

## СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ АНТИГОРИТА

© И. П. Кременецкая<sup>1,\*\*</sup>, С. Н. Ивашевская<sup>2</sup>, Т. К. Иванова<sup>1,3,\*</sup>,  
В. Г. Семенов<sup>4</sup>, В. П. Ильина<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
Кольского научного центра РАН,

184209, Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, д. 26а

<sup>2</sup> Институт геологии Карельского научного центра РАН,  
185910, г. Петрозаводск, ул. Пушкинская, д. 11

<sup>3</sup> Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики  
центра наноматериаловедения Кольского научного центра РАН,  
184209, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 14

<sup>4</sup> Институт аналитического приборостроения РАН,  
198103, г. Санкт-Петербург, Рижский пр., д. 26

E-mail: \* tk.ivanova@ksc.ru; \*\* i.kremenetskaia@ksc.ru

Поступила в Редакцию 14 ноября 2023 г.

После доработки 29 декабря 2023 г.

Принята к публикации 29 декабря 2023 г.

*Практически неограниченные объемы серпентинового сырья стимулируют поиск новых способов его переработки, в том числе с применением термоактивации. Помимо параметров обжига (температура и продолжительность) важное значение имеют кристаллохимические особенности исходных серпентинов, которые определяют последовательность образования новых фаз при термолитизе и их содержание в термообработанном продукте. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа и мёссбауэровской спектроскопии изучено влияние температуры обжига на процесс термического разложения серпентинового минерала антигорита. Показано, что аморфный антигорит при термолитизе не образуется, а промежуточная аморфная магнезильно-силикатная фаза представляет собой смесь двух дегидроксилатов, различающихся по способности взаимодействовать с растворами кислот. Двумя независимыми методами определена активность продуктов обжига, установлена оптимальная температура обжига 750°C, которой соответствует максимальное содержание аморфной активной магнезильно-силикатной фазы.*

Ключевые слова: серпентиновое сырьё; антигорит; оксид магния; оксид кремния; дифференциальная сканирующая калориметрия; рентгенофазовый анализ; мёссбауэровская спектроскопия; содержание активной фазы; кислотонейтрализующая способность; степень выщелачивания кремния

DOI: 10.31857/S0044461823090013; EDN: IHVEGW

Разработка экономически эффективных, экологически безопасных безотходных технологических

процессов получения неорганических соединений и композиционных материалов на основе нетрадицион-

ных источников сырья является одной из актуальных задач неорганической химии. Серпентинсодержащие отходы образуются при разработке месторождений таких полезных ископаемых, как медно-никелевые руды, оливиниты, тальк, вермикулит, магнезит, хризотил-асбест [1, 2]. Переработка серпентинов позволит расширить сырьевую базу для получения магнезиальных и силикатных продуктов [3, 4], в том числе сорбентов и щелочных реагентов, востребованных промышленными предприятиями. Интерес к изучению серпентинов (идеализированная формула  $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$ ) обусловлен также их широким распространением в земной коре, разнообразием кристаллических форм, полиморфных модификаций и химического состава.

Одним из направлений утилизации серпентинов является получение термоактивированных продуктов с целью дальнейшего использования. Многочисленные работы посвящены применению термоактивированных серпентинов (термосерпентинов) для улавливания углекислого газа атмосферы [5–7]. Исследователями, которые работают в данном направлении, получены наиболее полные сведения о фазовых превращениях при обжиге серпентиновых минералов [8].

Схожие процессы взаимодействия активных фаз термоактивированных серпентинов со слабыми растворами кислот рассматриваются в работах, посвященных применению прокаленных продуктов для иммобилизации тяжелых металлов при очистке природно-антропогенных водных и почвенных объектов [9–11]. В соответствии с химическим составом компонентов, участвующих в процессе взаимодействия растворов сульфатов меди и никеля с термоактивированным серпентином, данный продукт назван магнезиально-силикатным реагентом.

В цикле работ, выполненных под руководством Н. О. Зулумяна, предложен способ термокислотной переработки серпентинов с получением соединений магния и железа, а также тонкодисперсного силикагеля и кремнезема с развитой поверхностью. Показано, что эффективность процесса переработки серпентинов обусловлена в значительной степени полнотой превращения серпентинового минерала в активную (аморфную) фазу [12]. Представители данной научной школы описывают аморфизацию кристаллических решеток серпентинов как процесс образования воды из гидроксил-ионов, входящих в структуру серпентина, так называемых «гидроксильных вод», что является причиной разрыва непрочных Si—O-связей в O—Si—O мостиках гексагональных колец с высвобождением безводных орто-, олиго- и

двумерных полисиликатных анионов меньшего размера [13, 14].

В работе Н. О. Зулумяна с соавт. [12] содержание аморфной фазы предложено оценивать по количеству  $SiO_2$ , которое переходит в раствор при выщелачивании раствором HCl (8 мас%) при температуре 100°C. Методика позволяет определить распределение кремния между ортосиликатными  $(SiO_4)^{4-}$  и метасиликатными  $[(SiO_3)^{2-}]_n$  анионами. На основании данного показателя можно не только судить о происхождении серпентина, но и дать прогноз о степени перехода исходного серпентина в активную метастабильную фазу, а также интерпретировать результаты исследования термосерпентинов. Соединения кремния, перешедшие в раствор, следует отнести к ортосиликатным анионам, образовавшимся в результате термодеструкции. Непрореагировавшая часть кремния состоит из метасиликатных фрагментов и образует осадок. Исследования такого рода несут весьма полезную информацию при подборе серпентиновых образцов и параметров их обработки с целью дальнейшего использования, будь то получение магнезиально-силикатного реагента или извлечение компонентов, входящих в состав серпентинов.

В работе [15] образование активной фазы связывают с разупорядочением исходной структуры, т. е. с трансформацией кристаллической структуры серпентинового минерала в аморфный серпентин. Высвобождение OH-групп из серпентиновых минералов приводит к получению высокорекреационного силикатного материала, богатого магнием. В данной работе отмечается, что неупорядоченность структуры является основным фактором, контролирующим высокую реакционную способность термосерпентинов по отношению к процессу карбонизации. Как и в описанных выше исследованиях, рассматривается наличие в термоактивированном серпентине двух аморфных фаз, различающихся по наличию («активная») или отсутствию («неактивная») взаимодействия с газообразным углекислым газом в присутствии паров воды.

