

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 549.09:553.676:552.12

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ СИЛИКАТЫ ИЗ ГОРНЫХ ПОРОД
МАГНЕЗИАЛЬНОСИЛИКАТНОГО СОСТАВА

Л. А. ХАЧАТРЯН и Н. Б. ЕРИЦЯН

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

Поступило 10 VII 2003

Обобщены результаты исследований по получению наноразмерных волокнистых силикатов из горных пород магнезиальносиликатного состава: серпентинита (Сп), дунита (Дн), пироксенита (Пк) и перидотита (Пд) в гидротермальных условиях. Для этого исследованы реакционные смеси: Сп- $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$, Дн- $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$, Пк- $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ и Пд- $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ в концентрационной области составов, отвечающих Na-Mg-арфведсониту $(\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH},\text{F})_2)$ при 250-500°C, $\Phi \geq 20\text{-}100$ МПа.

Рис. 3, табл. 4, библиографических ссылок 18.

Получение волокнистых силикатов ленточно-цепочечной структуры, в том числе асбестоподобных амфиболов с наноразмерной толщиной, является наиболее актуальной задачей современного материаловедения. Интерес к амфиболовым асбестам с общей кристаллохимической формулой $\text{X}_{2-3}\text{Y}_5[\text{Z}_8\text{O}_{22}](\text{OH},\text{F},\text{Cl})_2$, где X – одно- и двухвалентные катионы (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} и др.), Y – двух и трехвалентные катионы (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} и др.), Z – Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} и др., обусловлен наличием ценных в практическом отношении свойств: устойчивости к кислотам и щелочам, жаростойкости и огнеустойчивости, звуко-, тепло- и электроизоляционных свойств, способности к адсорбции некоторых газов и жидкостей, эластичности и др. Благодаря этим физико-химическим и техническим свойствам указанные волокнистые силикаты, в том числе и асбестоподобные щелочные амфиболы, являются дефицитным и перспективным сырьем для многих отраслей промышленности и современной техники [1-7]. Для более широкого применения желательно снижение толщины волокон (<1 мкм) этих силикатов. Один из перспективных способов реализации этой задачи является синтез этих силикатов

из горных пород в гидротермальных условиях. Использование для этой цели горных пород, помимо утилитарного значения, позволит решить ряд теоретических вопросов физической химии и кристаллохимии силикатов, в определенной степени перенести полученные экспериментальные данные на природные системы и т.п.

Для получения наноразмерных волокнистых силикатов, в частности асбестоподобных амфиболов состава Na-Mg-арфведсонита ($\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$), были использованы горные породы магнезиальносиликатного состава: серпентинит (Сп), дунит (Дн), пироксенит (Пк) и перидотит (Пд).

Щелочной волокнистый амфибол указанного состава обладает рядом ценных свойств и синтезируется в виде волокон толщиной 0,1-2 мкм и длиной 0,2-3 мм в гидротермальных условиях при 450-580°C, $P \geq 30-230$ МПа, $\tau = 72-240$ ч с использованием исходных смесей из химических реактивов (SiO_2 , MgCl_2 , Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaF, NaCl, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и др.) и чистых минералов (оливин и др.) [1, 7-9].

В настоящей работе обобщены результаты экспериментальных работ по получению наноразмерных волокнистых амфиболов составов Na-Mg-арфведсонита в гидротермальных модельных системах: Сп- Na_2SiO_3 -NaOH- H_2O , Дн- Na_2SiO_3 -NaOH- H_2O , Пк- Na_2SiO_3 -NaOH- H_2O и Пд- Na_2SiO_3 -NaOH- H_2O .

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. В качестве исходных веществ использовали горные породы: серпентинит (Сп), дунит (Дн), пироксенит (Пк) и перидотит (Пд) и реактивы: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaOH, NaF, NaCl и Na_2CO_3 квалификации "х.ч." Горные породы были исследованы методами химического, петрографического (табл. 1), термического (дериватограф "ОД-103"), рентгенографического при комнатной и высокой (Сп) температурах. Результаты этих анализов подробно изложены в [10].

