 0.1-1.0 мм при толщине 0.01-5.00 мк. Выход длиноволокнистого фторсиликата (~3%) в продуктах переработки повышался с увеличением массы исходной смеси. Данные химического, кристаллооптического и рентгенофазового анализов показали, что фторсиликаты состава Na-Mg-фторарфведсонита (Na₃Mg₄Fe³⁺[Si₈O₂₂]F₂) (с различной степенью замещения Na⁺→Ca²⁺, Mg²⁺; Mg²⁺→Fe²⁺; Fe³⁺→Cr³⁺, Al³⁺; Si⁴⁺→Al³⁺) в виде волоконисто-игльчатых кристаллов становились преобладающей фазой (~85-95%) в синтезированных образцах при 850-920°C, экспозиции 36-48 ч и содержании плавней (NaCl) в исходных смесях ~10-30 масс.%. В продуктах синтеза сопутствующими минералами в основном являлись фторид натрия, галит, а также CaF₂, MgF₂, NaMgF₃, NaFeF₃, фторнонбергит, стекло и др. в значительно меньших количествах.

По-видимому, получение асбестоподобных ленточно-цепочечных фторсиликатов существенным образом зависело от химической природы и кристаллохимических характеристик исходных компонентов и, следовательно, от физикохимических особенностей их поведения при нагревании. Это, в свою очередь, определяло механизм твердофазных процессов взаимодействия прекурсоров, в частности, характер и последовательность химических и фазовых превращений, а также природу конечных продуктов. С целью выявления зависимости между механизмами твердофазных процессов при синтезе волоконистых фторсиликатов из горных пород нами было проведено изучение фазовых составов продуктов, полученных после переработки исследуемых смесей I-VII при различных температурно-временных параметрах. Результаты этих исследований подробно изложены в работах [1,11]. Идентификация промежуточных и конечных продуктов осуществлялась методами рентгенофазового и кристаллооптического, термического и химического, электронно-микроскопического, ИК-спектроскопии

ческого анализ. Кроме того, для более точной интерпретации данных, полученных при изучении смесей III-VII, дополнительно методами термического (рис., кр. 1-4), рентгенографического при комнатной и высокой температурах, кристаллооптического и химического анализов исследовался ход превращений серпентинита и динамика химических и фазовых превращений, происходящих при твердорфазном взаимодействии серпентинита с кремнефторидом натрия (Na_2SiF_6), фторидом натрия (NaF) и галитом (NaCl) при нагревании (табл. 2). Методами кристаллооптического, рентгенофазового и термического анализов нами также были изучены процессы превращений кремнефторида натрия и закаленных образцов, полученных после нагревания его при 600°C в течение 10 и 30 мин [1, 13].

Таблица 1

Минералогический состав исходных горных пород

Породы	Минералы	Содержание, %
серпентинит	серпентин (антигорит)	~ 80
	моноклинные пироксены (диопсид, диаллаг)	10-15
	магнетит	~5-7
дунит	серпентин (хризотил, антигорит, ~5% хлорита)	~40-45
	неизменный оливин	~40-45
	пироксены (ромбический и моноклиный)	~5
	магнетит и хромшпинелид	~3-8
	карбонаты	~2.0
перидотит	оливин (серпентизированный, из которых ~ 10% неизменный оливин)	~70
	ромбический пироксен (энстатит)	15-20
	моноклинные пироксены (диопсид, диаллаг)	5-10
	магнетит (вторичный), хромшпинелид	3-5
	карбонаты	1.5-2.5
пироксенит	серпентин (представлен хризотилом, антигоритом, серпофитом, из которых ~ 5% хлорит)	~ 40
	энстатит	5-10
	моноклинные пироксены (диаллаг, диопсид)	40-50
	магнетит	5-7

Проведенные исследования показали, что в температурном интервале $90-750^\circ\text{C}$ в реакционных смесях I-VII процессы дегидратации и дегидроксилирования серпентинов (хризотила, антигорита, рис., кр.1), разложение оливина и превращение магнетита, входящих в состав пород (табл. 1), происходят согласно следующим схемам [14, 15]:



