

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 691.276.546.16:552

ВОЛОКНИСТЫЕ ФТОРСИЛИКАТЫ ИЗ ГОРНЫХ ПОРОД

Л. А. ХАЧАТРЯН

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

Поступило 26 VII 2006

Обобщены результаты экспериментальных исследований по твердофазовому синтезу волокнистых фторсиликатов из горных пород магниециально-силикатного состава: серпентинита (Сп), обожженного серпентинита (Спобож.), дунита (Дн), пироксениита (Пк), перидотита (Пд). Для этого исследованы реакционные смеси: Сп/или Спобож. - NaF-SiO_2 , Сп/или Сп обож. - $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$, Дн - $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$, Пк - $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$, Пд - $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ с добавками плавней (NaCl или Na_2CO_3) в концентрационной области составов, отвечающих Na-Mg-фторарфведсониту ($\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$), при 500-1100°C.

Рис. 4, табл. 4, библи. ссылок 21

Анизодесмические неорганические термостойкие полимеры из группы силикатов с ленточным строением кремнекислородного радикала – волокнистые амфиболы 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^+ и др., Y – двух- и трехвалентные катионы: Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и др., Z – Si^{4+} , Al^{3+} , Ti^{4+} и др.), в силу многофункциональности их свойств используются в ряде отраслей современной техники и промышленности, в том числе и в специальной технике в качестве конструкционных наполнителей во многих композиционных материалах на неорганической и органической основах. Композиты с волокнистыми силикатами применяются для изготовления коррозионно- и термостойких деталей, конструкционных частей, смазочных материалов и т.п. в автомобиле-, самолето-, судо- и ракетостроении, в производстве реактивных снарядов и космических кораблей и др. [1-4].

Возможность изоморфных замещений в различных структурных позициях этих силикатов служит основой для направленного изменения их свойств, т.е. для получения материалов с более высокими техническими характеристиками. Так, замещение гидроксильных групп (ОН)⁻ на фтор (F⁻) приводит к синтезу волокнистых силикатов, устойчивых при более высоких температурах. Одним из перспективных научных подходов усовершенствования методов получения волокнистых силикатов, в том числе асбестоподобных фторсиликатов, является их твердофазовый синтез в пирогенных условиях из горных пород. Для получения волокнистых фторсиликатов, в частности асбестоподобных амфиболов состава Na-Mg-фторарфведсонита ($\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$), были использованы горные породы магнезиально-силикатного состава.

Волокнистые фторсиликаты (ВФС) указанного состава получают твердофазовым синтезом (при 800-1050°C) с использованием исходных смесей, состоящих из химических реактивов (SiO_2 , MgO, MgF_2 , Fe_2O_3 , Na_2CO_3 , NaCl) и чистого минерала – родусита [4, 5].

В настоящей работе обобщены результаты экспериментальных работ по твердофазовому синтезу ВФС состава Na-Mg-фторарфведсонита из реакционных смесей на основе горных пород: серпентинита, обожженного серпентинита, дунита, пироксенита, перидотита. Эта работа является частью исследований по синтезу ВФС в пирогенных условиях из местного сырья.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. В качестве исходных веществ использовали горные породы: Сп, Дн, Пк, Пд, а также серпентинит, обожженный при 700°C до постоянной массы (Сп_{обож.}), и реактивы Na_2SiF_6 , NaF, Na_2CO_3 , NaCl квалификации “х.ч.”. Горные породы применялись в виде тонкорастертых порошков (величина зерен (50 мкм).

Сп, Дн, Пк, Пд были исследованы методами микроскопического (табл.1), термического (дериватограф “ОД-103”), рентгенографического при комнатной и высокой температурах и химического анализов [6].

Фазовый состав продуктов переработки пород и полученные ВФС исследованы методами кристаллооптического, рентгеновского (“УРС-70” и дифрактометр “ДРОН-2”, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр), термического, электронно-микроскопического (“Tesla BS-242”) и химического анализов.

Составы реакционных смесей рассчитывали исходя из формулы фторсиликата – Na-Mg-фторарфведсонита ($\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$) с переменным содержанием фтора. Были изучены реакционные смеси: Сп/или Сп_{обож.} – NaF- SiO_2 (I, II), Сп/или Сп_{обож.} – Na_2SiF_6 - SiO_2 (III, IV), Дн – Na_2SiF_6 - SiO_2 (V), Пк – Na_2SiF_6 - SiO_2 (VI), Пд – Na_2SiF_6 - SiO_2 (VII). В составы смесей II, IV, V, VI, VII вводили в качестве плавня NaCl, а в составы смесей I и III – NaCl и Na_2CO_3 в отдельности в количестве 10-30 масс. %.