Отметим, что в работах, посвященных термо-серпентинам, встречается термин «метасерпентин», который относят и в целом к серпентину после термообработки [15], и к аморфной фазе [16]. В работе [7] описаны две формы метасерпентина. Согласно данным рентгенофазового анализа, первой форме соответствует рефлекс в области  $2\theta \sim 6^\circ$ , второй — размытое гало в области  $2\theta 17^\circ\text{--}43^\circ$ . Данные результаты получены при изучении термолиза лизардита. Показано, что форстерит образуется из полностью аморфизованного материала.

Образование двух рентгеноаморфных фаз, названных дегидроксилатами, описано также при изучении термолитиза хризотила [5, 17]. Изменение кристаллохимических характеристик кремния по мере увеличения температуры выявлено методом спектроскопии ЯМР на ядрах изотопа кремния  $^{29}\text{Si}$  с вращением образца под магическим углом ( $^{29}\text{Si}$  MAS NMR). Полученные результаты дополнили данные рентгенофазового и дифференциально-термического анализа и позволили уточнить картину трансформации минеральных фаз. Обнаружено шесть различных фаз, содержащих кремний, — исходный хризотил, два рентгеноаморфных дегидроксилата, форстерит, энстатит, кремнезем [17].

Дополнительная талькоподобная фаза обнаружена при термолитизе антигорита при высоком давлении [18]. В работе [19] сделано предположение, что фаза T–O–T с чередованием, как в тальке, тетраэдрических T и октаэдрических O слоев ( $2\theta$   $9.53^\circ$ ,  $hkl$  002) образуется при потере гидроксидов на участках инверсии серпентинового слоя с наиболее сильным межслоевым взаимодействием.

Антигорит отличается от лизардита и хризотила частичным перекрыванием экзотермического эффекта образования высокотемпературных фаз при температуре  $\sim 820^\circ\text{C}$  и эндотермического эффекта разрушения серпентина ( $740\text{--}760^\circ\text{C}$ ) [19]. Повышение температуры дегидроксилирования антигорита по сравнению с лизардитом и хризотилом (на  $100\text{--}150^\circ\text{C}$ ) интерпретируется как результат действия двух факторов — размера монокристаллов [20] и более высокой прочности межслоевой связи. Энергия активации дегидроксилирования антигорита составляет величину  $255\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , для лизардита и хризотила данный показатель меньше —  $221$  и  $184\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  соответственно [21].

Следует отметить, что образцы антигорита в свою очередь могут различаться длиной волны структурной модуляции (расстояние между точками инверсии слоев), что оказывает влияние на устойчивость минерала при термолитизе [19–23]. Например, в работе [24] показано различие двух образцов антигорита по способности образовывать активную фазу при обжиге, что проявляется в образовании разного по прочности материала на их основе. Данному факту

дано объяснение на основании результатов кислотной обработки термоактивированных образцов.

Таким образом, основным фактором, влияющим на экономические показатели технологических процессов переработки серпентинового сырья с применением термоактивации, является содержание активной магнезиально-силикатной фазы в термообработанном продукте. На степень превращения кристаллических серпентиновых минералов в активную фазу оказывает влияние совокупность факторов. Помимо параметров обжига (температура и продолжительность) важное значение имеют кристаллохимические особенности исходных серпентинов, которые определяют последовательность образования новых фаз при термолитизе и их содержание в термоактивированном продукте.

Цель работы — исследование процесса термоактивации антигорита — наиболее перспективной разновидности серпентиновых минералов с точки зрения получения магнезиальных и силикатных продуктов из серпентинового сырья.

### Экспериментальная часть

Процесс термолитиза антигорита изучен с использованием образца, отобранного на месторождении талькового камня Пентинсуо (Карелия). Образец готовили путем измельчения до порошка с размером частиц менее  $8\text{ мкм}$ . В минеральном составе исходного антигорита, который определен методом количественного рентгенофазового анализа, преобладает антигорит  $95.6(2)\text{ мас}\%$ , также обнаружены магнетит в количестве  $2.09(1)\text{ мас}\%$ , тальк  $1.5(2)\text{ мас}\%$  и другие примесные минералы. Химический состав приведен в табл. 1.

Термообработку антигорита проводили в муфельной печи (Nabertherm). Материал рассыпали тонким слоем на металлический противень и помещали в печь, нагретую до заданной температуры, продолжительность обжига составляла  $20\text{ мин}$ . Обжиг проводился в интервале температур  $600\text{--}850^\circ\text{C}$  с шагом  $50^\circ\text{C}$ .

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) выполнены на приборе STA409 PC Luxx NETZSCH, измерения проводили в

Таблица 1  
Химический состав антигорита, мас%

Компонент	MgO	SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Сумма
Содержание	35.4	33.4	3.8	6.8	1.0	2.7	3.8	0.3	2.5	12.3	102

токе воздуха (скорость потока 100 мл·мин<sup>-1</sup>), продувочный газ — аргон (скорость потока 50 мл·мин<sup>-1</sup>). Использовались платиновый или корундовые тигли, скорость нагрева 10 град·мин<sup>-1</sup>.

Рентгеновские спектры получены на дифрактометре Thermo Scientific ARL X'TRA Powder X-ray Diffraction System CuK<sub>α</sub>-излучение ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ), в геометрии Брэгга–Брентано. Измерения проводили в интервале 5°–75° по 2 $\theta$  с шагом 0.02° при комнатной температуре на воздухе. Скорость движения счетчика 0.6 град·мин<sup>-1</sup>. Фазы идентифицированы с помощью базы данных JCPDS–ICDD.\* Процентное содержание кристаллических фаз в образце рассчитано в программе Siroquant Version 3.0.

Мёссбауэровские спектры регистрировали на спектрометре Wissel-2000 в режиме постоянных ускорений. Температура измерений 300 К, источник для измерений — <sup>57</sup>Co в матрице родия (Rh) активностью 10 мКи. Для калибровки шкалы скоростей использовался поглотитель из металлического железа толщиной 15 мкм. Изомерный химический сдвиг (IS) приводится относительно а-Fe.