Тонкорастертые образцы указанных пород обрабатывались кремнеземсодержащими щелочными растворами. Составы реакционных смесей были рассчитаны исходя из формулы Na-Mg-арфведсонита ($\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$) с определенным избытком Na_2O и SiO_2 . Были изучены реакционные смеси следующих составов: Сп- Na_2SiO_3 -NaOH- H_2O (I), Дн- Na_2SiO_3 -NaOH- H_2O (II), Пк- Na_2SiO_3 -NaOH- H_2O (III) и Пд- Na_2SiO_3 -NaOH- H_2O (IV). В реакционные смеси вводили минерализаторы: NaF, NaCl, Na_2CO_3 в количестве 1-3 масс.%. Гидротермальную обработку указанных смесей осуществляли по обычной автоклавной методике. Опыты проводили в интервале 250-500°C при давлении от 20 до 100 МПа. Давление в автоклавах задавалось по коэффициентам заполнения водой. Экспозиция обработки составляла от 1 до 96 ч, в ряде опытов при низких температурах до 12 сут. Эксперименты с Сп и Пд осуществляли также в автоклавах объемом 24 л при 400-470°C и $P(30-80$ МПа. Продукты переработки пород (продукты синтеза) промывали от растворимых веществ, затем высушивали при 100-110°C.

Таблица 1

Минеральный состав исходных 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 (и моноклинные)	~5
	Магнетит и хромшпинелид	~3-8
	Карбонаты	~2,0
Пироксенит	Серпентин (хризотил, антигорит, офит, ~5% хлорита)	~40
	Энстатит	5-10
	Моноклинные пироксены (диаллаг, диопсид)	40-50
	Магнетит	~5-7
Перидотит	Оливин (серпентинизированный, из которого ~10% неизменный оливин)	~70
	Ромбический пироксен (энстатит)	15-20
	Моноклинные пироксены (диаллаг, диопсид)	5-10
	Магнетит (вторичный), хромшпинелид	~3-5
	Карбонаты	~1.5-2.5

Фазовый состав продуктов синтеза и полученные волокнистые силикаты исследовали методами кристаллооптического, рентгеновского ("УРС-70" и дифрактометр "ДРОН-2", $\text{CuK}\alpha$ -излучение), термического, электронно-микроскопического ("Tesla BS-242") и химического анализов.

Результаты и их обсуждение

На процесс гидротермального синтеза волокнистых амфиболов из горных пород оказывает влияние большое число факторов, основными из которых являются: а) температура, продолжительность процесса и давление; б) химическая среда, т.е. содержание Na_2O и SiO_2 в исходных растворах, присутствие в них минерализующих ионов (OH^- , F^- , Cl^- , CO_3^{2-}) и отношение жидкого компонента к твердому (Ж:Т); в) минеральный и химический составы исходных пород и др. Перечисленные факторы влияют как на минералогический состав, в том числе и на степень преобразования пород в волокнистые амфиболы (т.е. на выход волокнистого амфибола), так и на морфологию и размеры кристаллов амфиболов.

Исследование показало, что образование волокнистых амфиболов из пород происходит в кремнеземсодержащих щелочных растворах при 250-500°C и $P \geq 20$ -100 МПа. При 250°C (экспозиция 12 сут, $P(20 \text{ МПа})$) образование амфибола по Сп и Дн лишь начинается. Повышение температуры до 300°C увеличивает степень преобразования этих пород в амфибол, но незначительно (рис. 1). Наибольшая

степень преобразования в амфибол (~30%) наблюдается у Дн. При 350°C степень преобразования Сп в амфибол достигает ~80%.

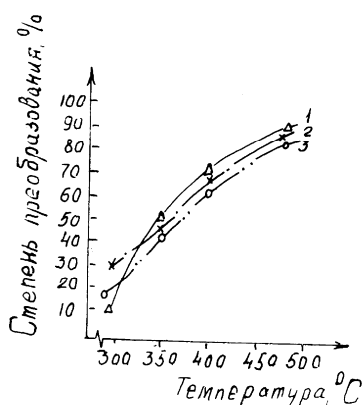


Рис. 1. Зависимость степени преобразования пород в амфибол от температуры ($t=72$ ч, $P=90$ МПа): 1 — серпентин, 2 — рогген, 3 — пироксен.