Таблица 1

Минералогический состав исходных горных пород

Породы	Минералы	Содержание, %
серпентинит	серпентин (антигорит) моноклинные пироксены (диопсид, диаллаг) магнетит	~ 80 10-15 ~5-7
дунит	серпентин (хризотил, антигорит, ~5% хлорита) неизмененный оливин пироксены (и моноклинный) магнетит и хромшпинелид карбонаты	~40-45 ~40-45 ~5 ~3-8 ~2,0
пироксенит	серпентин (хризотил, антигорит, офит, ~5% хлорита) энстатит моноклинные пироксены (диаллаг, диопсид) магнетит	~40 ~5-10 40-50 ~5-7
перидотит	оливин (серпентинизированный, из которого ~10% неизмененный оливин) ромбический пироксен (энстатит) моноклинные пироксены (диаллаг, диопсид) магнетит (вторичный), хромшпинелид карбонаты	~70 15-20 ~5-10 ~3-5 ~1,5-2,5

Синтез ВФС осуществляли во фторустойчивых сосудах в электрических печах сопротивления с воздушной или восстановительной средой. Опыты проводили в тиглях с загрузкой реакционной смеси (шихты) в количестве 0,03-1,0 кг. Методика переработки пород в пирогенных условиях описана в работе [6].

Результаты и их обсуждение

Синтез ВФС осуществляли путем нагревания исходных смесей до 500-1100°C в течение 1-60 ч. Продукты переработки (синтеза) реакционных смесей представлены в основном массой спутанно-волокнистой текстуры с мономинеральной "щеткой" волокон фторамфибола на ее поверхности.

Исследование показало, что фазовый состав синтезируемых образцов, в том числе процент выхода ВФС (т.е. степень преобразования пород или содержание фторамфибола), морфология и размеры кристаллов фторсиликатов зависят от: а) природы и количества фторвводящих компонентов (NaF или Na₂SiF₆) и плавней (NaCl и Na₂CO₃) в состав смесей; б) температурно-временных условий процессов синтеза; в) дисперсного состояния и г) минералогического и химического составов исходных пород и др.

Содержание фтора в смесях изменялось при введении того или иного количества фторвводящего агента – Na₂SiF₆ (смеси III, IV, V, VI, VII), NaF (смеси I, II). Количество фтора варьировалось от 4,50 до 27,0 масс.%. Опыты

проводились при 900-920°C с экспозицией 48 ч. Результаты экспериментов показали, что: а) при использовании NaF (смеси I, II) степень преобразования во фторсиликаты Сп и Сп_{обож.} составляла 25-30 и 65-70%, соответственно. В этих опытах на поверхности продуктов переработки не удавалось получение равномерных и длинных волокон. Длина отдельных волокон в “щетке” составляла 1-3 мм; б) процесс переработки пород протекал более активно при использовании в качестве фторвводящего реактива Na₂SiF₆. При этом для получения продуктов с высоким содержанием тонковолокнистого фторсиликата в основной массе и хорошо развитой “щеткой” на поверхности оптимальное количество фтора в исходных смесях находилось в пределах от 7,00 до 13,50 масс.% (3-6 атомов фтора на формульную единицу (ф.ед.) амфибола) (рис. 1). При низком (≤ 2 атома на ф. ед.) и высоком (≥ 10 атомов на ф. ед.) содержаниях фтора амфибол кристаллизовался в виде толстых и призматических кристаллов. Тонковолокнистые кристаллы амфибола образовались при содержании фтора от 3-10 атомов на ф. ед. Механизм влияния природы фторвводящих компонентов на процессы синтеза ВФС в исследуемых смесях можно объяснить, по-видимому, разложением кремнефторида натрия параллельно с дегидратацией и дегидроксилированием пород Сп, Дн, Пк и Пд в ходе повышения температуры в смесях III-VII. Одновременно развивались процессы пирогидролита фторидов, способствующие появлению расплава (оксидно-солевого состава) и газовой фазы при сравнительно низких температурах ($\leq 400^\circ\text{C}$) в этих системах [6-10]. В смесях I и II газовая фаза пассивна, т. к. процесс дегидроксилирования Сп и Сп_{обож.} не совпадает с процессом гидролиза NaF во времени и по температурному интервалу, а также не соответствует условиям, при которых упругость пара HF-продукта пирогидролита NaF, в газовой фазе не достигает заметной величины [11- 14].