Активность образцов определяли двумя методами — по кислотонейтрализующей способности (метод 1) и по выщелачиванию компонентов (метод 2). Кислотонейтрализующую способность образцов определяли методом ацидиметрического титрования. Навеску материала (250 мг) помещали в 0.02 N раствор HCl (объем 250 мл) (стандарт-титр 0.1 N). Первые 3 ч суспензию встряхивали на перемешивающем устройстве, общая продолжительность взаимодействия составляла 1 сут. За это время происходила частичная нейтрализация раствора кислоты. Затем суспензию отфильтровывали через бумажный фильтр (синяя лента), избыток кислоты в растворе титровали 0.01 N раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (стандарт-титр 0.1 N), в качестве индикатора использовали метиловый красный (ч.д.а.). Кислотонейтрализующую способность термоактивированных серпентинов рассчитывали исходя из разницы между исходным и оставшимся количеством кислоты. Определена также степень активации антигорита. По методу 1 — как отношение экспериментальной кислотонейтрализующей способности к теоретической. Теоретическая кислотонейтрализующая способность рассчитана по содержанию магния в термоактивированных образцах. Степень активации по методу 2 рассчитана как отношение извлекаемых HCl компонентов к содержанию компонентов в образце.

Степень извлечения кремнезема и магния из образцов антигорита определяли следующим образом. Раствор HCl (х.ч.) концентрацией 8 мас% (0.4 л) нагревали в термостате до 90°C, добавляли образец серпентина (20 г), после выдержки при перемешивании в течение 5 мин раствор отделяли фильтрованием и анализировали. Все использованные в работе реактивы произведены АО «ЛенРеактив». Концентрации компонентов в растворе определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии на приборе ICPE-9000 (Shimadzu).

Следует отметить, что указанными выше методами были проанализированы все полученные образцы, однако в случае совпадения данных для двух или нескольких образцов в тексте статьи приведены результаты для одного образца.

### Обсуждение результатов

Поведение антигорита при термоллизе исследовано методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Форма кривой ДСК исходного образца свидетельствует о присутствии в нем нескольких термоактивных минералов (рис. 1). Два наиболее выраженных эффекта на кривой ДСК относятся к антигориту: эндотермический эффект в области тем-

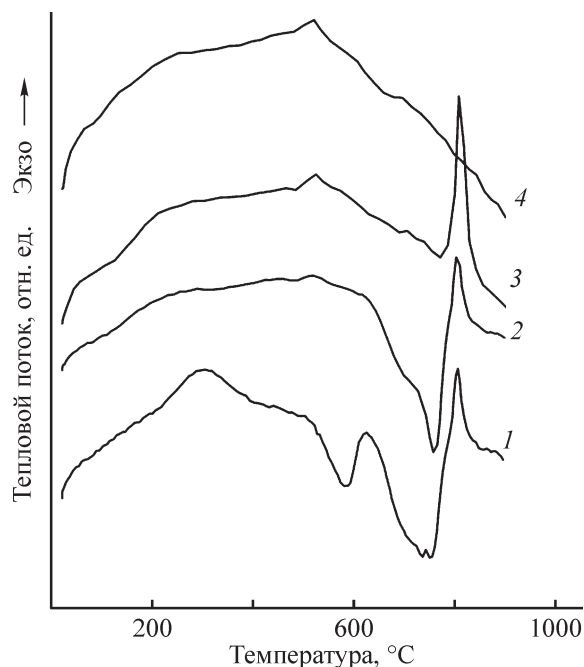


Рис. 1. Экспериментальные кривые, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии, исходного антигорита (1) и образцов, полученных при температуре обжига 650 (2), 750 (3), 850°C (4).

\* International Centre for Diffraction Data. URL: <http://www.icdd.com> (дата обращения: 10.01.2023).

ператур 620–800°C соответствует разрушению кристаллической решетки серпентинового минерала в результате дегидроксилирования, экзотермический эффект при температуре 820°C соответствует образованию из продуктов распада новой высокотемпературной минеральной фазы. Для антигорита характерно наложение данных пиков, т. е. еще до завершения процесса разрушения решетки серпентина начинается образование высокотемпературных неактивных соединений [14, 19].

На термограмме исходного антигорита наблюдается также экзотермический эффект в интервале температур 250–375°C, который связан с окислением FeO. Эндозффект при 573°C отражает переход Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> из ферромагнитного состояния в парамагнитное (точка Кюри). Конечным продуктом окисления магнетита является  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.\*

На рис. 1 приведены данные только для тех образцов, которые различаются по содержанию термоактивных фаз. Одинаковые термические эффекты, а значит, и одинаковое содержание термоактивных фаз наблюдаются для образцов, термообработанных при 600, 650 и 700°C, а также при 750 и 800°C. Для первой группы отмечается эндозффект в интервале температур 620–800°C, отвечающий за разрушение кристаллической решетки серпентинового минерала. Наличие данного эндозффекта свидетельствует о том, что вплоть до температуры 700°C в образцах присутствует исходный неактивированный антигорит.

На кривых ДСК образцов, обработанных при 750–800°C, зафиксирован только экзозффект образования высокотемпературной фазы при температуре 820°C, т. е. температура обжига 750–800°C является достаточной для полной трансформации серпентина с образованием промежуточной фазы. Дальнейшее повышение температуры прокаливания антигорита до 850°C привело к отсутствию эффектов на кривой ДСК полученного образца, что говорит о завершении при данной температуре обжига процессов разрушения кристаллической решетки антигорита и образования новых минеральных фаз.

Методом рентгенофазового анализа в исходном образце помимо антигорита обнаружен магнетит (рис. 2), рефлексы которого исчезают после термообработки при 600°C. Вплоть до температуры 650°C структура антигорита не претерпевает изменений, и лишь на рентгенограмме образца, полученного при 700°C, появляются слабые пики форстерита (табл. 2), а также происходит увеличение площади широкого

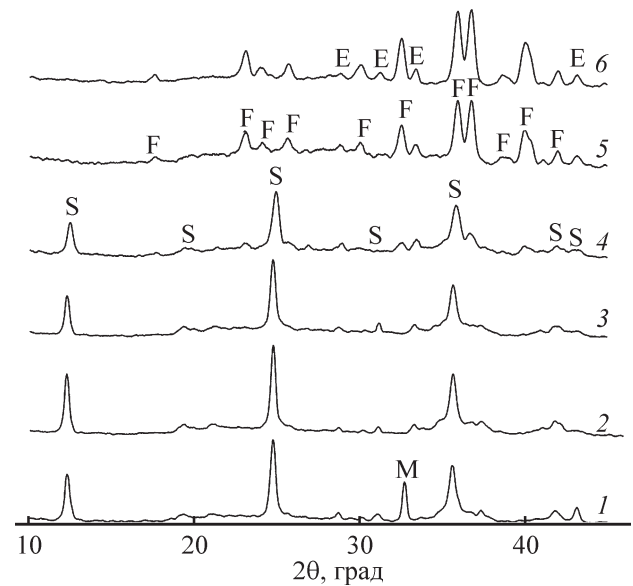


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ исходного антигорита (1) и образцов, полученных при температуре обжига 600 (2), 650 (3), 700 (4), 750 (5) и 850°C (6).