Полное преобразование указанных пород в амфибол (~90-95%) происходит при ~470°C ($P \geq 90$ МПа, экспозиция 72 ч, Ж:Т=200:1). В интервале 300-400°C из реакционных смесей I, II и III амфибол кристаллизуется в виде звездчато-пучковатых, а при $t=400$ °C — в виде звездчато-пучковатых и параллельных волокнистых агрегатов с длиной волокон до 0,3-0,8 мм, толщиной до 80 нм (в среднем 20-60 нм). При 470°C в продуктах синтеза амфибол кристаллизуется в виде параллельных, сферолитовых и спутанно-волокнистых агрегатов. Длина волокон в основной массе продукта в среднем 0,4-0,6 мм, а на поверхности достигает ~2-5 мм. Толщина волокон при этом в среднем составляет 10-90 нм. Из реакционных смесей II, III и IV совместно с указанными морфологическими формами волокнистых агрегатов в интервале 300-470°C амфибол кристаллизуется и в виде отдельных волокон.

Длительность гидротермальной переработки пород особенно заметно влияет на их преобразование в амфибол при невысоких температурах (250-350°C). Так, при 250°C ($P \geq 90$ МПа) и 12-суточной переработке Сп и Дн количество волокнистого амфибола в продуктах синтеза составляет ~15-20%. В этих условиях наблюдалось преобразование частиц оливина в серпентин в реакционной смеси II, а при 300°C преобразование такого рода происходило лишь при экспозиции 96 ч. Непосредственно преобразование частиц оливина в амфибол наблюдалось лишь при 350°C (экспозиция 120 ч), а преобразование частиц пироксена в амфибол — при 400°C (экспозиция — 3-6 ч).

С повышением температуры и увеличением продолжительности процесса синтеза идет удлинение и утолщение волокон амфибола, что, по-видимому, можно объяснить: а) усложнением химического состава амфиболов (обогащением их Са, Fe), приводящих к кристаллизации амфиболов в виде более изометрических кристаллов [11,12], б) перекристаллизацией частиц амфиболов, образующихся из офита и хризотила, входящих в состав пород, при низких температурах и в начальных стадиях процесса синтеза. Нужно отметить, что гидротермальная переработка Сп (реакционная смесь I) с перепадом температур от 500 до 400°C приводила к равномерной кристаллизации амфибола в виде звездчато-пучковатых волокнистых

агрегатов длиной до $\sim 0,2-0,6$ мм и наноразмерной толщиной волокон, составляющей в среднем $\sim 10-50$ нм.

Проведенное исследование показало, что при 300-350°C рост давления в процессе гидротермального синтеза от 20 до 100 МПа не оказывает существенного влияния на выход амфиболов и скорость их образования. При 470°C рост давления от 20 до 90 МПа при прочих равных условиях привел к увеличению выхода волокнистых амфиболов в продуктах синтеза, а также степени расщепляемости волокнистых агрегатов на отдельные волокна и удлинению волокон (особенно при $>400^\circ\text{C}$). Механизм влияния давления в этих системах можно объяснить повышением растворимости исследуемых пород в кремнеземсодержащих щелочных растворах, а также изменением плотности среды и ассоциации частиц с образованием более крупных группировок в гидротермальных растворах [13-15].

Наиболее важное значение для преобразования исследуемых пород в амфибол имеет химическая среда. Показано, что повышение отношения Si:Mg от 2:1 до 4:1 в реакционных смесях приводит к увеличению выхода амфиболов и степени расщепляемости волокнистых агрегатов, а также к утолщению волокон. Зависимость выхода волокнистого амфибола от концентрации Na₂O в исследуемых смесях (при 470°C, P=90 МПа, Ж:Т=200:1) представлена на рис. 2. С увеличением содержания до 2,5-4,0 масс.% степень преобразования пород в амфибол возрастает до 90-95% и приводит к кристаллизации амфибола из реакционной смеси I в виде спутанных и параллельных волокнистых и в незначительном количестве разволокненных агрегатов, а из смесей II и III – таких же волокнистых агрегатов и отдельных волокон. Дальнейшее повышение концентрации Na₂O в реакционных смесях (4-8 масс.%) в результате резорбции волокон ведет к уменьшению количества амфиболов и увеличению содержания примесей в виде хлорита (при смеси I), эгирина, гидрограната, оливина, хлорита и измененного хризотила (при смеси II), эгирина, хлорита, гидрограната (при смеси III) в продуктах синтеза. Следует отметить, что структура некоторых из указанных примесей состоит из мономерных и простых полимерных кремнекислородных анионов $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{SiO}_3]^{2-}$ и др. в отличие от амфибола ($[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$). Уменьшение степени полимеризации и изменение составов и строения кремнекислородных анионов, по-видимому, обусловлено увеличением концентрации Na₂O в присутствии щелочных агентов (например, Ca²⁺ и др.) в исследуемых смесях [16].

