

ПРИРОДА

№ 4, 2005 г.

Калинкин А.М., Калинкина Е.В.

«Магма» в ступке

© “Природа”

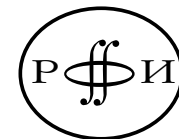
Использование и распространение этого материала
в коммерческих целях
возможно лишь с разрешения редакции



Сетевая образовательная библиотека “VIVOS VOCO!”
(грант РФФИ 03-07-90415)

vivovoco.nns.ru
vivovoco.rsl.ru

«Магма» в ступке

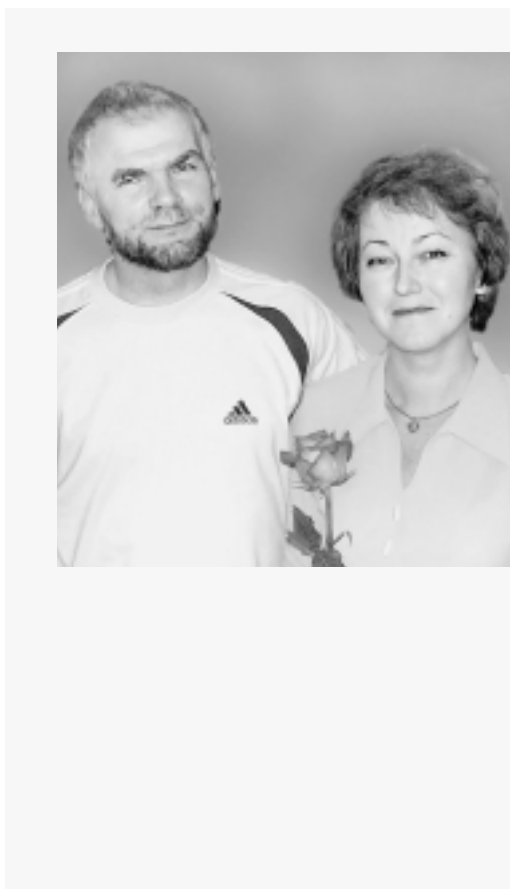


А.М.Калинкин, Е.В.Калинкина

Загадочная полоса

Можно ли обыкновенную агатовую ступку с пестиком, пусть даже снабженную электромеханическим приводом, рассматривать как серьезный научный инструмент, позволяющий получить новые неожиданные результаты? Ответ на этот вопрос не столь очевиден. Особенно сегодня, когда научное приборостроение достигло небывалых успехов, а вокруг столько разговоров о новых нанотехнологиях и наноматериалах. Наша история началась с измельчения минералов в этой самой агатовой ступке — рутинной процедуры подготовки образцов для дальнейших исследований. Мы работали с природными и синтетическими силикатами: диопсидом $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, окерманитом $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$, энстатитом $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Чтобы получить фракции частиц меньше 70 мкм, приходилось по нескольку часов истирать образцы в механической ступке. Потом, вполне естественно, нужно было проверить, то ли удалось получить, что планировалось.

Один из методов контроля чистоты веществ — инфракрасная (ИК) спектроскопия. Совершенно неожиданно ИК спектры поглощения всех измельченных