Проведенное исследование по изучению влияния характера и количества плавней (Na₂CO₃, NaCl) на процесс твердофазового синтеза ВФС показало: а) применение карбоната натрия приводит к сильному спеканию продуктов переработки, содержание фторамфибола в которых в виде толстопризматических кристаллов составляло ~30-40%; б) при использовании NaCl получены продукты, содержащие волокнистые асбестоподобные фторамфиболы. Доказано, что количество ВФС в продуктах переработки, полученных из исходных смесей, содержащих от 10 до 30 масс.% NaCl, составляло в среднем ~75-92%. Увеличение содержания плавня в смесях от 30 до 70 масс.% практически не влияет на степень преобразования пород во фторамфиболы, но существенно сказывается на морфологии кристаллов фторамфиболов: содержание волокнистых кристаллов уменьшается, в продуктах появляются игольчатые, тонко- и толстопризматические частицы этих минералов. При содержании NaCl в исходной смеси в пределах от 10 до 30 масс.% на поверхности продуктов переработки образуются тонковолокнистые кристаллы фторамфиболов длиной 2-5 мм (“щетка”). При более высоком

содержании плавня в смеси длина этих поверхностных частиц уменьшается и они приобретают игольчато-призматический габитус.

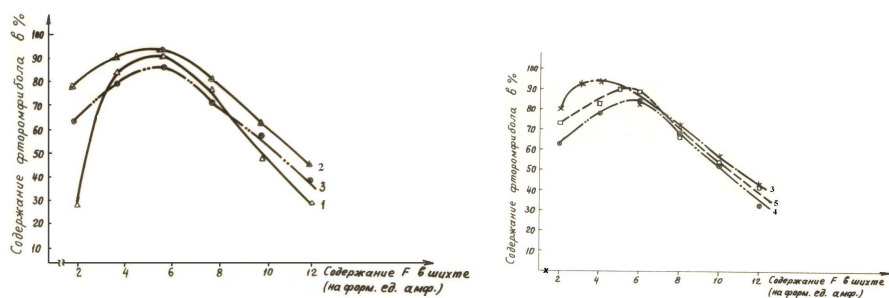


Рис. 1. Зависимость содержания волокнистых фторсилкатов в продуктах синтеза от содержания фтора в исходной смеси (атомов фтора на формульную единицу амфибола, $T=900-920^{\circ}\text{C}$, 48 ч): 1 – серпентинита, 2 – обожженного серпентинита, 3 – дунита, 4 – пироксенита, 5 – перидотита.

Мы полагаем, что рост кристаллов фторамфиболов в вышеуказанных условиях твердофазового синтеза осуществляется за счет питания из газовой фазы и тончайших прослоек расплава. Наличие NaCl в исходных смесях, вероятно, способствует образованию реакционноспособной жидкой фазы при сравнительно низких температурах ($\leq 450^{\circ}\text{C}$) и тем самым расширяет температурную область образования фторамфибола в сторону более низких температур. Избыток F^- и присутствие Cl^- повышают и перенос через газовую фазу путем образования ряда фтор- и хлорсодержащих промежуточных соединений (SiF_4 , HF , NaMgF_3 , MgSiF_6 , Na_2SiCl_6 и др.), т. е. активируют действие газовой фазы в интервале $400-900^{\circ}\text{C}$ в этих системах; способствуют возрастанию количества расплава ($\geq 500^{\circ}\text{C}$); оказывают модифицирующее действие, способствуя процессу расслоения в расплаве [6, 8, 15, 16]. Все это приводит к увеличению числа зародышей кристаллов фторамфиболов, возрастанию скорости их роста и подвижности ионов в расплаве, что проявляется в повышении степени преобразования пород в волокнистые фторсилкаты при сравнительно невысоких температурах $\sim 800-900^{\circ}\text{C}$. В смесях, содержащих в качестве плавня Na_2CO_3 , в интервале $400-850^{\circ}\text{C}$ преобладающая роль принадлежит расплаву [6, 16, 17]. При этом питание растущих кристаллов фторамфиболов осуществляется преимущественно из расплава, что способствует развитию более изометричных разностей частиц и понижению выхода фторамфиболов в продуктах синтеза.

Изменение зернового состава при использовании мономинеральной породы – Сп, влияет в основном на морфологию и размеры образующихся кристаллов, а при полиминеральной породе – Дн, наряду с морфологией и размерами частиц меняется также и выход фторсилката в продуктах переработки. При использовании Сп с размером зерен $0,4-0,6 \text{ мм}$ в продуктах синтеза преобладают разволокненные агрегаты фторамфибола; при размерах зерен $0,4-0,09 \text{ мм}$ образуются игольчатые и призматические кристаллы;

уменьшение размер зерен $\leq 0,05$ мм способствует получению отдельных тонких волокон и игл. В продуктах переработки Дн при крупности зерен 0,4-0,09 мм, наряду с фторамфиболом, наблюдается образование фторхондротита ($\text{MgF}_2 \cdot 2\text{Mg}_2\text{SiO}_4$), что можно объяснить высоким содержанием минерала серпентина в этой фракции.