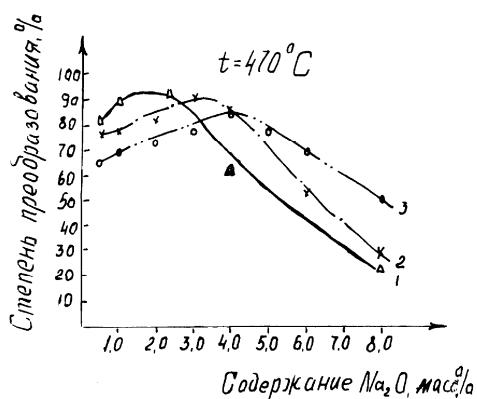


Рис. т. Зависимость степени преобразования, яяпородя2ясодержжн, яяNa_тОявяисходной смеси (т=7тя ч,я Р=90я МПа,я Ж:Т=т00:1):я 1я —я серпент, н, т=тя тя —я дун, т=яз — п, роксен, т=я

Экспериментами доказано, что присутствие солей-минерализаторов (NaF, NaCl, Na₂CO₃, NaOH) в отдельности в количестве 1-3 масс.% благоприятно влияет на скорость образования амфибола, процесс образования зародышей кристаллов амфибола, строение и подвижность анионных комплексов в системе [10,12,15,17], а также способствует созданию условий направленного роста кристаллов. Роль фтора при кристаллизации состоит также в том, что он частично замещает ОН-группы в структуре амфибола (табл. 2) и тем самым оказывает влияние на протекание процессов синтеза. Присутствие NaCl и Na₂CO₃ в гидротермальном растворе способствует получению более равномерных кристаллов амфибола.

Влияние минерального состава исходных пород обусловлено их кинетическими характеристиками. Как было отмечено выше, минералы группы серпентина (офит, хризотил), входящие в состав Дн (смесь II), Пк (смесь III) и Пд (смесь IV), легко трансформируются в амфибол, что обусловлено, по-видимому, меньшей прочностью их структуры и определенным сходством в строении основных единиц этих серпентиновых минералов и амфибола; оливин, входящий в состав Дн (смесь II) и Пд (смесь IV), при низких температурах ((250-300°C) и меньших выдержках (от 3 до 6 ч при ≤400°C) сначала преобразуется в серпентин, и потом уже с увеличением температуры и экспозиции процесса переработки он непосредственно переходит в амфибол. Несмотря на близость кристаллических решеток пироксенов и амфибола, преобразование пироксенов, входящих в состав Сп, Пк и Пд, в амфибол происходит лишь при t≥400°C. Следует отметить, что в продуктах переработки Сп (смесь I), содержащий ~80% серпентина, амфибол кристаллизуется, в основном, в виде волокнистых агрегатов, размеры которых варьируют в меньших пределах. Увеличение объема реакционного сосуда (24 л) привело к повышению содержания длиноволокнистого (≥4-8 мм) амфибола в продуктах переработки Сп (смесь I) и Пд (смесь IV).

Обобщая, можно сказать, что характер и интенсивность процессов преобразования исследуемых пород в амфибол обусловлены устойчивостью породообразующих минералов к воздействию на них рассматриваемых гидротермальных растворов.

Химические составы и рассчитанные кристаллохимические формулы волокнистых силикатов, синтезированных из исследуемых реакционных смесей с содержанием в качестве минерализатора ~1 масс.% NaF (табл. 2), показывают

принадлежность этих силикатов к Na-Mg-арфведсонит-асбестам. Кристаллооптические характеристики и результаты рентгеновского исследования (табл. 3) подтверждают правильность их диагностики. Наблюдение в электронном микроскопе показало, что микрокристаллы амфибола представляют собой тонкие ленты, вытянутые по оси С (рис. 3).



Рис. 3. Электронно-микроскопическая фотография синтетического волокнистого гидроксилфторамфибола, полученного из серпентинита (ув. 18000х).