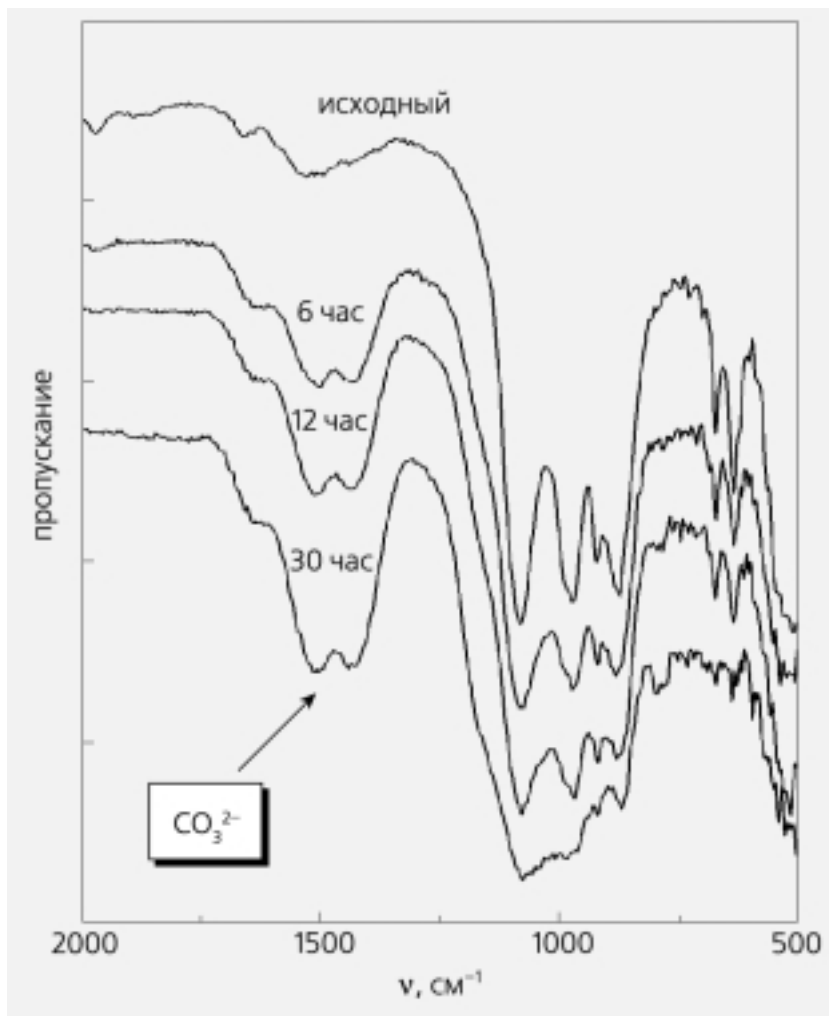


Александр Михайлович Калинкин, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им.И.В.Тананаева Кольского НЦ РАН. Научные интересы — механохимия, физическая химия поверхности, термодинамика фазовых равновесий.

Елена Владимировна Калинкина, кандидат технических наук, научный сотрудник того же института. Научные интересы связаны с физической химией поверхностных явлений, адсорбцией, механохимией.

и отсеянных силикатов дали довольно интенсивную раздвоенную полосу в области $1430\text{--}1515\text{ см}^{-1}$. Нас это насторожило, потому что образцы готовились для последующих экспериментов. В качестве исходных они должны были удовлетворять определенным требованиям по чистоте. Полоса же явно не соответствовала данному классу минералов, ее интенсивность монотонно росла с увеличением времени истирания.

Положение полосы указывало на присутствие в минералах карбонатной группы CO_3^{2-} . Мы подтвердили это качественной реакцией на карбонат, хорошо известной из школьного курса химии: добавив каплю соляной кислоты к порошку истертого силиката, увидели, как интенсивно выделяются пузырьки газообразного CO_2 . Откуда же взялся ион CO_3^{2-} , ведь загрязнение образцов карбонатными минералами полностью исключалось? Выходит, карбонат образовался за счет поглощения CO_2 из воздуха?



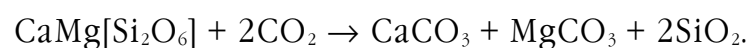
ИК спектры исходного диопсида и образцов, измельченных в течение разного времени. Уже через шесть часов истирания образца в его ИК спектре появляется карбонатная полоса, которая монотонно растет с увеличением длительности измельчения.

Вообще говоря, сорбция газов твердыми веществами, в том числе минералами, при механических воздействиях хорошо известна. В частности, подробно исследовано механохимическое взаимодействие металлов с кислородом, оксидом углерода, поверхностные реакции кварца с различными газами. Известно также, что дробление гранитов, нефелиновых сиенитов, базальтов сопровождается поверхностной сорбцией CO_2 , H_2O и других газов [1, 2]. Но во всех случаях их поглощение ничтожно мало — доли процента по массе. У нас же количество карбоната в образцах продолжительно измельченных силикатов было неправдоподобно высоким. Удивляла и избирательность поглощения углекислого газа из воздуха, где его среднее объемное содержание составляет 0.03%. В дальнейших опытах мы подвергали диопсид механической обработке в атмосфере чистого CO_2 и установили, что содержание диоксида углерода в образцах может достигать 25% от общей массы измельченного минерала. Это означает практически полный переход силиката в карбонат (кислотный оксид CO_2 реагирует только с основными оксидами CaO и MgO , которые входят в состав диопсида. В пределе, т.е. при 100%-ой кар-

бонизации, 1 моль диопсида теоретически поглощает 2 моля CO_2 , что соответствует 28.9 мас.% CO_2 в карбонизированном силикате). Надо иметь в виду, что многие горные породы сложены исследованными нами силикатными минералами; в обычной «спокойной» обстановке они весьма инертны. В том числе в отношении углекислоты.

