

Изучение закономерностей фазовых превращений, происходящих при образовании керамических пигментов на основе высокомагнезиальных пород Карелии

Попова Т.В., Инина И.С.

Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск, tpopova@krc.karelia.ru

Аннотация. Изучена возможность получения керамических пигментов на основе серпентинитов разного минерального состава и оксидов переходных элементов: CoO, NiO, Cr₂O₃, MnO₂. Показано, что на основе серпентинитов разного генезиса и оксидов CoO, NiO, MnO₂ могут быть получены керамические пигменты, основная хромофорная фаза которых имеет структуру оливина. В керамических пигментах, полученных на основе апоультрамафитовых серпентинитов, присутствуют две хромофорные фазы: оливин, содержащий введенные катионы-хромофоры, а также магнетит. В керамических пигментах, полученных на основе апокарбонатных серпентинитов, хромофорной фазой является оливин, содержащий введенные катионы-хромофоры.

Ключевые слова: серпентинит, керамический пигмент, ортосиликат кобальта, ортосиликат никеля, серпентин, оливин.

The study of phase transformations occurring upon the formation of ceramic pigments based on high-magnesian rocks of Karelia

Popova T.V., Inina I.S.

Institute of Geology KRC RAS, Petrozavodsk, tpopova@krc.karelia.ru

Abstract. The possibility of producing ceramic pigments based on serpentinites of varying mineral compositions and the transitional element oxides CoO, NiO, Cr₂O₃ and MnO₂ was studied. It was shown that ceramic pigments, whose major chromophore phase displays an olivine structure, can be synthesized on the basis of genetically different serpentinites and the oxides CoO, NiO and MnO₂. Ceramic pigments, based on apoultramafic serpentinites, contain two chromophore phases: olivine, which contains introduced cations-chromophores, and magnetite. Olivine, containing introduced cations-chromophores, is a chromophore phase in ceramic pigments based on apocarbonate serpentinites.

Key words: serpentinite, ceramic pigment, cobalt orthosilicate, nickel orthosilicate, serpentine, olivine.

Введение

С целью расширения сферы использования высокомагнезиального сырья Карелии в создании продукции в различных отраслях промышленности выполнено исследование возможности получения керамических пигментов на основе серпентинитов разного минерального состава.

Керамические пигменты - жаропрочные неорганические соединения, окрашенные в различные цвета. Окраска пигментов создается благодаря катионам переходных и редкоземельных элементов и обусловлена поглощением света либо за счет d-d-переходов электронов, либо за счет переноса заряда. Керамические пигменты используются в разных направлениях: в производстве керамической плитки, фарфоровых изделий, изразцов, архитектурно-строительной керамики, сухих строительных смесей. Для синтеза керамических пигментов в качестве хромофоров чаще всего используют соединения, содержащие Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и др. (Масленникова и др., 2009).

Производство керамических пигментов требует больших затрат, так как связано с высокотемпературным синтезом (1300-1400 °С) и с необходимостью использовать дорогое, редкое, высококачественное сырьё, большей частью химреактивы, часть которых токсичны. Использование нетрадиционных сырьевых материалов – природного минерального сырья и техногенных отходов – позволяет снизить температуру синтеза пигментов, уменьшить затраты на производство, а также более полно и комплексно использовать промышленные отходы (Седелникова и др., 2014).

Серпентиниты – метаморфические горные породы, содержащие более 75 % серпентина. На основе серпентинитов (или серпентинов) до сих пор не были получены керамические пигменты,

при том, что они являются повсеместно распространенным дешевым сырьем, которое довольно часто отправляется в отходы при добыче разных руд.

Серпентины – минералы группы слоистых силикатов общей формулой $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Основными разновидностями серпентина являются: лизардит, хризотил и антигорит. При термообработке лизардит и хризотил разлагаются в области 600-700 °С, антигорит – 700-800 °С. При этом образуется форстерит и выделяется некоторое количество аморфной фазы состава энстатита, обогашенной кремнеземом, причем эта фаза существует без кристаллизации до температуры примерно 820 °С, при которой происходит ее кристаллизация (Gualtieri et al., 2012).

Методы и материалы

Для исследований использована проба апоультрамафитовых серпентинитов Светлоозерского месторождения (СВС-4) следующего состава (мас. %): антигорит – 79, магнетит – 13, магнезит – 8, а также проба апокарбонатных серпентинитов из керна скважины Ветреного Пояса (ВП-1), состоящая из 50 мас. % брусита и 50 мас. % хризотила. (Пробы предоставлены сотрудниками ИГКарН-ЦРАН П.В.Фроловым и А.Е.Ромашкиным).