Для уточнения температурной области образования фторсиликатов переработка пород велась с исходными смесями, содержащими оптимальное количество фтора, в интервале 500-1100°C с экспозицией 48 ч. Исследование показало, что наиболее полное преобразование пород протекает в интервале ~850-950°C (рис. 2). Температура начала образования фторамфибола низка у пород, содержащих в значительном количестве ортосиликатов (Дн – смесь V; Спобож. – IV) и энстатита (Пк – VI; Пд – VII). Присутствие моноклинных пироксенов (диопсид, диаллаг) повышает температуру преобразования в фторамфибол (Пк – VI). Образование ВФС на поверхности продукта, полученного при переработке Дн (V), наблюдается начиная с 700-720°C, а при переработке смесей III, IV, VI, VII – только при 800-820°C. Повышение температуры до 850-950°C во всех смесях ведет к удлинению и утолщению волокон и игл как в “щетке”, так и в основной массе. При 1000-1100°C амфибол кристаллизуется в виде коротких игольчатых и тонкопризматических кристаллов.

Наиболее интенсивно процесс преобразования пород при 900-920°C протекает в течение 24-36 ч (рис. 3). Процессы практически заканчиваются при экспозиции 36-48 ч. Длина волокон при экспозиции от 1 до 6 ч изменяется от 0,01 до 0,4 мм. Дальнейшее увеличение времени переработки на 12-48 ч приводит к удлинению волокон в основной массе до 1 мм и на поверхности продуктов от 1 до 6 мм (до 20-25 мм).

С повышением температуры от 600 до 920°C и увеличением продолжительности процессов переработки этих пород от 1 до 48 ч (при 900-920°C) меняется соотношение количества расплава и газовой фазы в системах, а также их составы и свойства. В результате в продуктах переработки наблюдаются удлинение и утолщение волокон фторамфиболов (в результате появляются иглы), увеличение показателей преломления волокон и игл от $n_m=1,582$ до $n_m=1,618$. Эти изменения, по-видимому, можно объяснить: а) усложнением химических составов фторамфиболов (обогащением их Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} и др.), приводящих к их кристаллизации в виде более изометрических кристаллов [18, 19]; б) перекристаллизацией частиц фторамфиболов, образующихся из оливина, форстерита, энстатита и др., входящих в состав Дн, Спобож., Пк, Пд, при низких температурах и начальных стадиях процессов синтеза. Эти изменения свидетельствуют о том, что структуры фторамфиболов формируются в результате последовательной трансформации структур исходных и промежуточных соединений, и с повышением температуры протекает совершенствование кристаллической решетки этих фторсиликатов, которое заканчивается при ~850-950°C.

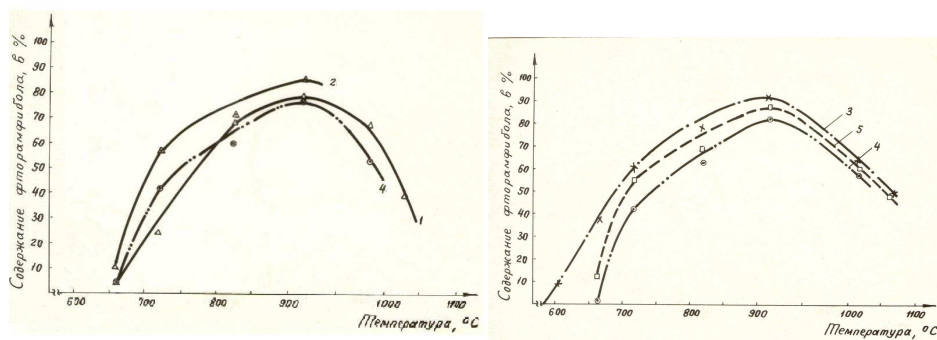


Рис. 2. Зависимость содержания волокнистых фторсиликатов в продуктах синтеза от температуры (48 ч): 1 – серпентинита, 2 – обожженного серпентинита, 3 – дунита, 4 – пироксенита, 5 – перидотита.

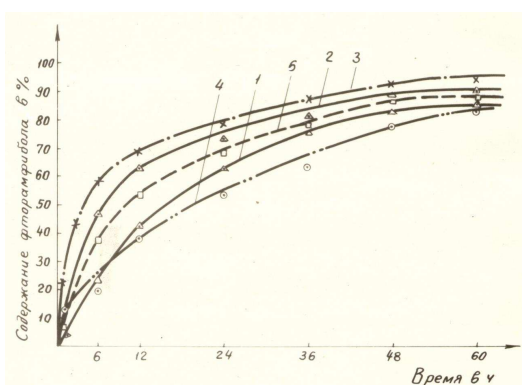


Рис. 3. Зависимость содержания волокнистых фторсиликатов в продуктах синтеза от продолжительности ($T=900-920^{\circ}\text{C}$): 1 – серпентинита, 2 – обожженного серпентинита, 3 – дунита, 4 – пироксенита, 5 – перидотита.