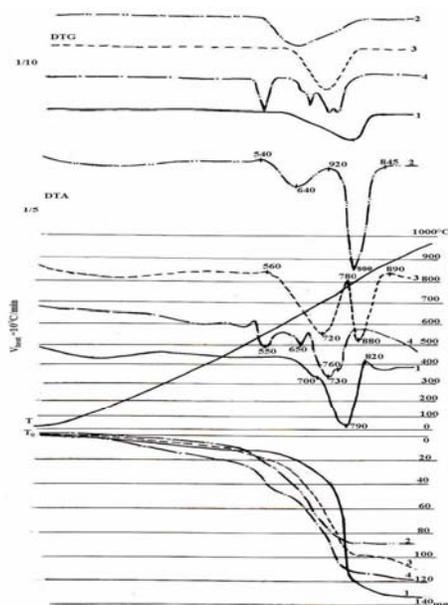


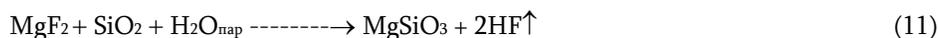
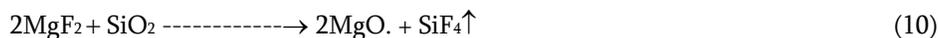
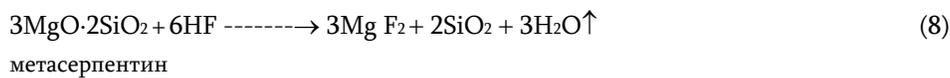
Рис. Дериwатограммы 1-серпентинита и смесей: 2-серпентинита+NaF; 3-серпентинита + NaCl; 4-серпентинита + Na₂SiF₆.

Таблица 2

Результаты исследований по поведению серпентинита (С) и смесей С-NaCl С-Na₂SiF₆ при нагревании в закрытой системе

Исходная смесь	Условия обработки		Колич. добавок, масс. %	Продукты обработки
	T, °C	экспозиция, ч		
С	550	2	----	частично изменн.С
С	650	2	----	част. изменн.С, форстерит
С	800	2	----	форстерит, гематит
С - NaCl	550	2	20	С, Фо, рудный минерал, стекло
С - NaCl	800	2	20	форстерит, энстатит, руд.мин., стекло, амфибол
С - Na ₂ SiF ₆	700	2	20	Na-Mg-ТЦС, С, амфибол, форстерит., энстатит, фториды, рудн. минерал
С - Na ₂ SiF ₆	800	2	20	амфибол, Na-Mg-ТЦС, форстерит, энстатит, фториды, рудный минерал
С - Na ₂ SiF ₆	900	2	20	амфибол, фториды, рудный минерал

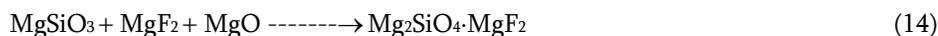
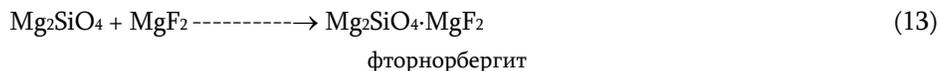
Дальнейшее повышение температуры вело к полному разложению Na₂SiF₆. Образовавшиеся по реакциям (1) и (2) пары H₂O, несомненно, оказывали катализирующее действие на процессы, протекающие в исследуемых смесях [10, 11, 17]. Выделившийся по реакции (6) фтористый водород (HF) ускорял разложение исходных минералов и продуктов термической обработки горных пород (метасерпентина, форстерита, энстатита, аморфного SiO₂ и др. промежуточных соединений) (реакции 1-3) [10,11,18], возможно, согласно следующим реакциям:



Присутствие NaCl в смеси, как уже было показано в [19], снижало интенсивность выноса SiF₄ путем образования неустойчивого промежуточного соединения типа Na₂SiF₄Cl₂ по реакции:



В продуктах переработки реакционных смесей в интервале 650-800°C одним из сопутствующих минералов являлся фторнорбергит. Последний, по всей вероятности, образуется по реакциям (13) [2] и (14):



Метасерпентин, форстерит, фторнорбергит, энстатит, ТЦС, фториды и др., образовавшиеся в результате вышеприведенных реакций, обладают повышенной реакционной способностью. Форстерит и фторнорбергит содержат отдельные элементы структуры фторамфибола, энстатит имеет схожую с фторамфиболом структуру, а ТЦС близок к фторамфиболам по структуре и составу. Указанные факторы, вероятно, и способствуют образованию фторамфибола при сравнительно невысоких температурах (600-750°C).