Исходные пробы и полученные продукты исследовались следующими методами:

- Оптическая и сканирующая электронная микроскопия,
- Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ (дифрактометр ARL X'TRA с излучением $\text{CuK}\alpha$ в области углов $2\Theta=2-90^\circ$),
- Рентгеноспектральный микроанализ (микроанализатор INCA Energy 350 на базе сканирующего микроскопа VEGA II LSH),
- Термография (ДСК – ДТГ) в интервале температур 20-1200 ° (синхронный термический анализатор STA 449 F1 Jupiter фирмы NETZSCH), навеска массой 10 мг.

Пигменты получались по следующей схеме: измельчение пробы до крупности -70 мкм; составление шихты (проба + оксид-хромофор CoO , MnO_2 , Cr_2O_3 , NiO); перемешивание в механической мельнице; обжиг в муфельной печи.

Экспериментальные результаты

Как показал термографический анализ, разложение хризотила с выделением структурной воды происходит в области температур 600-625 °С, антигорита – 700-740 °С, после чего следует кристаллизация энстатита около 810-820 °С. Кроме того, в области 350-430 °С разлагается брусит (проба ВП-1), в области 500-550 °С – магнезит (проба СВС-4). (Интерпретация термограмм выполнена на основе справочника (Иванова и др., 1974)).

Как показал рентгенофазовый анализ, при термообработке пробы СВС-4 в области температур 900-1100 °С без оксидов-хромофоров (холостая проба) образуются оливин, энстатит, гематит и магнетит, при 1200 °С регистрируется протоэнстатит. Фазовый состав обожженных при 1200 °С образцов с добавками разных оксидов различается в зависимости от вида и количества введенного оксида (см. табл. 1). Добавка оксида хрома не приводит к фазовым изменениям по сравнению с холостой пробой (кроме присутствия Cr_2O_3).

На рентгенограммах образцов с добавками оксидов Co , Ni , Mn , обожженных при температуре 1200 °С, отсутствуют пики этих оксидов, а также уменьшается интенсивность пиков протоэнстатита ($d = 3.17\text{\AA}$ ($2\Theta=28.1^\circ$) и 2.88\AA ($2\Theta=31^\circ$)) по сравнению с холостой пробой, причем при увеличении количества оксида свыше 20% протоэнстатит исчезает полностью в случае CoO и NiO , в случае MnO_2 - остается в небольшом количестве (рентгенограммы с CoO представлены на рис.1). Одновременно с этим наблюдается изменение интенсивности пиков оливина: пик при $d = 2.77\text{\AA}$ ($2\Theta=32.3^\circ$) по интенсивности становится сравним с пиками при $d=2.52$ ($2\Theta=35.8^\circ$) и 2.46\AA ($2\Theta=36.5^\circ$). Как следует из литературы (Чичагов и др., 1982), интенсивность пика при $d=2.77\text{\AA}$ у магнезиально-железистого оливина увеличивается по мере увеличения содержания железа, изоморфно замещающего магний. Данный факт объясняется тем, что линия с $d = 2.77\text{\AA}$ является отражением от плоскости кристалла оливина (130), на которой расположены катионы Mg , а также катионы, изоморфно замещающие его. Таким образом, усиление этого пика в образцах с добавкой CoO , NiO , MnO_2 с од

Таблица 1. Фазовый состав термообработанных образцов (T = 1200 °C).
 Table 1. Phase composition of calcined samples (T = 1200 °C).

Образец	Фазовый состав
СВС-4 холостая	Оливин, протоэнстатит, гематит, магнетит
СВС-4+5 % Cr ₂ O ₃	Оливин, протоэнстатит, гематит, магнетит, Cr ₂ O ₃
СВС-4+5 % CoO	Оливин, протоэнстатит, гематит, магнетит
СВС-4+20 % CoO	Оливин, магнетит
СВС-4+30 % CoO	Оливин, магнетит
СВС-4+5 % MnO ₂	Оливин, протоэнстатит, гематит, магнетит
СВС-4+20 % MnO ₂	Оливин, немного протоэнстатита, магнетит
СВС-4+5 % NiO	Оливин, протоэнстатит, гематит, магнетит
ВП-1 холостая	Оливин, периклаз, магнетит
ВП-1 +20 % NiO	Оливин, оксид Mg-Ni, магнетит
ВП-1+20 % CoO	Оливин, оксид Mg-Co, магнетит