Эксперименты показали, что для получения продуктов с содержанием ~85-92% фторамфибола в виде волокнисто-игльчатой массы наиболее благоприятные условия следующие: введение фтора в состав исходных смесей с помощью Na_2SiF_6 и при содержании фтора в них от 7,0 до 13,0 масс.%, температура – 850-920°C, экспозиция от 36 до 48 ч, введение плавня в виде NaCl и при содержании его в исходных смесях 10-30 масс.%; дисперсность пород ≤ 50 мкм. Различие в оптимальных условиях преобразования пород во фторсиликаты, по-видимому, можно объяснить прежде всего их минералогическим составом. Последний влияет на нижнюю температуру области образования фторамфибола, интенсивность протекания процессов синтеза. Он также определяет максимальную степень преобразования пород во фторамфибол и требуемое для этого количество фтора в исходной смеси.

Способность к преобразованию пород во фторамфибол снижается в следующем ряду: Дн → Сп_{обож.} → Пд → Сп → Пк, а способность к превращению минералов, входящих в состав этих пород, в ВФС снижается в порядке оливин → ромбический пироксен → серпентин → моноклинные пироксены.

Дн (смесь V) легко трансформируется в ВФС, что обусловлено, вероятно, наличием в его составе большого количества оливина – $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. Последний при нагревании в присутствии фторидов и хлоридов при $\geq 600^\circ\text{C}$ разлагается на форстерит: $2\text{MgO}(\text{SiO}_2)$, окись железа – Fe_2O_3 и SiO_2 (аморф.) [6, 20], которые обладают повышенной реакционной способностью, что делает возможным образование фторамфибола при сравнительно невысоких температурах ($\sim 600^\circ\text{C}$) и меньших выдержках (~ 1 ч).

Высокая способность Сп обож. (IV) к трансформации в ВФС, по-видимому, можно объяснить наличием в его составе более реакционноспособных промежуточных соединений (метасерпентин, форстерит, энстатит, SiO_2 , MgO), образующихся в процессе его обжига [6-8]. Для сырого Сп этот процесс начинает развиваться при температурах на $\sim 50\text{-}70^\circ\text{C}$ выше. Меньшая интенсивность сырого Сп (смесь III) к преобразованию во фторамфибол, вероятно, обусловлена несовпадением температурных областей процессов дегидроксилирования Сп и синтеза фторсиликата. Различие процессов преобразования Сп и Сп обож. во фторсиликаты отчетливо проявляется при температурах до 800°C , а при оптимальной температуре переработки ($\sim 900^\circ\text{C}$) существенно меняется интенсивность этих процессов (рис. 3). По своему минералогическому составу Пд занимает промежуточное положение между Дн и Сп, отражающееся при процессе переработки на его поведении (рис. 3).

Из числа исследуемых пород наиболее низкой способностью к преобразованию во фторамфибол обладает Пк (смесь VI). Это обусловлено, по-видимому, высоким содержанием в его составе моноклинных пироксенов (диопсид, диаллаг), которые превращаются во фторамфибол при более высоких температурах. Однако следует отметить, что преобразование Пк и Пд 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. При этом фторамфибол образуется из родственного ему в структурном отношении энстатита. Последний в присутствии щелочных фторидов легко превращается во фторамфибол [6, 20].

Синтезированные образцы содержат $\sim 85\text{-}92\%$ фторсиликатов в виде волокнистых и тонкоигольчатых кристаллов. Длина последних в основной массе продукта составляет $0,1\text{-}1,0$ мм при толщине $0,01\text{-}5,0$ мкм. На поверхности этих продуктов в определенных условиях образуется мономинеральная “щетка” волокон фторсиликата длиной от 5 до $25\text{-}30$ мм при толщине $0,05\text{-}8,0$ мкм. Выход длиноволокнистого фторсиликата составляет $\sim 3\%$. Следует отметить, что длина волокон и выход длиноволокнистого фторсиликата ($>3\%$) в продуктах переработки повышается с увеличением массы исходной смеси.

По составу (табл. 2), структуре (табл. 3, рис. 4) и свойствам (табл. 4) синтезированные фторсиликаты относятся к Na- Mg-арвфедсонит-асбестам [4, 5, 21].