Таблица 2

Химический состав синтезированных волокнистых амфиболов

Химический состав, масс. %	1	2	3	4
SiO ₂	56,31	57,85	58,82	57,53
Al ₂ O ₃	1,17	0,50	не обн.	—
Fe ₂ O ₃	4,83	4,05	4,31	4,04
FeO	—	0,15	0,20	0,21
Cr ₂ O ₃	—	—	0,35	0,10
MgO	23,00	20,66	21,75	21,99
CaO	1,73	2,15	3,27	0,27
Na ₂ O	9,18	10,85	9,84	11,25
H ₂ O ⁺	3,00	3,45	2,11	3,57
H ₂ O ⁻	0,60	0,10	—	—
F	0,33	0,23	0,21	0,40
Σ	100,17	100,01	100,86	99,36
F _{уеа} ≈ O ²⁻	0,16	0,10	0,10	0,16
Σ	100,01	99,91	100,76	99,20

Кристаллохимические формулы:

1. Na_{2,60}Ca_{0,20}Mg_{4,71}Fe³⁺_{0,41}[(Si_{7,81}Al_{0,18})₈O₂₂](OH_{1,89}F_{0,17})_{2,0},
2. Na_{2,85}Ca_{0,32}Mg_{4,27}Fe³⁺_{0,42}Al_{0,1}[Si₈O₂₂](OH_{1,89}F_{0,11})₂,
3. Na_{2,50}Ca_{0,48}Mg_{4,44}Fe²⁺_{0,04}Fe³⁺_{0,42}Cr³⁺_{0,08}[Si₈O₂₂](OH_{1,9}F_{0,1})₂,
4. Na_{2,90}Ca_{0,04}Mg_{4,62}Fe³⁺_{0,42}Cr³⁺_{0,04}[Si₈O₂₂](OH_{1,82}F_{0,18})₂.

Примечание: 1- образец, полученный из Сп, 2 - из Дн, 3 - из Пк, 4 - из Пд.

Таблица 3

Параметры кристаллической решетки и оптические константы синтезированных волокнистых силикатов

N п/п	Параметры кристаллической решетки				Оптические константы			
	a, Å	b, Å	c, Å	β	N _g	N _p	N _g -N _p	угол пога- сания, град'
1.	9,72	17,92	5,25	103°20'	1,597 — 1,630	1,594 — 1,621	0,003 — 0,009	0 — 10
2.	9,67	17,85	5,24	103°34'	1,594 — 1,626	1,586 — 1,609	0,008 — 0,017	0 — 10
3.	9,70	17,878	5,26	103°25'	1,600 — 1,630	1,591 — 1,612	0,009 — 0,018	0 — 10
4.	9,73	17,26	5,30	103°18'	1,594 — 1,621	1,588 — 1,609	0,006 — 0,012	0 — 10

Примечание: нумерация образцов та же, что и в табл. 2.

Таблица 4

Свойства синтезированных волокнистых амфиболов

Волокни- стый амфиболиз:	Термические свойства		Химическая ус- тойчивость: по- тери массы (масс. %) после кипячения в теч. 4 ч		Адсорбция водяного пара асбестами: увеличение массы (при давлении паров воды воздуха 16,4 мм рт.ст.) в масс.% после выдержки	
	Температур- ный интервал разложе- ния, °С	Темпера- турный интервал плавле- ния, °С	HCl уд.в. 1,19	в 25% р-ре KOH	1 день	30 дней
серпен- тинита	820-880	1130-1160	–	–	5,55	6,20
пироксенита	880-970	1180-1220	6,60	0,10	4,20	5,00
перидотита	820-920	1140-1180	7,80	0,10	4,90	5,75
Крокидолит –асбест [18]	550-700	800	8,0		–	–

Приведенные в табл. 4 данные по химической устойчивости, термическим и адсорбционным свойствам показывают, что синтезированные волокнистые амфиболы по своим свойствам не уступают лучшим сортам природных волокнистых амфиболов [1, 18]. Температура их разложения находится в интервале 820-970°C. Частичное замещение ионов OH⁻ на F⁻ в их составе способствует повышению температуры их разложения.