новременным исчезновением пиков протоэнстатита можно объяснить реакцией оксидов и аморфного энстатита с образованием оливина, часть позиций магния в котором занимают катионы Co, Ni, Mn, соответственно (см. реакции (1) – разложение серпентина, (2) – образование оливина). Железо в оливине, по нашему мнению, также присутствует, т.к. оно входило в состав исходного серпентина и, хотя при разложении серпентина часть железа выделилась в виде магнетита, но часть, видимо, осталась в структуре новообразованного оливина, что подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии. При использовании MnO₂ имеет место также заметный сдвиг дифракционных пиков новообразованного оливина в сторону увеличения межплоскостных расстояний d, что можно объяснить большим эффективным радиусом катиона марганца по сравнению с катионами магния, кобальта и никеля (Mg²⁺ - 0.74Å; Co²⁺ - 0.74Å; Mn²⁺ - 0.91Å; Ni²⁺ - 0.69Å).

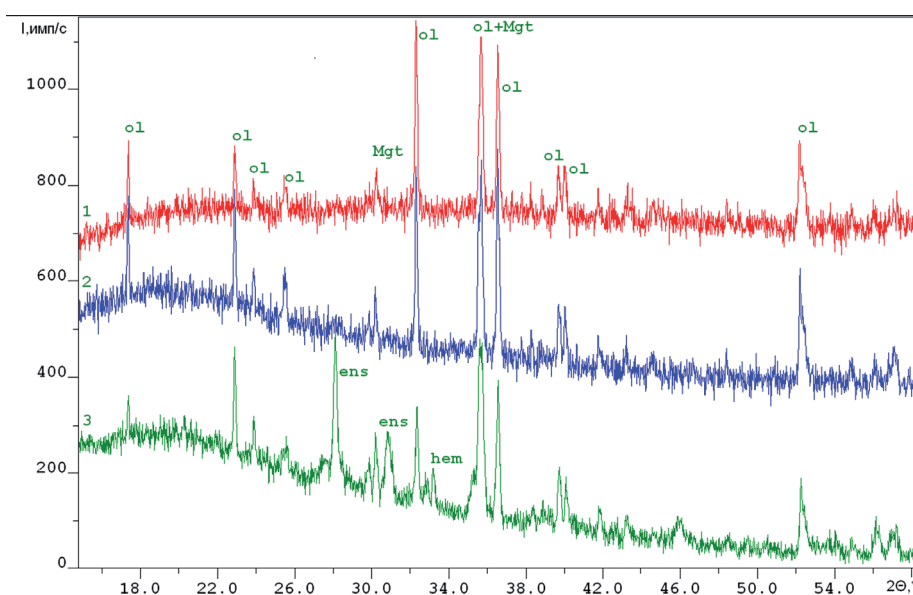
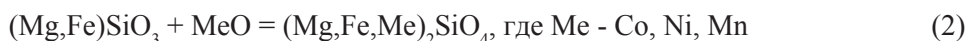


Рис. 1. Рентгенограммы обожженных при 1200 °C образцов пробы СВС-4. 1 – с добавкой 30 % CoO, 2 – с добавкой 20 % CoO, 3 – холостая проба (без добавок).

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of samples calcined at 1200 °C. 1 – 30 % CoO added, 2 – 20 % CoO added, 3 – without additional oxide.

Анализ параметров элементарной ячейки новообразованного оливина (см. табл. 2) показывает, что из серпентина с добавкой оксидов Co, Mn образуется оливин с большими значениями параметров элементарной ячейки, чем в холостой пробе, с добавкой оксида Ni – с меньшими. Наиболее сильно увеличивается параметр *b*, что также является свидетельством образования единой оливинной фазы из продуктов разложения серпентина и оксидов Co, Mn, в которой часть позиций магния занимают катионы Co, Mn соответственно, что и приводит к увеличению параметров элементарной ячейки оливина. Величины изменений параметров при введении разных катионов согласуются с таковыми, приведенными в справочнике (Чичагов и др., 1982) для соединений ряда твердых растворов форстерит – ортосиликат кобальта, форстерит – ортосиликат никеля, форстерит – фаялит.

Полученный в результате выполненных экспериментов оливин имеет темный цвет вследствие того, что его зерна пронизаны большим количеством включений гематита (образовавшегося из исходного магнетита при нагревании) и магнетита, который образовался за счет железа, высвободившегося при разложении серпентина. Таким образом, полученный продукт можно использовать в качестве керамического пигмента коричневого цвета – при добавлении NiO, темно-коричневого цвета – MnO₂, черного – CoO. Для того, чтобы получить керамические пигменты более разнообразной цветовой гаммы, необходимо выполнить обогатительные операции для удаления магнетита, как предварительно, так и после обжига. Выделенный магнетит при этом также может быть использован как коричневый керамический пигмент.