Образовавшиеся при этих температурах фторамфиболы отличаются низким содержанием железа. Дальнейшее повышение температуры способствует образованию промежуточных соединений: Na₂FeF₄, Na₃FeF₆, NaMgF₃, CaF₂ и др. [10, 11, 20], с помощью которых в состав фторамфибола вводятся катионы Fe²⁺, Fe³⁺, Ca²⁺. Следует отметить, что процесс образования фторсиликатов в реакционных смесях происходил равномерно во всем объеме смесей в относительно широком интервале температур (600-950°C).

В исследуемых смесях с повышением температуры от 600-920°C и увеличением продолжительности процессов переработки этих пород от 1 до 48 ч (при

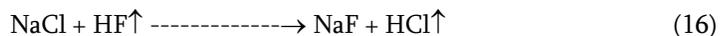
900-920°C) менялись соотношение количества расплава и газовой фазы, а также их состав и свойства. В результате в продуктах переработки наблюдалось удлинение и утолщение волокон фторамфиболов с появлением игл, увеличение показателей преломления волокон и игл от $n_m=1,582$ до $n_m=1,618$. Эти изменения, по-видимому, были связаны с: **а).** усложнением химических составов фторамфиболов (обогащением их катионами Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} и др.), что приводило к кристаллизации в виде более изометрических кристаллов [21]; **б).** перекристаллизацией при низких температурах и на начальных стадиях процессов синтеза частиц фторамфиболов, образующихся из оливина, форстерита, энстатита и других минералов, входящих в состав $S_{обож.}$, Д, П и Пк. Таким образом, структуры фторамфиболов формировались в результате последовательной трансформации структур исходных и промежуточных соединений, причем с повышением температуры и увеличением продолжительности процессов совершенствовалась кристаллическая решетка фторсиликатов с завершающим этапом при 850-920°C.

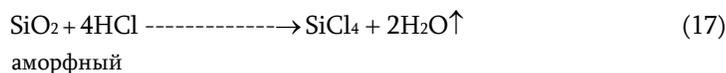
Наличие NaCl в исходных смесях, вероятно, способствовало образованию реакционноспособной жидкой (расплава) фазы при сравнительно низких температурах ($\geq 450^\circ C$) в результате протекания следующей реакции [1]:



Это, в свою очередь, расширяло температурную область образования фторамфибола в сторону более низких температур. При дальнейшем повышении температуры количество жидкой фазы возрастало в результате плавления соединений и возникших эвтектических смесей [14,22].

Итак, в интервале 400-1000°C при твердофазовом взаимодействии компонентов изученных смесей принимают участие как газовая фаза, так и расплав, т.е. рост кристаллов волокнистых фторсиликатов осуществляется за счет "питания" из газовой фазы и тончайших прослоек расплава. Исходя из вышеприведенных реакций можно предположить, что в газовой фазе, в зависимости от условий проведения синтеза, присутствовали SiF_4 , HF, H_2O (см. реакции 5, 7, 9, 10; 6, 11 и 1, 2, 8, 9, соответственно). По мере увеличения соотношения F/O в исходных смесях в газовой фазе увеличивалась мольная доля SiF_4 . Избыток F и наличие Cl повышали перенос катионов через газовую фазу посредством образования ряда фторсодержащих промежуточных соединений SiF_4 , HF, $NaMgF_3$, $Na_2SiF_4Cl_2$, $MgSiF_6$. Образование промежуточного хлорсодержащего соединения Na_2SiCl_6 , вероятно, происходит за счет протекания суммарных реакций (16)-(18):





Анионы галогенов могут также способствовать увеличению количества расплава при $\geq 500^\circ\text{C}$ и оказывать модифицирующее действие, интенсифицируя процессы расслоения в расплаве [15, 18]. Вышеуказанное в итоге приводило к повышению степени преобразования пород в волокнистые фторсиликаты при сравнительно невысоких температурах ($\sim 850\text{-}920^\circ\text{C}$).

Масс-спектрометрический анализ продуктов испарения сплавов системы NaF–MgF₂ показал присутствие NaF, Na₂F₂ и Na₃F₃ при 890°C [23]. Появление натрия в газовой фазе, возможно, явилось также и результатом испарения NaCl на воздухе при 750°C , а в токе водяного пара – при 700°C [1].