Минеральные фазы: S — серпентин, F — форстерит, E — энстатит, M — магнетит.

гало в интервале  $2\theta$  18°–38°, которое отражает наличие аморфного компонента в термообработанных серпентиновых минералах [7, 25].

Снижение интенсивности рефлексов антигорита в интервале температур 600–700°C по сравнению с исходным образцом свидетельствует о постепенном уменьшении содержания окристаллизованного серпентина (рис. 3, а), причем полуширина дифракционной линии остается практически неизменной (рис. 3, б), что говорит о сохранении кристаллической структуры неактивированной части антигорита. Это подтверждает наблюдение автора [26] о послойном превращении серпентина в форстерит, в нашем случае в форстерит и энстатит, через промежуточную аморфную фазу.

При температуре 750°C антигорит полностью замещается форстеритом и энстатитом. При той же температуре происходит дальнейшее увеличение содержания аморфной фазы, которое уменьшается с увеличением температуры обжига образца выше 750°C.

Методом мёссбауэровской спектроскопии в исходном антигорите выявлено шесть неэквивалентных окружений железа — две магнитные фазы и четыре немагнитные. Магнитная фаза представлена магнетитом, атомы железа в нем находятся в двух неэквивалентных окружениях или в двух подрешетках, мёссбауэровский спектр которых представлен двумя

\* Иванова В. П., Касатов Б. К. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. С. 118.

**Таблица 2**  
Сопоставление отражений на рентгеновских спектрах образцов антигорита

Минеральная фаза, соответствующая отражению	Исходный образец		Температура обжига, °С							
			650		700		750		800	
	2θ, град	$I_{отн.}$ , %	2θ, град	$I_{отн.}$ , %	2θ, град	$I_{отн.}$ , %	2θ, град	$I_{отн.}$ , %	2θ, град	$I_{отн.}$ , %
Антигорит	12.20	100	12.22	100	12.17	100	—	—	—	—
	12.42	14	12.44	34	12.38	10	—	—	—	—
Форстерит	—	—	—	—	—	—	14.35	45	17.35	45
Антигорит	19.18	14	19.26	28	19.17	20	—	—	—	—
Форстерит	—	—	—	—	—	—	22.86	95	22.83	100
—	—	—	—	—	—	—	23.81	16	23.81	16
Антигорит	26.66	69	24.68	94	24.64	54	—	—	—	—
Форстерит	—	—	—	—	—	—	25.47	33	25.41	29
Антигорит	30.99	10	31.03	21	—	—	—	—	—	—
Форстерит	—	—	—	—	—	—	29.81	37	—	—
—	—	—	—	—	—	—	32.28	63	32.25	45
Энстатит	—	—	—	—	—	—	33.16	33	33.09	27
Антигорит	35.45	29	35.59	54	35.52	35	—	—	—	—
Форстерит	—	—	—	—	35.72	7	35.65	97	35.64	71
—	—	—	—	—	36.46	13	36.49	100	36.47	82
—	—	—	—	—	—	—	39.66	38	39.62	31
—	—	—	—	—	—	—	40.01	28	39.78	36
—	—	—	—	—	—	—	41.72	48	41.69	13
Энстатит	—	—	—	—	—	—	—	—	42.89	31
Форстерит	—	—	—	—	—	—	52.21	58	52.16	75
—	—	—	—	—	—	—	52.43	37	52.55	40

Примечание.  $\theta$  — угол Брэгга (угол скольжения падающего луча),  $I_{отн.}$  — относительная интенсивность (отношение интенсивности рефлекса к интенсивности наиболее интенсивного рефлекса на спектре, принятой за 100%); «—» — отсутствие фазы в образце.

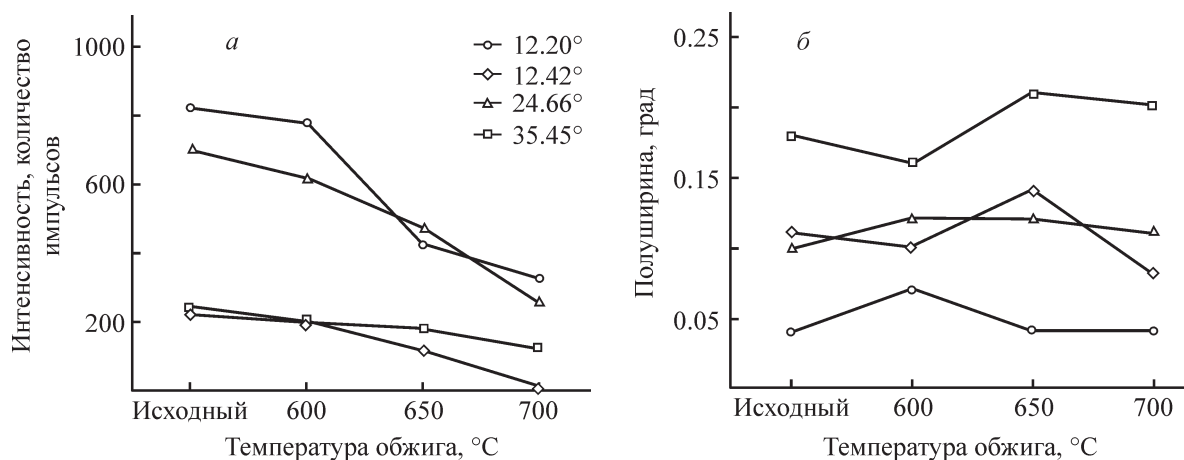


Рис. 3. Интенсивность (а) и полуширина (б) отражений антигоритовой фазы в исходном и термообработанных образцах.

Значения  $2\theta$  (град) отражений указаны в легенде.