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки оливина.

Table 2. Olivine Unit Cell Parameters.

Образец	$a \pm \Delta a, \text{ \AA}$	$b \pm \Delta b, \text{ \AA}$	$c \pm \Delta c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$
СВС-4	4.741 ± 0.002	10.180 ± 0.003	5.969 ± 0.003	288.13
СВС-4 MnO ₂ 5 %	4.743 ± 0.003	10.211 ± 0.006	5.981 ± 0.003	289.66
СВС4 NiO 5 %	4.738 ± 0.004	10.178 ± 0.003	5.968 ± 0.002	287.84
СВС-4 CoO 5 %	4.753 ± 0.001	10.200 ± 0.002	5.978 ± 0.001	289.83
СВС-4 CoO 30 %	4.763 ± 0.001	10.229 ± 0.001	5.985 ± 0.001	291.6
ВП-1	4.752 ± 0.001	10.200 ± 0.002	5.983 ± 0.001	289.98
ВП-1 CoO 20 %	4.753 ± 0.001	10.203 ± 0.002	5.974 ± 0.001	289.69
ВП-1 CoO 13 %	4.754 ± 0.001	10.208 ± 0.002	5.976 ± 0.001	289.69

В составе пробы апокарбонатного серпентинита ВП-1 почти отсутствует железо: магнетита нет, а в хризотиле его содержится менее 1 %. По результатам рентгенофазового анализа, при термообработке пробы ВП-1 без оксидов-хромофоров при температурах 1100-1200 °С образуются оливин (форстерит), периклаз, немного магнетита (табл.1).

На рентгенограммах образцов с добавками оксидов CoO и NiO, обожженных при температурах 1100-1200 °С, пик при $d = 2.77 \text{ \AA}$ ($2\theta=32.3^\circ$) сравним (с NiO) и даже больше (с CoO) по интенсивности с пиками при $d = 2.52 \text{ \AA}$ ($2\theta=33.8^\circ$) и 2.46 \AA ($2\theta=36.5^\circ$), хотя в данной пробе этот эффект выражен не так сильно, как в СВС-4 (см. рис. 2). Объяснение наблюдаемых результатов аналогично пробе СВС-4: происходит образование магнезиально-кобальтового и магнезиально-никелевого оливина, соответственно. Часть введенного оксида кобальта образует смешанный оксид магния-кобальта, что подтверждается изменениями на рентгенограмме: интенсивность пика периклаза при $d=2.44 \text{ \AA}$ ($2\theta=37^\circ$) существенно меньше по сравнению с пиком при $d=2.11 \text{ \AA}$ ($2\theta=42.9^\circ$), а у смешанного магнезиально-кобальтового оксида интенсивности данных пиков сопоставимы, что наблюдается и в нашем случае. Образование смешанного оксида магния-никеля также имеет место (интенсивность пика при $d=2.44 \text{ \AA}$ также возрастает, но в меньшей степени, чем с CoO). Кроме того, на рентгенограмме пробы с CoO пики смешанного оксида сдвинуты в сторону больших межплоскостных расстояний по сравнению с периклазом (в пробе с оксидом никеля подобного не наблюдалось) (см. рис. 2). Исследования, выполненные методом сканирующей электронной микроскопии, также подтверждают образование смешанных оксидов. Таким образом, в данных образцах, возможно,