Таким образом, показана возможность получения в гидротермальных условиях (при 250-500°C, P≥20-100 МПа) наноразмерных волокнистых силикатов типа асбестоподобных амфиболов из горных пород магнезиальносиликатного состава (серпентинита, дунита, пироксенита и перидотита). Изменяя химико-физические параметры процессов гидротермального синтеза, а также применяя прекурсоры с различными химическими и минеральными составами, синтезированы волокнистые гидроксилфторамфиболы Na-Mg-арфведсонитного состава (Na₃Mg₄Fe³⁺[Si₈O₂₂](OH)₂) с различной степенью замещения Na⁺→Na²⁺, Mg²⁺→Fe³⁺ и H⁺→F⁻ и разной наноразмерной толщиной. Применение горных пород указанных составов дает возможность получить волокнистые амфиболы с ~10-100 раз меньшей толщиной по сравнению с амфиболами, синтезируемыми по известным методам с применением химических реактивов и чистых минералов. С максимальным выходом (~95%) и наноразмерной толщиной волокон (в среднем 10-50 нм) равномерный по длине амфибол (при факторе формы ~2000-8000) синтезирован из реакционной смеси на основе серпентинита при непостоянном температурном режиме. Выявлено, что преобразование указанных пород в волокнистые амфиболы в гидротермальных условиях является сложным кристаллогенетическим процессом, в котором

сочетаются разнообразные эффекты – растворения, разложения, гидратации, дегидратации, полимеризации, метасоматического замещения, роста, перекристаллизации и др.

Нужно отметить, что влияние факторов температуры, продолжительности процесса и давления на процесс гидротермального синтеза волокнистых амфиболов из горных пород более подробно будут освещены в наших дальнейших публикациях.

ՆԱՆՈՉԱՓԵՐԻ ԹԵԼՔԱՎՈՐ ՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄՈՒՄԸ ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ԼԵՈՆԱՅԻՆ ԱՊԱՐՆԵՐԻՑ

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Ն. Բ. ԵՐԻՑՅԱՆ

Ամփոփված են հիդրոթերմալ պայմաններում մագնեզիումսիլիկատային բաղադրության լեռնային ապարներից (սերպենտինիտ (Սպ), դունիտ (Դն), պիրոքսենիտ (Պք), պերիդոտիտ (Պդ)) նանոչափերի թելքավոր սիլիկատների առաջացման պրոցեսի փորձնական հետազոտման արդյունքները: $\text{Na-Mg-արֆվեդսոնիտի}$ բաղադրությանը ($\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$) համապատասխանող կոնցենտրացիոն տիրույթում, $250-500^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային միջակայքում ($P \geq 20-100$ ՄՊա) ուսումնասիրվել են՝ Սպ- $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$, Դն- $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$, Պք-- $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ և Պդ- $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ ռեակցիոն խառնուրդները: Լեռնային ապարները և նշված խառնուրդներից փորձի արդյունքում ստացված նմուշները, ինչպես նաև ստացված թելքավոր հիդրոքսիլֆտոր ամֆիբոլները ուսումնասիրվել են բյուրեղօպտիկական, ռենտգենյան, էլեկտրոնային միկրոսկոպիկ, քիմիական անալիզի մեթոդներով: Կախված ապարների քիմիական և միներալային բաղադրությունից, սինթեզվել են տարբեր աստիճանի $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$, $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ և $\text{OH}^- \rightarrow \text{F}^-$ տեղակալված $\text{Na-Mg-արֆվեդսոնիտի}$ բաղադրության ($\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$) նանոչափերի հաստություն ունեցող թելքավոր ամֆիբոլներ: Հայտնաբերված է, որ լեռնային ապարների օգտագործումը հնարավորություն է ընձեռում ստանալու $\sim 10-100$ անգամ քիչ հաստությամբ թելքավոր ամֆիբոլներ ի համեմատ հայտնի մեթոդներով ստացվող թելքավոր ամֆիբոլների: Բարձր ելքով ($\sim 95\%$) և նանոչափերի հաստությամբ ($10-50$ նմ միջին հաստության, $\sim 2000-8000$ «ձևի գործոնով») թելքավոր ամֆիբոլ ստացվել է ոչ հաստատուն ջերմային ռեժիմի դեպքում սերպենտինիտ պարունակող ռեակցիոն խառնուրդից: Բացահայտվել է, որ հիդրոթերմալ պայմաններում նշված ապարների թելքավոր ամֆիբոլների վերափոխումը բարդ բյուրեղագենետիկ պրոցես է, որն ուղեկցվում է բազմազան՝ լուծելիության, քայքայման, հիդրատացման, դեհիդրատացման, պոլիմերիզացման, մետասոմատիկ տեղակալման, աճի, վերաբյուրեղացման և այլ էֆեկտներով:

NANOSIZED FIBROUS SILICATES FROM MINING ROCKS WITH MAGNESIALSILICATE COMPOSITION

L. A. KHACHATRYAN and N. B. YERITSYAN

The results of study of nanosized fibrous silicates synthesis from mining rocks with magnesialsilicate composition such as serpentinite (Sp), dunite (Dn), pyroxenite (Px), and peridotite (Pd), are summarized. Therefore, the following reactionary systems $\text{Sp-Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$, $\text{Dn-Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$, $\text{Px--Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$, and $\text{Pd-Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ are studied in the concentration field corresponding to $\text{Na-Mg-arphvedsonit}$ compound

($\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$) under the conditions of 250-500°C and $P \geq 20-100 \text{ MPa}$. The mining rocks, phase compositions of synthesis products and obtaining fibrous hydroxylfluorineamphiboles were studied by complex methods of crystallooptical, X-ray diffraction, thermal, electronic microscopical and chemical analyses. Relating to precursors chemical composition, nanosized fibrous amphiboles with Na-Mg-arphvedsonit compound ($\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$) and different degree of $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$, $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ and $\text{OH}^- \rightarrow \text{F}^-$ replacements are obtained. The use of above mentioned mining rocks gives the possibility to obtain fibrous amphiboles with the thickness in 10-100 time less than the one of amphiboles synthesized by other known methods. The fibrous amphibole with high outcome (~95%) and nanosized thickness of fibers (10-50 nm) was synthesized in unstable thermal regimen in the system containing serpentinite. It has been revealed the transformation of mentioned rocks into fibrous amphiboles under the hydrothermal conditions is a complex crystallogenic process, in which different effects of solution, decomposition, hydration, dehydration, polymerization, metasomatic substitution, growth of crystals, recrystallization, etc. are associated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Григорьева Л.Ф., Макарова Т.А., Корыткова Э.Н., Чигарева О.Г. Синтетические амфиболовые асбесты. Л., Наука. ЛО, 1975, 250 с.
- [2] Steiner Fritz // *Techica* (Suisse), 1984, v. 33, №24, p. 33.
- [3] Пашинский В.А., Харченко Ю.А. // Пром. стр-во и инж. сооруж., 1989, №3, с. 29.
- [4] Li Kunrong // *Feijinshu Kuang-Nen-Metal. Mines*, 1992, №4, p. 47.
- [5] Ardelan I., Muteanu P., Sudrigean T., Bodog E., Fasakas E., Fasakas I., Пат. 88633, СРР. Оpubл. 30.03.86, C04 B 25/00.
- [6] Нумада Масатакэ, Имае Ацуси. Мэйсэй коче к.к. Заявка 61-168579. Япония. N60-6325. Оpubл. 30.07.86, МКИ C04 B 38/00.
- [7] Kun Wang. "Proc. Ist. Int. Symp. Airotherm. React. Tokyo, March 22-26.1982", Tokyo, 1983, p. 393-410.
- [8] Корыткова Э.Н., Макарова Т.А. Строение и свойства силикатных и оксидных систем. Тез. докл. 2-го совет.-чехосл. симпозиума. Л. 1981, с. 82.
- [9] Денискина Н.Д. // Геол. и геофизика, 1969, №8, с. 119.
- [10] Хачатрян Л.А. Синтетические волокнистые силикаты типа асбестов из горных пород Армении. Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Л., ИХС АН СССР, 1969, 25 с.
- [11] Чесноков Б.В. // Зап. Всес. минерал. общ-ва, 1966, ч. 95, вып. 4, с. 453.
- [12] Годовиков А.А. Введение в минералогию. Новосибирск, Наука, СО, 1973, 232с.
- [13] Файф У., Тернер Ф., Ферхуген Дж. Метаморфические реакции и метаморфические фации. М., ИЛ, 1962, 414с.
- [14] Хеллесон Г. Комплексообразование в гидротермальных растворах. М., Мир, 1967, 183 с.
- [15] Калинин Д.В. Механизм и кинетика гидротермальных реакций силикатообразования. Новосибирск, Наука, СО, 1973, 104 с.
- [16] Мархасев Б.И., Седлецкий И.Д. // ДАН СССР, 1964, т. 154, №3, с. 604.
- [17] Козлова О.Г. Рост и морфология кристаллов. М., Изд. МГУ, 1972, 303с.
- [18] Hodgson A.A. Fibrous silicates. London, W.C.I. Lecture series, 1965, №4, 46 p.