магнитно-расщепленными секстетами. Магнетит с увеличением температуры обжига постепенно окисляется; в образце, полученном при температуре 750°C, присутствует только Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Соотношение содержания магнитного и немагнитного железа не изменяется в процессе термообработки антигорита (рис. 4, табл. 3). Кристаллохимические характеристики немагнитного железа соответствуют октаэдрическому окружению Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> в структуре серпентиновых минералов (табл. 3, фаза 1 и фаза 2 соответственно [17, 26–28]). Часть железа, судя по отклонению IS и QS от типичных для серпентинов значений, занимает положение в искаженных октаэдрах,

локализованных на участках инверсии модулированных силикатных сеток антигорита (фазы 1\* и 2\*) [26]. Содержание фазы 1\* составляет 12% от общего количества железа со степенью окисления 2+, а фазы 2\* — 33% от количества железа со степенью окисления 3+. Можно предположить, что в процессе серпентинизации исходной породы окисление железа происходит преимущественно в искаженных октаэдрах. Содержание Fe<sup>3+</sup> в исходном образце составляет 25% от общего содержания железа в немагнитной фазе.

При термообработке антигорита при температуре 600°C происходит частичное окисление Fe<sup>2+</sup>, содержание фазы 1 уменьшается от 39.7 до 15.8%.

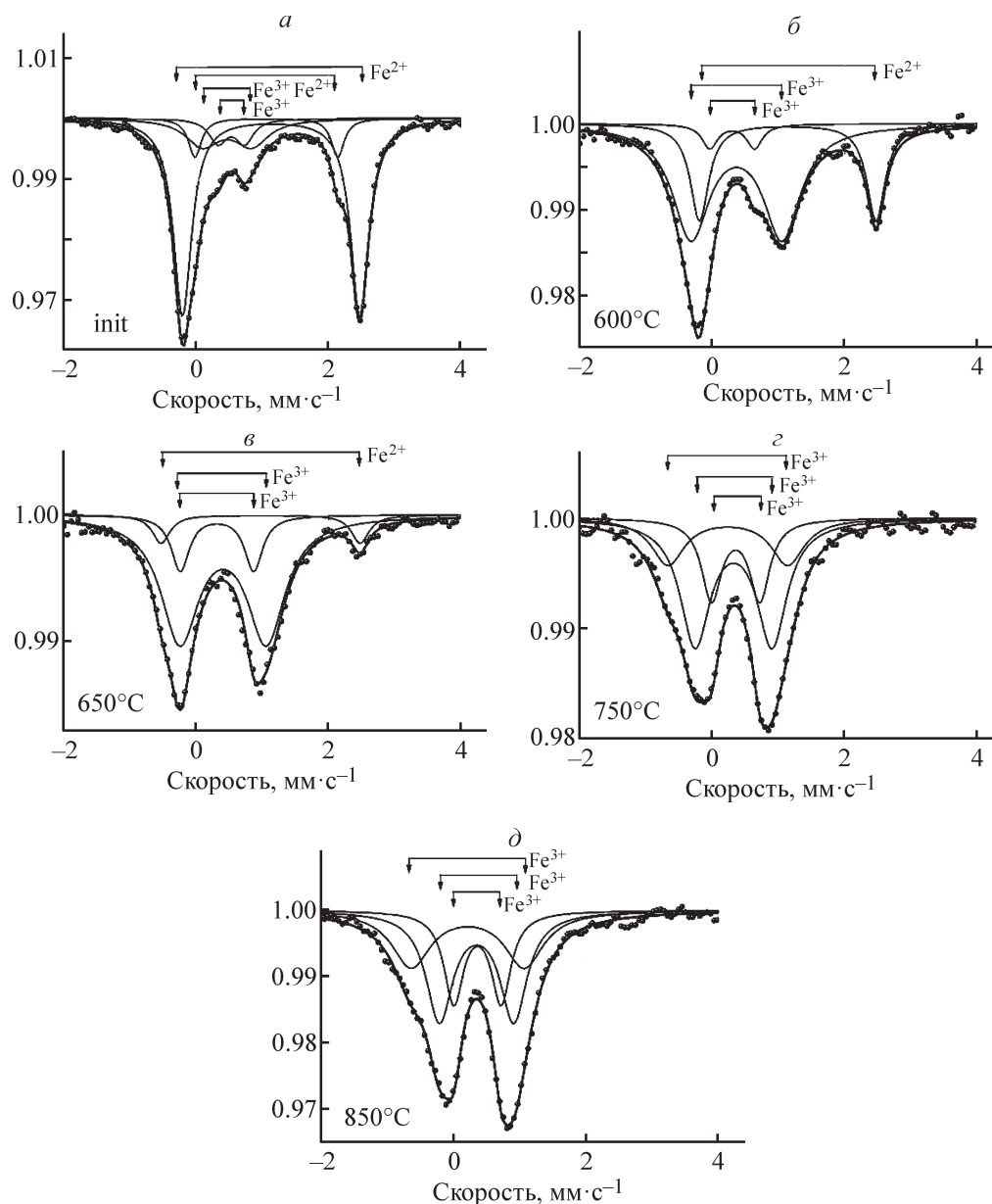


Рис. 4. Мёссбауэровские спектры немагнитной фазы образцов антигорита, исходного (а) и термообработанного при температуре 600 (б), 650 (в), 750 (г), 850°C (д).