Таблица 2

Химический состав синтезированных волокнистых фторсиликатов

Химический состав, масс. %	1	2	3	4
SiO ₂	58,36	58,20	55,11	58,70
Al ₂ O ₃	0,30	1,25	2,10	0,68
Fe ₂ O ₃	3,08	2,83	6,05	3,83
FeO	0,05	0,12	Ñë,	0,05
Cr ₂ O ₃	0,20	0,08	0,40	0,16
MgO	26,31	28,00	20,15	25,10
CaO	1,86	0,88	1,59	0,87
Na ₂ O	7,12	5,83	11,39	7,10
H ₂ O ⁺	—	—	—	—
H ₂ O ⁻	0,28	—	—	0,61
F	4,09	4,70	4,52	4,84
F _{уёâ} = O ²⁻	1,72	1,92	1,90	2,00
Σ	99,93	99,11	99,63	99,94

Кристаллохимические формулы:

1. Na_{1,90} Ca_{0,30} Mg_{5,40} Fe³⁺_{0,32} Fe²⁺_{0,006} Cr³⁺_{0,02} Al³⁺_{0,05} [Si₈O₂₂] (F_{1,8}O_{0,34})
2. Na_{1,55} Ca_{0,13} Mg_{5,70} Fe³⁺_{0,28} Fe²⁺_{0,02} Cr³⁺_{0,01} Al³⁺_{0,09} [Si₈O₂₂] F₂
3. Na₃ Ca_{0,24} Mg_{4,24} Fe³⁺_{0,67} Cr³⁺_{0,04} [Si_{7,71} Al³⁺_{0,35} O₂₂] F₂
4. Na_{1,90} Ca_{0,12} Mg_{5,10} Fe³⁺_{0,40} Cr³⁺_{0,01} Al³⁺_{0,11} [Si₈O₂₂] F₂

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 фторсиликатов

N п/п	Параметры кристаллической решетки				Оптические константы			
	a, E	b, E	c, E	β	N _g	N _p	N _g - N _p	угол погасания, град
1.	9,72	17,88	5,30	103°44'	1,615	1,600	0,015	24
2.	9,68	17,70	5,22	103°30'	1,594	1,583	0,011	24
3.	9,66	17,84	5,23	103°11'	1,618	1,600	0,018	24
4.	9,64	17,83	5,24	103° 7'	1,612	1,594	0,018	24

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

Таблица 4

Свойства синтезированных волокнистых фторсиликатов

Волокнистый фторсиликат из:	30 дней		Химическая устойчивость: потери 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	
	температурный интервал разложения, °C	температурный интервал плавления, °C	HCl, уд.в.1.19	в 25% р-ре KOH	1 день	
серпентинита	980-1070	1180-1230	5,40	0,80	3,20	3,85
дунита	960-1000	1160-1180	–	–	2,40	2,70
перидотита	970-1050	–	4,75	0,80	3,00	3,60
Na-Mg-фтор-арфведсонита (из реактивов) [4]	940-1000	1000-1060	8,40	1,50	–	–
крокидолит [4,6]	550-700	800	8,0	–	–	–

Электронно-микроскопическое исследование показало, что микрокристаллы фторсиликатов представляют собой тонкие ленты, вытянутые по оси *c* (рис. 4).



Рис. 4. Электронно-микроскопическая фотография синтезированного волокнистого фторсиликата, полученного из серпентинита (18000х).

Приведенные в табл. 4 данные показывают, что синтезированные волокнистые фторсиликаты по своим свойствам не уступают лучшим сортам

природных волокнистых амфиболов [4, 6, 21]. Температура их разложения находится на $\sim 120-180^{\circ}\text{C}$ выше, чем природных и синтетических гидроксиламфиболов.

Таким образом, найдены оптимальные условия процессов твердофазового синтеза при $500-1100^{\circ}\text{C}$ волокнистых фторсиликатов из горных пород магнезиально-силикатного состава: серпентинита, обожженного серпентинита, дунита, пироксенита и перидотита. Применяя прекурсоры с различными химическими и минералогическими составами, синтезированы волокнистые фторсиликаты Na-Mg-фторарфведсонитового состава $(\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2)$ с различной степенью замещения: $\text{Na}^+(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}; \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}; \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}, \text{Al}^{3+}; \text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+})$.

Показана высокая реакционная активность исследуемых смесей на основе пород, благодаря которой синтез этих фторсиликатов протекает при более низких температурах (ниже на $\sim 100-150^{\circ}\text{C}$) и менее длительно и др. С максимальным выходом ($\sim 92\%$) ВФС синтезирован из реакционной смеси на основе дунита, в составе которой в качестве галогенсодержащих компонентов применено сочетание Na_2SiF_6 и NaCl . С увеличением фактора масштабности в продуктах синтеза повышается выход ($>3\%$) длинноволокнистого фторсиликата. Выявлены некоторые особенности влияния минералогического состава горных пород, а также природы фторвводящих компонентов и плавней в состав реакционных смесей на физико-химические процессы, протекающие в этих смесях при их термообработке. Показано, что процессы преобразования указанных пород в волокнистые фторсиликаты носят топотаксический характер и представляют собой совокупность сложных физических и химических превращений в сочетании с заметной перекристаллизацией.