Неожиданности одна за другой

Что же происходило с нашими силикатами при их истирании? Если бы они превращались в карбонаты, на рентгенограммах проявились бы пики кальцита CaCO_3 , магнезита MgCO_3 или других кристаллических карбонатов кальция и магния. В частности, для диопсида поглощение углекислого газа при измельчении соответствовало бы реакции:



Но здесь опять неожиданность. При длительном истирании из-за перехода образцов в аморфное состояние, судя по данным рентгенофазового анализа, вполне закономерно уменьшались интенсивности пиков исходных силикатных минералов. И при этом — ни малейших рефлексов новых соединений. В пределе образцы становились полностью аморфными. Напрашивалась мысль об образовании аморфного карбоната кальция, синтез и свойства которого описаны в литературе. Однако это соединение, будучи нестабильным, довольно быстро переходит в кристаллическое состояние, причем нагревание значительно ускоряет кристаллизацию. Когда температура повышается до 3500°C , аморфный CaCO_3 полностью кристаллизуется [3]. В нашем же случае при хранении механически обработанных аморфных силикатов с высоким содержанием карбоната кристаллические фазы не образуются в течение по крайней мере двух-трех лет. Нагревание образцов также не вызывает кристаллизацию карбонатов, так как CO_2 исчезает из механохимически карбонизированных силикатов в интервале $600\text{--}800^\circ\text{C}$, после чего наступает термическая релаксация, т.е. кристаллизация структуры исходного силиката.

И еще одно требовало объяснения — расщепленная полоса карбонатного пика в ИК спектрах измельченных силикатов. Косвенно и она указывала, что в наших механохимически карбонизированных образцах отсутствуют такие распространенные карбонатные минералы, как кальцит CaCO_3 , магнезит MgCO_3 , доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$: ведь в их ИК спектрах карбонатный пик не расщеплен. Это означает, что в упомянутых минералах присутствуют группы CO_3^{2-} , в которых все связи C-O эквивалентны. Если представить карбонатные группы в виде симметричного трилистника, то в центре окажется углерод, а на концах одинаковых листьев — атомы кислорода. Нарушение

симметрии, т.е. изменение углов и длин связей, отражается в ИК спектре — появляется расщепленный карбонатный пик. Чем больше геометрическое искажение, тем больше расщепление. А из этого следует: силикаты при измельчении поглощают диоксид углерода в виде искаженных карбонатных групп. Нарушение симметрии карбонатных ионов подтвердилось также в спектрах ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах изотопа углерода ^{13}C , который присутствовал в наших образцах в естественном содержании. Спектры ЯМР — чуткий индикатор локального окружения атомов.

Надо отметить, что искаженная карбонатная группа присутствует и в нечасто встречающейся форме кристаллического CaCO_3 — ватерите. В его ИК спектре карбонатная полоса раздвоена. Нарушение симметрии иона CO_3^{2-} в ватерите связано с особенностями его кристаллической решетки. Но если бы эта форма CaCO_3 образовалась, она неизбежно обнаружила бы себя пиками кристаллической структуры в рентгенограммах насыщенных карбонатом продолжительно измельченных силикатов. А мы уже знали, что в результате их длительного истирания рентгенограммы полностью «обезличены». К тому же положение максимумов двойной карбонатной полосы в ИК спектрах наших образцов и ватерита не совпадают.

Мы провели множество опытов, чтобы понять, не связано ли с увеличением поверхности измельчаемых материалов количество поглощенного ими CO_2 . Зависимость не обнаруживалась, все указывало на то, что молекулы «растворенного» углекислого газа никоим образом не смогли бы разместиться только на поверхности диспергированных частиц. Для этого им пришлось бы сформировать слой толщиной 200 (!) и более молекул CO_2 .