**Таблица 3**  
Кристаллохимические характеристики железа различных фаз образцов антигорита

Температура обработки образцов, °C	Фаза	Изомерный сдвиг IS, мм·с <sup>-1</sup>	Квадрупольное расщепление QS, мм·с <sup>-1</sup>	Относительная доля атомов железа, %	Степень окисления атомов железа	Описание фазы
Исходный образец	1	1.130(2)	2.68(2)	39.7	Fe <sup>2+</sup>	Серпентин, октаэдр
	1*	1.061(10)	2.18(2)	5.7	Fe <sup>2+</sup>	Серпентин, искаженный октаэдр
	2	0.466(23)	0.72(9)	9.2	Fe <sup>3+</sup>	Серпентин, октаэдр
	2*	0.528(25)	0.37(5)	4.8	Fe <sup>3+</sup>	Серпентин, искаженный октаэдр
600	1	1.14(2)	2.67(3)	15.8	Fe <sup>2+</sup>	Серпентин, октаэдр
	2**	0.36(3)	1.35(4)	38.6	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	Серпентин, искаженный октаэдр
	3	0.29(3)	0.66(3)	2.1	Fe <sup>3+</sup>	Серпентин, искаженный тетраэдр
650	2**	0.404(11)	1.305(20)	43.5	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	Серпентин, искаженный октаэдр
	4	0.972(17)	3.010(33)	4.7	Fe <sup>2+</sup>	Форстерит
	5	0.311(14)	1.108(26)	9.3	Fe <sup>3+</sup>	Дегидроксилат I, фаза А
750	2	0.36(1)	0.73(5)	14.2	Fe <sup>3+</sup>	Серпентин, октаэдр
	5	0.33(1)	1.16(8)	33.1	Fe <sup>3+</sup>	Дегидроксилат I, фаза А
	6	0.24(3)	1.81(7)	13.6	Fe <sup>3+</sup>	Дегидроксилат II, фаза В
850	2	0.36(1)	0.71(2)	15.7	Fe <sup>3+</sup>	Серпентин, октаэдр
	5	0.34(2)	1.12(1)	25.5	Fe <sup>3+</sup>	Дегидроксилат I, фаза А
	6	0.21(1)	1.70(5)	19.3	Fe <sup>3+</sup>	Дегидроксилат II, фаза В

Согласно значениям IS и QS [27, 29], незначительное количество Fe<sup>3+</sup> (2.1%) может быть отнесено к его положению в искаженных тетраэдрах (фаза 3). Судя по тому, что данная фаза исчезает при температуре термообработки 650°C, она является крайне неустойчивой и образуется скорее всего в результате трансформации искаженных октаэдров. Большая часть железа в образце, полученном при температуре 600°C, а именно 38.6% от общего содержания железа, входит в структуру искаженных октаэдров. Искажение октаэдров (IS 0.36 и QS 1.35 вместо типичных для серпентиновых минералов IS 0.3–0.4 и QS 0.70–0.86 [27]) происходит в результате неполного окисления Fe<sup>2+</sup> до Fe<sup>3+</sup> [30].

При температуре 650°C наблюдается увеличение содержания данной фазы (фаза 2\*\*) до 43.5% как результат дальнейшего окисления Fe<sup>2+</sup>, при этом оставшаяся часть Fe<sup>2+</sup> (4.7%) входит в состав форстерита. При данной температуре происходит образование рентгеноаморфной фазы (9.3% от общего количества железа), которая в работе [25] названа фазой А (или дегидроксилат I в работе [17]). При температуре 750°C наблюдается максимальное содержание данной фазы, ее количество увеличилось до 33.1%. Кроме того, образуется дегидроксилат II, фаза В [17, 25]. О завер-

шении процесса окисления Fe<sup>2+</sup> свидетельствует тот факт, что характеристики оставшейся части железа немагнитной фазы становятся типичными для Fe<sup>3+</sup> в октаэдрическом окружении в структуре серпентиновых минералов. Поскольку кристаллического серпентина в образцах, полученных при 750°C, не обнаружено (табл. 2), данную фазу следует отнести к продуктам термолиза с размером частиц порядка нескольких нанометров, сохранившим структуру серпентиновой силикатной сетки. Набор фаз железа в образце, полученном при 850°C, остался таким же, как и в образце, обожженном при 750°C. Соотношение фаз изменилось, часть фазы А трансформировалась в фазу В.

Таким образом, благодаря изучению состояния примесей железа получены более детальные по сравнению с рентгенофазовым анализом данные о наличии и превращениях фаз при термообработке антигорита. Установлено, что железо, входящее в структуру серпентинового минерала, в процессе термолиза распределяется между рентгеноаморфными продуктами распада, не образуя индивидуальных фаз — оксидов или силикатов. Вслед за авторами работ [14, 15] можно предположить, что дегидроксилат I (фаза А) является активным, а дегидроксилат II (фаза В) — неактивным. В образцах, полученных при температуре



**Таблица 4**  
Степень активации термообработанных серпентинов

Температура обработки образцов, °С	Содержание компонентов, мас%			Метод 1 — по кислотонейтрализующей способности образцов			Метод 2 — по выщелачиванию компонентов из образцов раствором HCl (8 мас%)				
							$E_B$ , %		$E_{ав}$ , %		Mg/Si
	потери при прокаливании	MgO	SiO <sub>2</sub>	$B_{теор}$ , мг-экв·г <sup>-1</sup>	$B_{эксп}$ , мг-экв·г <sup>-1</sup>	$E_{ак}$ , %	MgO	SiO <sub>2</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	
Исходный образец	14.5	35.4	33.4	17.7	1.6	8.9	—	—	—	—	—
600	11.9	36.5	34.4	18.2	3.8	20.9	6	0.7	16.4	2.1	12.4
650	9.06	37.7	35.5	18.8	7.0	37.2	13	6.4	34.5	18.1	3.0
700	6.27	38.8	36.6	19.4	12.5	64.6	26.6	17.5	68.7	48.0	2.3
750	3.29	40.0	37.8	20.0	14.4	71.9	39.3	24.8	98.3	65.8	2.4
800	2.50	40.4	38.1	20.2	3.6	17.8	33	18.8	81.7	49.5	2.6
850	1.43	40.8	38.5	20.4	1.3	6.4	29	16.2	71.1	42.3	2.7

Пр и м е ч а н и е. Кислотонейтрализующая способность теоретическая  $B_{теор}$  и экспериментальная  $B_{эксп}$ ;  $E_B$  — степень выщелачивания компонентов из образцов; степень активации, определение по методу 1 —  $E_{ак}$  и методу 2 —  $E_{ав}$ ; Mg/Si — отношение концентраций оксидов магния и кремния (моль·л<sup>-1</sup>) в растворах выщелачивания; «—» — отсутствие данных.

750 и 850°C, соотношение между дегидроксилатами изменяется при неизменном суммарном количестве, что позволяет оценить их активность на основании данных о свойствах термообработанных продуктов.