ԹԵԼՔԱՎՈՐ ՖՏՈՐՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐ ԼԵՌՆԱՅԻՆ ԱՊԱՐՆԵՐԻՑ

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ամփոփված են հրաձին պայմաններում պինդ ֆազային սինթեզով մագնեզիումսիլիկատային բաղադրության լեռնային ապարներից (սերպենտինիտ (Սպ), թրծված սերպենտինիտ (Սպ թրծ.), դունիտ (Դն), պիրոքսենիտ (Պք), պերիդոտիտ (Պդ)) թելքավոր ֆտորսիլիկատների առաջացման պրոցեսների փորձնական հետազոտությունների արդյունքները: Na-Mg-ֆտորարֆվեդսոնիտի բաղադրությանը $(\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2)$ համապատասխանող կոնցենտրացիոն տիրույթում $500-1100^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճանային միջակայքում ուսումնասիրվել են՝ Սպ / կամ Սպ թրծ. - $\text{NaF}-\text{SiO}_2$, Սպ / կամ Սպ թրծ. - $\text{Na}_2\text{SiF}_6 - \text{SiO}_2$, Դն - $\text{Na}_2\text{SiF}_6 - \text{SiO}_2$, Պք - $\text{Na}_2\text{SiF}_6 - \text{SiO}_2$, Պդ - $\text{Na}_2\text{SiF}_6 - \text{SiO}_2$ հալանյութերի (Na_2CO_3 , NaCl) հավելույթներով ռեակցիոն խառնուրդները: Լեռնային ապարները և նշված խառնուրդներից փորձից հետո ստացված նմուշները, ինչպես նաև ստացված թելքավոր ֆտորսիլիկատները (ֆտորամֆիբոլները) ուսումնասիրվել են բյուրեղօպտիկական, ռենտգենյան (սենյակային և բարձր ջերմաստիճաններում), թերմոգրաֆիկ, էլեկտրոնային մանրադիտակային, քիմիական անալիզի մեթոդներով: Կախված ապարների քիմիական և հանքաբանական բաղադրություններից սինթեզվել են Na

$\rightarrow \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}; \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}, \text{Al}^{3+}; \text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ տարբեր աստիճանով տեղակալված Na-Mg-ֆտորաքվեդոնիտի բաղադրության թելքավոր ֆտորսիլիկատներ: Ցույց է տրված ապարներ պարունակող ելանյութների խառնուրդների բարձր ռեակցիոն ակտիվությունը, որի հետևանքով ֆտորսիլիկատների ստացման պրոցեսները ընթանում են ավելի ցածր ջերմաստիճաններում ($\sim 100-150^\circ\text{C}$), կրճատվում նաև այդ պրոցեսների տևողությունը և այլն: Առավելագույն ելքով թելքավոր ֆտորսիլիկատ ստացվել է դունիտ և որպես հալոգենապարունակող բաղադրիչներ՝ Na_2SiF_6 և NaCl զուգակցություն, պարունակող ռեակցիոն խառնուրդից: Բացահայտված են՝ ա) ջերմամշակման ընթացքում ընթացող ֆիզիկաքիմիական պրոցեսների վրա ապարների հանքաբանական բաղադրության, ինչպես նաև ֆտորներմուծող բաղադրիչների և հալանյութերի բնույթի ազդեցության որոշ առանձնահատկությունները, բ) նշված պայմաններում լեռնային ապարների թելքավոր ֆտորսիլիկատների վերափոխման պրոցեսները կրում են տոպոտակսիկ բնույթ և ներկայացնում են իրենցից բարդ ֆիզիկական և քիմիական փոխարկումների ամբողջություն՝ զուգակցված ակներև վերաբյուրեղացման հետ:

FIBROUS FLUORSILICATES FROM MINING ROCKS

L. A. KHACHATRYAN

The results of study concerning fibrous fluorsilicates (fluoroamphiboles) synthesis in the solid-phase under pyrogenic conditions from mining rocks with magnesium silicate composition such as serpentinite (Sp) and firing serpentinite (Sp_{fir}), dunite (Dn), pyroxenite (Px) and peridotite (Pd), are summarized. The following reactionary systems $\text{Sp} / \text{or } \text{Sp}_{\text{fir}} - \text{NaF} - \text{SiO}_2$, $\text{Sp} / \text{or } \text{Sp}_{\text{fir}} - \text{Na}_2\text{SiF}_6 - \text{SiO}_2$, $\text{Dn} - \text{Na}_2\text{SiF}_6 - \text{SiO}_2$, $\text{Px} - \text{Na}_2\text{SiF}_6 - \text{SiO}_2$, $\text{Pd} - \text{Na}_2\text{SiF}_6 - \text{SiO}_2$ were investigated in the concentration field corresponding to Na-Mg-fluoroarphvedsonite compound ($\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$) and in the temperature range of $500-1100^\circ\text{C}$. The mining rocks, phase compositions of synthesis products and obtained fibrous fluorsilicates were studied by complex methods of crystalloptical, X-ray diffraction, thermal, electronic microscopical and chemical analyses. Depending on precursors chemical composition, fibrous fluorsilicates with Na-Mg-fluoroarphvedsonite compound ($\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$) and different degree of $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}; \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}; \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}, \text{Al}^{3+}; \text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ replacements are obtained. It was demonstrated that the mixtures got on the background of Sp or Sp_{fir} , Dn, Px and Pd rocks possess a high reactivity. Owing to its high reactivity, the fibrous fluorsilicates can be synthesised at lower temperature (i.e., at temperatures $\sim 100-150^\circ\text{C}$) and the duration of the synthesis shortens. The maximum yield of the fibrous fluorsilicate was observed for the reaction mixture got on the background of dunite rock with the Na_2SiF_6 and NaCl compounds as halogen-containing components. Certain features of rock mineralogical composition, fluor-containing agents nature and flux (Na_2CO_3 , NaCl) compound effect on the physicochemical processes proceeding in the reaction mixtures were revealed in the course of their heat treatment. The processes of fibrous fluorsilicates formation from mining rocks are the sequence of complex chemical reactions in combination with structural transformations and recrystallization.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Steiner Fritz* // *Techica* (Suisse), 1984, v.33, №24, p. 33.
- [2] *Li Kunrong* // *Feijinshu Kuang-Nen-Metal. Mines*, 1992, №4, p. 47.
- [3] *Ardelan I., Muteanu P., Sudrigean T., Bodog E., Fasakas E., Fasakas I.*, Пат. 88633, СРР. Опубл. 30.03.86, C04 B 25/00.
- [4] *Григорьева Л.Ф., Макарова, Т.А., Корыткова Э.Н., Чигарева О.Г.* Синтетические амфиболовые асбесты. Л., Наука, ЛО, 1975, 250с.
- [5] *Чигарева О.Г., Григорьева Л.Ф., Емельянова К.П.* О перекристаллизации природных амфиболов в синтетический фторасбест. ВИНТИ, №2675-71. Деп, Л., 1971, 17с.
- [6] *Хачатрян Л.А.* Автореф. дисс. "Синтетические волокнистые силикаты типа асбестов из горных пород Армении" канд. хим. наук. Л., ИХС АН СССР, 1969, 189с.
- [7] *Велинский В.В., Павлов А.А.* // Доклады РАН, 2002, т.387, №6, с.797.
- [8] *Khachatryan L.A.* // *Glass Physics and Chemistry. MAIK"Nauk" Interperiodika*, 2004, v.30, №1, p. 67.
- [9] Фтор и его соединения / под ред. Дж. Соймоса. М., ИЛ, 1953, 510с.
- [10] *Рысс И.Г.* Химия фтора и его неорганические соединения. М., Госхимиздат, 1956, 361с.
- [11] *Белоусов В.И., Сидоров Л.Н., Акишин П.А.* Масс-спектрометрическое исследование системы NaF-MgF₂, NaF-BeF₂ М., ВИНТИ, N 1299-69, Деп. 1969. Рус.
- [12] *Торопов Н.А., Сычев М.М., Алексеева З.Д.* Исследования в области технологии силикатов, Л., 1965, с. 23.
- [13] *Харитонов В.П., Демидов В.В., Можева И.О., Тесленко В.В., Раков Э.Г.* // Журнал прикладной химии РАН, 1982, т.27, вып. 10, с.2687.
- [14] *Deadmore D.L., Machin J.S., Allen A.W.* // *Amer. Ceram. Soc.*, 1961, №14, p.165.
- [15] *Истомин С.П.* // Журнал прикладной химии РАН, 1980, т.53, №6, с.1201.
- [16] *Когарко Л.Н., Кригман Л.Д., Шарудико Н.С.* // *Геохимия*, 1968, 8, с.948.
- [17] *Загудаев А.М., Коган Б.С., Леонтьева И.А., Штейнброх Т.Я., Солнцева Н.А., Устьянцева Т.А.* // Матер. "7 Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов, Душанбе, 9-11 окт., 1984", М., 1984, с.133.
- [18] *Чесноков Б.В.* // Записки Всес. минерал. общ.-ва, 1966, ч.95, вып. 4, с.453.
- [19] *Годовиков А.А.* Введение в минералогию. Новосибирск, Наука, СО, 1973, 232с.
- [20] *Koltermann M.* // *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 1965, bd 42, hf 10, p.373.
- [21] *Hodgson A.A.* Fibrous silicates. London, W.C.I. Lecture series, 1965, №4, 46p.