По данным Эйтеля, значительной упругостью пара при $750\text{-}1100^\circ\text{C}$ обладают комплексные фториды MgSiF₆, Na₂FeF₄, Na₃FeF₆, NaMgF₃ и т.д. В частности, комплексный фторид магния MgSiF₆ образуется в результате следующей реакции [18]:

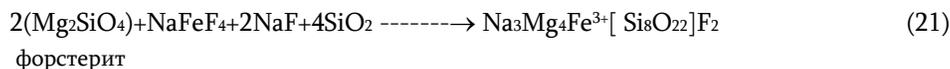
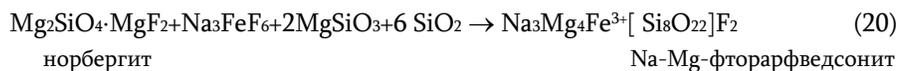


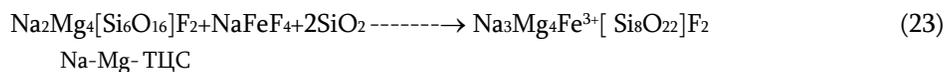
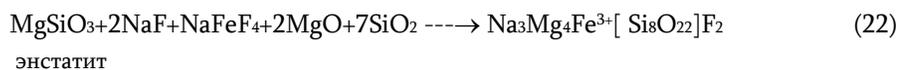
Магний в газовой фазе может появляться также за счет испарения MgF₂ [12,24,25].

С помощью масс-спектрометрического анализа в газовой фазе фторсиликатных систем рядом авторов был обнаружен оксифторид кремния SiOF₂ [10, 23].

Таким образом, в газовой фазе присутствуют все катионы, необходимые для образования волокнистых фторамфиболов. Концентрация этих катионов зависит от состава реакционных смесей и температурно-временных параметров синтеза. Подтверждением этого явилось образование при $\sim 700\text{-}720^\circ\text{C}$ (смесь V) и при $\sim 800\text{-}820^\circ\text{C}$ (смеси III, IV, VI, VII) волокнистых фторамфиболов на поверхности основной массы продуктов переработки исследуемых смесей, а также увеличение количества, длины и толщины волокон и игл с образованием густой “щетки” при повышении температуры до $850\text{-}920^\circ\text{C}$ и увеличении продолжительности синтеза до 24-36 ч.

Образование фторамфибола, отличавшегося более высоким содержанием железа, с участием газовой фазы при температурах выше 800°C , возможно, протекало согласно следующим реакциям:





С повышением температуры (>1150°C) происходило частичное разложение фторамфиболов с образованием ортосиликата магния, шпинели, тридимита и рудного минерала.

Нами выше отмечено, что природа фторвводящего компонента оказывает влияние на процесс синтеза ВФС из пород. В смесях I и II в интервале 600-850°C преобладающая роль принадлежит жидкой фазе. Пассивная роль газовой фазы в этих смесях, по-видимому, объясняется тем, что дегидроксилирование серпентинов (хризотила, антигорита, реакции (1), (2)) не совпадает по температурному интервалу и времени с процессом гидролиза NaF ($T > 850^\circ\text{C}$) и условиями, при которых содержание продукта гидролиза NaF – фтористого водорода (HF), в газовой фазе достигает заметной величины. При твердофазовых взаимодействиях в смесях III-VII в интервале ~400-900°C активное участие принимает газовая фаза. При $\geq 600^\circ\text{C}$ существенная роль отводится и жидкой фазе (расплав оксидогалогенсодержащего состава). В этих системах благодаря наличию газовой и жидкой фаз реакции образования ВФС протекают со значительной скоростью при сравнительно низких температурах (850-920°C).

Различие в условиях преобразования пород С, С_{обож.}, Д, П, Пк во фторамфиболы, по-видимому, можно объяснить, прежде всего, их минералогическим составом и текстурно-структурными особенностями пород. Порода Д (смесь V) легко трансформируется в ВФС, что обусловлено, вероятно, наличием в его составе большого количества оливина $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. Высокую способность С_{обож.} (смесь IV) к преобразованию в ВФС, по-видимому, можно объяснить наличием в его составе более реакционноспособных соединений (метасерпентин, форстерит, энстатит, SiO₂, MgO), образующихся в процессе обжига [14, 15, 26]. Меньшая активность С (смесь III) к трансформации во фторамфибол, вероятно, обусловлена несовпадением температурных областей процессов дегидроксилирования С и формирования фторсиликата. Различие процессов преобразования С и С_{обож.} во фторсиликаты отчетливо проявляется при температурах до 800°C, а при ~900°C существенно меняется и интенсивность этих процессов. По своему минералогическому составу П (смесь VI) занимает промежуточное положение между Д и С, что отражается на процессе его трансформации во фторсиликат. Из числа исследуемых пород наиболее низкой способностью к преобразованию во фторамфибол обладает Пк (смесь VII), в основном, из-за высокого содержания в его