Извлечение кремнезема при кислотной обработке раствором HCl (8 мас%) по предложенной авторами работы [12] методике является наиболее объективным показателем степени превращения серпентиновых минералов в аморфную фазу. Кремнийсодержащая фаза, которая не выщелачивается, характеризуется низкой активностью в реакции взаимодействия с раствором кислоты. Снижение содержания фазы А и соответствующее увеличение фазы В при увеличении температуры обжига от 750 до 850°C соотносится с уменьшением более чем на 20% степени выщелачивания магниального и силикатного компонентов из термообработанных продуктов (табл. 4), что подтверждает наличие активного (фаза А) и неактивного (фаза В) компонентов в аморфизованных продуктах термолитиза антигорита. Зависимость степени активации образцов от температуры имеет экстремальный характер (табл. 4) с максимальным значением при температуре 750°C, которой соответствует максимальное содержание дегидроксилата I (фаза А) (табл. 3).

### Выводы

Экономическая эффективность переработки термоактивированных серпентинов определяется сте-

пенью активации, т. е. содержанием активных фаз в продуктах термолитиза. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа, мёссбауэровской спектроскопии определен фазовый состав образцов серпентинового минерала антигорита, полученных при различных температурах обжига; результаты согласуются с известными данными о трансформации серпентинов при термообработке. Кроме того, получены новые данные о составе, структуре и активности аморфизованных продуктов терморазложения антигорита.

Традиционно аморфизация серпентинов рассматривается как процесс разрушения силикатных сеток серпентиновых минералов без образования новых фаз, не взаимодействующих с раствором кислоты, а термины «аморфная» и «активная» зачастую используют как синонимы. Полученные в настоящей работе данные об активности прокаленных образцов и о содержании в них аморфных компонентов показали, что дегидроксилаты проявляют разную активность при взаимодействии с растворами кислот. Помимо описанных ранее двух типов дегидроксилатов в продуктах терморазложения антигорита обнаружена третья фаза, кристаллохимические характеристики которой свидетельствуют о частичном сохранении фрагментов серпентиновой силикатной сетки при разрушении исходной структуры антигорита.

В работах, посвященных термоактивации серпентиновых минералов, используется различная терминология для обозначения аморфизованных активных

компонентов, что в значительной степени затрудняет анализ опубликованных результатов. Наименование «дегидроксилат», которое используется в ряде работ для обозначения аморфной фазы, является корректным, поскольку аморфная фаза образуется в результате удаления в виде воды структурных гидроксильных групп. В то же время данное наименование не дает представления об исходном продукте, из которого получена активная фаза. На наш взгляд, термин «матасерпентин» является более предпочтительным, так как отражает и вид исходного минерала, и разупорядочение исходной структуры в процессе обжига серпентинов с целью получения термоактивированных продуктов.

### Благодарности

Авторы благодарят рецензента д.т.н., проф. И. Б. Пантелеева\* и научного редактора к.х.н. М. Л. Хрущеву за неоценимую помощь при корректровке и переработке текста статьи.

### Финансирование работы

Работа выполнена по государственному заданию в рамках программ Института геологии Карельского научного центра РАН (регистрационный номер 1022040400124-6-1.5.5) и Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН (регистрационный номер 1220220400094-6).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

И. П. Кременецкая, В. П. Ильина определили цель исследования, объекты исследования и выбрали методики проведения экспериментов; С. Н. Ивашевская выполнила рентгенофазовый анализ образцов; Т. К. Иванова получила термоактивированные образцы и определила их свойства; В. Г. Семенов выполнил исследования методом мёссбауэровской спектроскопии.

\* Раскрытие имени рецензента сделано с его согласия по окончании этапа рецензирования после принятия статьи к публикации.

### Информация об авторах

- Кременецкая Ирина Петровна*, к.т.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3531-8273>  
*Ивашевская Светлана Николаевна*, к.ф.-м.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5836-3889>  
*Иванова Татьяна Константиновна*  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8103-2279>  
*Семенов Валентин Георгиевич*, д.ф.-м.н., проф.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1530-7289>  
*Ильина Вера Петровна*, к.т.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2308-9533>

### Список литературы

- [1] Баюрова Ю. Л., Светлов А. В., Макаров Д. В. Возможности комплексной переработки хвостов обогащения медно-никелевых руд // Минералогия техногенеза. 2015. № 16. С. 115–120. <https://www.elibrary.ru/ugqurz>
- [2] Carmignano O. R. D. R., Vieira S. S., Brandão P. R. G., Bertolli A. C., Lago R. M. Serpentinites: Mineral structure, properties and technological applications // J. Braz. Chem. Soc. 2020. V. 31. N 1. P. 2–14. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190215>
- [3] Крамар Л. Я., Черных Т. Н., Орлов А. А., Прокофьева В. В. Применение серпентиновых отходов добычи хризотил-асбеста в производстве строительных материалов // Сухие строительные смеси. 2011. № 2. С. 14–16. <https://www.elibrary.ru/tlpuuy>
- [4] Белгарян А. А., Исаакян А. Р., Терзян А. М. М., Зулумян Н. О. Формирование ортосиликатов цинка в зависимости от условий синтеза, основанного на применении гидросиликагеля, выделенного из серпентиновых минералов // Тр. Кольского науч. центра РАН. Сер. Технические науки. 2023. Т. 14. № 2. С. 22–27. <https://doi.org/10.37614/2949-1215.2023.14.2.003>
- [5] Długogorski B. Z., Balucan R. D. Dehydroxylation of serpentine minerals: Implications for mineral carbonation // Renew Sustain Energy Rev. 2014. V. 31. P. 353–367. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.11.002>
- [6] Thompson Ch. J., Loring J. S., Rosso K. M., Wang Zh. Comparative reactivity study of forsterite and antigorite in wet supercritical CO<sub>2</sub> by in situ infrared spectroscopy // Int. J. Greenhouse Gas Control. 2013. V. 18. P. 246–255. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.07.007>
- [7] McKelvy M. J., Chizmeshya A. V., Diefenbacher J., Béarat H., Wolf G. Exploration of the role of heat activation in enhancing serpentine carbon sequestration reactions // Environ. Sci. Technol. 2004. V. 38. N 24. P. 6897–6903. <https://doi.org/10.1021/es049473m>
- [8] Ghoorah M., Długogorski B. Z., Oskierski H. C., Kennedy E. M. Study of thermally conditioned and