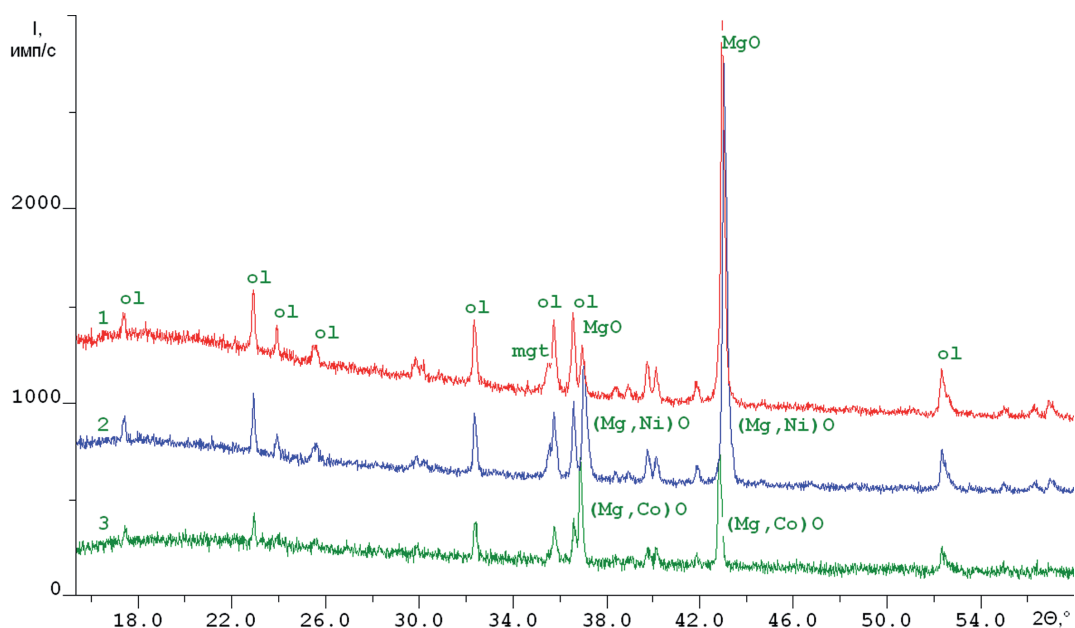


Рис. 2. Рентгенограммы обожженных при 1200°С образцов пробы ВП-1.
1 – холостая проба (без добавок), 2 – с добавкой 20% NiO, 3 – с добавкой 20% CoO).

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of samples ВП-1 calcined at 1200°С.
1 – without additional oxide, 2 – 20 % NiO added, 3 – 20 % CoO added.

присутствуют по две хромофорные фазы – магнезиально-кобальтовый оливин и смешанный оксид кобальта-магния, либо магнезиально-никелевый оливин и смешанный оксид никеля-магния.

Анализ параметров элементарной ячейки новообразованных оливинов (см. табл. 2) в данном случае не выявил заметных различий между оливином холостой пробы и проб с оксидами хромофорами. Возможно, это связано с тем, что в холостой пробе фазовый переход аморфного энстатита в оливин происходит вследствие его реакции с оксидом магния, образовавшемся из разложившегося брусита, а в пробах с добавками оксидов Co и Ni – одновременно и с оксидом магния, и с оксидами-добавками. Концентрации CoO и NiO в новообразованном оливине, определенные методом рентгеноспектрального микроанализа, в данной серии экспериментов не превышают 10 % для CoO, 5 % – NiO, в то время как в серии экспериментов на основе пробы СВС-4 – достигают 10 % – для NiO, 20 % – CoO. Цвет магнезиально-кобальтового оливина – розовый, магнезиально-никелевого – светло-светло-зеленый, что объясняется нахождением катионов Co и Ni в октаэдрической координации.

Таким образом, на основе как апоультрамафитового, так и апокарбонатного серпентинита получены оливины, содержащие в своей структуре катионы-хромофоры Ni, Co, Mn. Поскольку оливин – жаростойкий минерал, то можно предполагать, что полученные материалы могут быть использованы в качестве керамических пигментов.

Выводы

1. На основе серпентинитов разного минерального состава могут быть получены керамические пигменты, основная хромофорная фаза которых имеет структуру оливина.
2. В керамических пигментах, полученных на основе апоультрамафитовых серпентинитов, окраска образуется за счет комбинации хромофорных фаз: оливина, содержащего введенные катионы-хромофоры, гематита, а также магнетита.
3. В керамических пигментах, полученных на основе апокарбонатных серпентинитов, основной хромофорной фазой является оливин, содержащий введенные катионы-хромофоры, также возможно образование дополнительных хромофорных фаз, образующихся за счет разлагающихся карбонатных минералов или брусита.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП КарНЦ РАН.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИГ КарНЦ РАН № 0000-018-118020290175-2.

Литература

1. Иванова В. П. и др. Термический анализ минералов и горных пород. Л.:Недра, 1974. 399 с.
2. Масленникова Т.Н., Пиц И.В. Керамические пигменты. 2-е изд. М. Изд-во: ООО РИФ «Стройматериалы». 2009. 224 с.
3. Седельникова М.Б., Погребенков В.М. Керамические пигменты на основе природного и техногенного минерального сырья. Томск. Изд-во: ТПУ. 2014. 261 с.
4. Чичагов А.В., Сипавина Л.В. Рентгенометрические параметры твердых растворов. М. Изд-во: Наука. 1982. 172с.
5. Gualtieri A.F., Giacobbe C., Viti C. The dehydroxylation of serpentine group minerals // *American Mineralogist*. 2012. N. 97(4). P. 666–680. DOI:10.2138/am.2012.3952.