составе моноклинных пироксенов (диопсид, диаллаг), которые превращаются во фторамфибол при более высоких температурах. Однако следует отметить, что преобразование П и Пк начинается уже при $\sim 650^\circ\text{C}$ и протекает достаточно интенсивно до 750°C , что связано с наличием в их составе ромбического пироксена-энстатита.

Полученные результаты выявляют сложный характер взаимодействия прекурсоров исследуемых смесей при синтезе асбестоподобных фторсиликатов. Синтез волокнистых фторсиликатов в интервале $600-1000^\circ\text{C}$ представляет собой совокупность сложных нестехиометрических реакций [4,5], состоящих из ряда последовательных и параллельных стадий, в которых принимают участие жидкая и газовая фазы.

На основе проведенных экспериментов становится возможным составить достаточно определенное представление о характере и особенностях протекания твердофазовых процессов при синтезе волокнистых фторсиликатов из горных пород, механизмы которых неодинаковы для различных систем. Процесс образования фторамфибола при твердофазовом синтезе с участием горных пород С, С_{обож.}, Д, П и Пк с нестехиометрическими составами носит сложный, многоступенчатый характер, типичный для процессов получения нестехиометрических неорганических соединений. Динамика и механизмы этих процессов во многом определяются природой новых фаз, возникающих при разложении горных пород магнезиальносиликатного составов. Результаты наших исследований свидетельствуют об определяющей роли минералогического состава горных пород, кремнефторида натрия, а также паров воды в твердофазовых процессах, протекающих в рассмотренных системах при синтезе волокнистых фторсиликатов. Практический интерес представляет и то, что в зависимости от механизма развития твердофазовых процессов температуры образования волокнистых фторсиликатов в исследуемых смесях на $100-150^\circ\text{C}$ ниже, а продолжительность процессов переработки существенно короче по сравнению с синтезом по традиционной методике с применением исходных смесей из химических реактивов и чистых минералов.

ԼԵՈՆԱՅԻՆ ԱՊԱՐՆԵՐՆԵՐԻՑ ՈՉ ՍՏԵՒԻՈՄԵՏՐԻԿ ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ՝ ԹԵԼԶԱՎՈՐ ՖՏՈՐՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ, ՄԻՆԹԵԶԻ, ՊԻՆՏՆԱԶԱՅԻՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՄԵՄԱՆԻՉՄԱՆԵՐԸ

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Ն. Բ. ԵՐԻՑՅԱՆ

Քննարկվել են մագնեզիումսիլիկատային բաղադրության լեոնային ապարներ սերպենտինիտից (Ս), թրծված սերպենտինիտից (Սթրծվ.), դունիտից (Դ), պերիդոտիտից (Պ) և պիրոքսենիտից (Պկ) Na-Mg-ֆտորարֆվեդունիտի $(\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2)$ բաղադրությանը համապատասխանող կոնցենտրացիոն տիրույթում և $60-1150^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային միջակայքում Ս/կամ Ս_{թրծվ.}-NaF, Ս/կամ Ս_{թրծվ.}-Na₂SiF₆, Դ-Na₂SiF₆, Պ-Na₂SiF₆, Պկ-Na₂SiF₆ մոդելային համակարգերում ոչ ստեխիոմետրիկ

բաղադրության անօրգանական միացությունների՝ թելքավոր ֆտորսիլիկատների, սինթեզի ժամանակ ընթացող պինդֆազային պրոցեսների մեխանիզմները:

Ապացուցված է, որ նշված պայմաններում լեռնային ապարների թելքավոր ֆտորսիլիկատների ձևափոխման մեխանիզմները նույնանման չեն տարբեր համակարգերում: Ոչ ստեխիոմետրիկ բաղադրության լեռնային ապարներից Na-Mg-ֆտորաբֆլեդոնիտի առաջացումը կրում է բարդ, բազմափուլ բնույթ, որը բնորոշ է ոչ ստեխիոմետրիկ միացությունների ստացման պրոցեսներին: Ֆտորամֆիբրոլի գոյացման ներքին ջերմաստիճանային տիրույթում ($T \geq 600^\circ\text{C}$) առաջանում են մոնոմերային և պարզ պոլիմերային սիլիցիումթթվածնային անիոններ ($[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{SiO}_3]^{2-\infty}$) պարունակող միջանկյալ միացություններ (ֆորստերիտ, մետաստերպենտին, ֆտորնորբերգիտ, էնստատիտ և այլն): Ավելի բարձր ջերմաստիճանային կայքում ($T \geq 700-900^\circ\text{C}$) այդ միացությունների ձևափոխման շնորհիվ ձևավորվում է թելքավոր ֆտորամֆիբրոլի կառուցվածքը: Վերջինիս կառուցվածքի հիմնական տարր են հանդիսանում բարդ սիլիցիումթթվածնային անիոններից $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-\infty}$ բաղկացած ժապավենները: Ստացված տվյալների հիման վրա ներկայացված են հաջորդական-գուգահեռ ընթացող ռեակցիաների սխեմաները, որոնց արդյունքում U, $\text{U}_{\text{թրծվ.}}$, T, Պ և Պկ փոխարկվում են Na-Mg-ֆտորաբֆլեդոնիտի բաղադրության ($\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}_3^+[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$) (տարբեր աստիճանով տեղակայված $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$, Mg^{2+} ; $\text{Mg}^{2+}(\text{Fe}; \text{Fe}^{3+}(\text{Cr}^{3+}, \text{Al}^{3+}; \text{Si}^{4+}(\text{Al}^{3+})$ ֆտորսիլիկատների:

MECHANISMS OF SOLID-PHASE PROCESSES IN SYNTHESIS OF NON-STOICHIOMETRIC INORGANIC COMPOUNDS-FIBROUS FLUOROSILICATES FROM MINING ROCKS

L. A. KHACHATRYAN and N. B. YERITSYAN

M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
10, Argutyan Str., II lanes, Yerevan, 0051, Armenia
E-mail: lidakhachat@yahoo.com

The mechanisms of solid-phase processes were examined in the synthesis of inorganic non-stoichiometric compounds, i.e. fibrous fluorosilicates, from mining rocks serpentinite (S), serpentinite calcinated ($S_{\text{calc.}}$), dunite (D), peridotite (P), and pyroxenite (Px) in the model systems S/or $S_{\text{calc.}}$ -NaF, S/or $S_{\text{calc.}}$ - Na_2SiF_6 , D- Na_2SiF_6 , P- Na_2SiF_6 , Px- Na_2SiF_6 in the concentration field of the composition corresponding to Na-Mg-fluorarfvedsonite ($\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$) within the temperature range of 90-1150°C. We have shown, that under indicated conditions the transformation mechanisms of mining rocks with non-stoichiometric composition are various in different systems. The formation of fibrous fluorosilicates within the temperature range of 600-900°C was demonstrated to result from complex non-stoichiometric reactions running through sequential and parallel stages with the contribution of liquid and gaseous phases. In the interval of 90-750°C, the dehydration and dehydroxylation of serpentines (chrysotile, antigorite- $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), the decomposition of olivine $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, and the transformation of magnetite (Fe_2O_3), included in the composition of S, D, P, and Px, and pyrohydrolysis of fluorides, fluoride-chlorides, and chlorides (SiF_4 , NaF, MgF_2 , $\text{Na}_2\text{SiF}_4\text{Cl}_2$, NaCl, etc.) proceed near the lower temperature boundary of the fluoroamphibole formation ($T \geq 600^\circ\text{C}$). These processes result in the formation of compounds containing monomeric and simple polymeric silicon-oxygen anions $[\text{SiO}_4]^{4-}$, and $[\text{SiO}_3]^{2-\infty}$ (forsterite, fluornorbergite, enstatite, etc.). In 700-900°C, the transformation of intermediate compounds results in the formation of the fluoroamphibole structure, the main constituents of which are represented by silicon-oxygen anions $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-\infty}$. By the results of own research the schemes of sequential-parallel reactions are presented, which may underlie the transformation of S, $S_{\text{calc.}}$, D, P, and Px into fibrous fluorosilicates of Na-Mg-fluorarfvedsonite