- weak acid-treated serpentinites for mineralisation of carbon dioxide // *Minerals Eng.* 2014. V. 59. P. 17–30. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.02.005>
- [9] Пат. РФ 2768871 (опубл. 2022). Способ очистки кислых растворов от ионов цветных металлов и железа. <https://www.elibrary.ru/ltyosi>
- [10] Кременецкая И. П., Иванова Т. К., Гуревич Б. И., Новиков А. И., Семушин В. В. Раздельное осаждение металлов из высококонцентрированных растворов гранулированным магнезиально-силикатным реагентом // *Вестн. МГТУ.* 2021. Т. 24. № 1. С. 118–130. <https://doi.org/10.21443/1560-9278-2021-24-1-118-130>
- [11] Slukovskaya M. V., Kremenetskaya I. P., Mosendz I. A., Ivanova T. K., Drogobuzhskaya S. V., Ivanova L. A., Novikov A. I., Shirokaya A. A. Thermally activated serpentine materials as soil additives for copper and nickel immobilization in highly polluted peat // *Environ. Geochem. Health.* 2023. V. 45. P. 67–83. <https://doi.org/10.1007/s10653-022-01263-3>
- [12] Зулумян Н. О., Исаакян А. Р., Оганесян З. Г. Новый перспективный метод обработки серпентинитов // *ЖПХ.* 2007. Т. 80. № 6. С. 1045–1047 [Zulumyan N. O., Isaakyan A. R., Oganesyanyan Z. G. A new promising method for processing of serpentinites // *Russ. J. Appl. Chem.* 2007. V. 80. P. 1020–1022. <https://doi.org/10.1134/S1070427207060353>].
- [13] Zulumyan N. O., Isahakyan A. R., Beglaryan H., Melikyan S. A study of thermal decomposition of antigorite from dunite and lizardite from peridotite // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. V. 131. P. 1201–1211. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6705-6>
- [14] Zulumyan N. O., Mirgorodski A., Isahakyan A. R., Beglaryan H. The mechanism of decomposition of serpentines from peridotites on heating // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014. V. 115. P. 1003–1012. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3483-7>
- [15] Ćwik R. A., Casanova I. Insights into the direct carbonation of activated lizardite: The identification a poorly reactive amorphous Mg-rich silicate phase // *Int. J. Greenhouse Gas Control.* 2020. V. 100. P. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2020.103114>
- [16] Кременецкая И. П., Кoryтная О. П., Васильева Т. Н., Бубнова Т. П. Особенности получения и применения фракционированного магнезиально-силикатного реагента // *ЖПХ.* 2012. Т. 85. № 10. С. 1553–1561. <https://www.elibrary.ru/tlsrrr> [Kremenetskaya I. P., Korytnaya O. P., Vasil'eva T. N., Belyaevskii A. T., Bubnova T. P. Peculiar features of preparation and application of fractionated magnesia-silicate reagent // *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. N 10. P. 1493–1500. <https://doi.org/10.1134/S1070427212100011>].
- [17] MacKenzie K. J. D., Meinhold R. H. Thermal reactions of chrysotile revisited: A  $^{29}\text{Si}$  and  $^{25}\text{Mg}$  MAS NMR study // *Am. Mineralogist.* 1994. V. 79. N 1–2. P. 43–50. <http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=4197085>
- [18] Perrillat J.-Ph, Daniel I., Koga K. T., Reynard B., Cardon H., Crichton W. A. Kinetics of antigorite dehydration: A real-time X-ray diffraction study // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2005. V. 236. N 3–4. P. 899–913. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.06.006>
- [19] Viti C. Serpentine minerals discrimination by thermal analysis // *Am. Mineralogist.* 2010. V. 95. N 4. P. 631–638. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3366>
- [20] Pilorgé H., Reynard B., Remusat L., Floch S. L., Montagnac G., Cardon H. D/H diffusion in serpentine // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2017. V. 211. P. 355–372. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.05.022>
- [21] Gualtieri A. F., Giacobbe C., Viti C. The dehydroxylation of serpentine group minerals // *Am. Mineralogist.* 2012. V. 97. P. 666–680. <https://doi.org/10.2138/am.2012.3952>
- [22] Komabayashi T., Hirose K., Funakoshi K.-I., Takafuji N. Stability of phase A in antigorite (serpentine) composition determined by in situ X-ray pressure observations // *Phys. Earth Planet. Int.* 2005. V. 151. N 3–4. P. 276–289. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2005.04.002>
- [23] Mellini M., Trommsdorff V., Compagnoni R. Antigorite polysomatism: Behaviour during progressive metamorphism // *Contributions to Mineralogy and Petrology.* 1987. V. 97. N 2. P. 147–155. <https://doi.org/10.1007/BF00371235>
- [24] Ilyina V. P., Kremenetskaya I. P., Gurevich B. I., Klimovskaya E. E., Ivashevskaya S. N. The study of serpentinitized ultramafics from the Karelian-Kola region and the production of a Mg-rich-silicate reagent on their basis for the removal of heavy metals from solutions // *Int. Multidisciplinary Sci. GeoConf.: SGEM.* 2018. V. 18. N 4.2. P. 207–214. <https://doi.org/10.5593/sgem2018/4.2/S18.027>
- [25] MacKenzie K. J. D., McGavin D. G. Thermal and Mössbauer studies of iron-containing hydrous silicates. Part 8. Chrysotile // *Thermochim. Acta.* 1994. V. 244. P. 205–221. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)80220-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)80220-3)
- [26] Лютов В. П. Изоморфизм и собственные дефекты в минералах группы серпентина. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. С. 77. <https://www.elibrary.ru/ymckul>
- [27] Dyar M. D., Agresti D. G., Schaefer M. W., Grant C. A., Sklute E. C. Mössbauer spectroscopy of earth and planetary materials // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 2006. V. 34. P. 83–125. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.34.031405.125049>
- [28] Mellini M., Fuchs Y., Viti C., Linaire C., Linares J. Insights into the antigorite structure from Mössbauer and FTIR spectroscopies // *Eur. J. Mineral.* 2002. V. 14. P. 97–104. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2002/0014-0097>

- [29] *Kuzmann E., Nagy S., Vértes A.* Critical review of analytical applications of Mössbauer spectroscopy illustrated by mineralogical and geological examples (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2003. V. 75. N 6. P. 801–858.  
<https://doi.org/10.1351/pac200375060801>
- [30] *MacKenzie K. J. D., Berezowski R. M.* Thermal and Mössbauer studies of iron-containing hydrous silicates. V. Berthierine // *Thermochim. Acta.* 1984. V. 74. N 1–3. P. 291–312.  
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(84\)80030-1](https://doi.org/10.1016/0040-6031(84)80030-1)
-