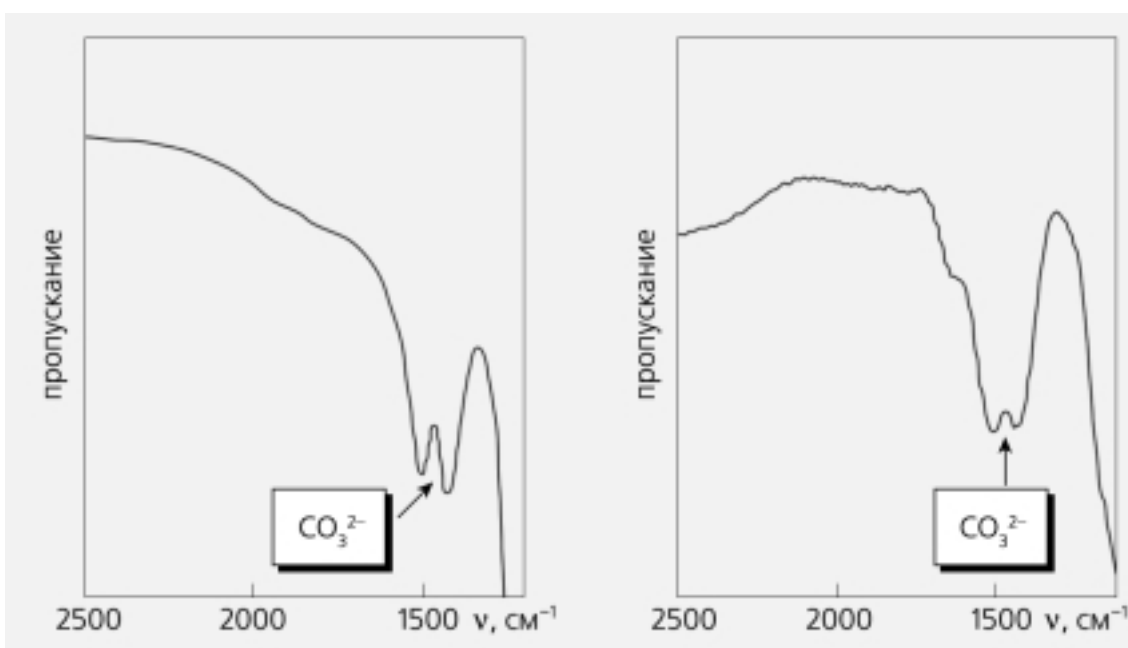
Таким образом, полученные результаты не вписывались ни в один из известных сценариев механохимического синтеза карбоната как самостоятельной фазы. Исключалась и хемосорбция диоксида углерода на поверхности измельчаемо-

го силиката. Так мы пришли к мысли, что молекулы CO_2 при механических воздействиях каким-то образом в очень больших количествах проникают в глубь частиц, одновременно превращаясь в карбонатные ионы, но не образуя индивидуальных соединений.

Помощь извне

А далее получилось так, что мы обнаружили статью геохимического профиля [4]. Она касалась изучения растворимости CO_2 в природных и синтетических силикатных расплавах, содержащих кальций и магний и близких по составу к нашим минералам. Интерес к механизму растворимости углекислого газа в силикатных расплавах обосновывался важной ролью, которую играет CO_2 в образовании магматических горных пород. Авторы статьи американцы Дж. Файн (G.Fine) и Э. Столпер (E.Stolper) использовали ИК спектроскопию для изучения форм, в которых растворенный диоксид углерода находится в стеклах. Получали их закалкой, т.е. быстрым охлаждением искусственных и естественных магматических силикатных расплавов. Растворение в них CO_2 происходило в чрезвычайно жестких, почти как в земной магме, условиях: при температуре 1400–1600°C и давлении 15–25 тыс. атмосфер. Наше внимание привлек ИК спектр содержащего карбонат силикатного стекла. Так вот, его ИК спектр очень напоминал спектр нашего диопсида, измельченного в механической агатовой ступке и поглотившего углекислый газ из воздуха лаборатории! Положение, форма и степень расщепления карбонатного пика в этих образцах, полученных столь разными способами (продолжительным измельчением минерала с образованием аморфизированной фазы и плавлением его с образованием стекла), были очень похожи. А значит, должны быть сходны степень разупорядоченности вещества, форма частиц, углы связей.

ИК спектры силикатного стекла с растворенным углекислым газом (слева) и измельченного природного диопсида. Сходство между спектрами материалов, полученных столь разными способами, очевидно.



Стекло — материал, как известно, аморфный. Его получают при охлаждении **равновесного** силикатного расплава, структура которого сохраняется и в «замороженном» виде, т.е. стекле. Силикат же, механически переведенный в аморфное состояние, образуется в крайне **неравновесном** процессе — при разламывании и измельчении кристаллического материала. И вот в этих-то двух разных состояниях вещества одного и того же состава растворяется углекислый газ, в одном случае движимый экстремальными температурой и давлением, а в другом — за счет механохимического процесса. Карбонатные ионы, в которые превращается углекислый газ, «чувствуют себя» в обоих случаях практически одинаково, что проявляется в идентичности карбонатных полос в ИК спектрах.

И еще одно, что заслуживает внимания. Степень искажения карбонатного иона, растворенного в силикатном расплаве, чувствительна к локальному окружению. Это означает, что величина расщепления карбонатного дублета в ИК спектрах силикатных стекол может сильно зависеть от их состава. Например, она одинакова у разных силикатных расплавов, богатых кальцием и магнием, но отличается от величины расщепления для расплавов, обогащенных натрием и алюминием.

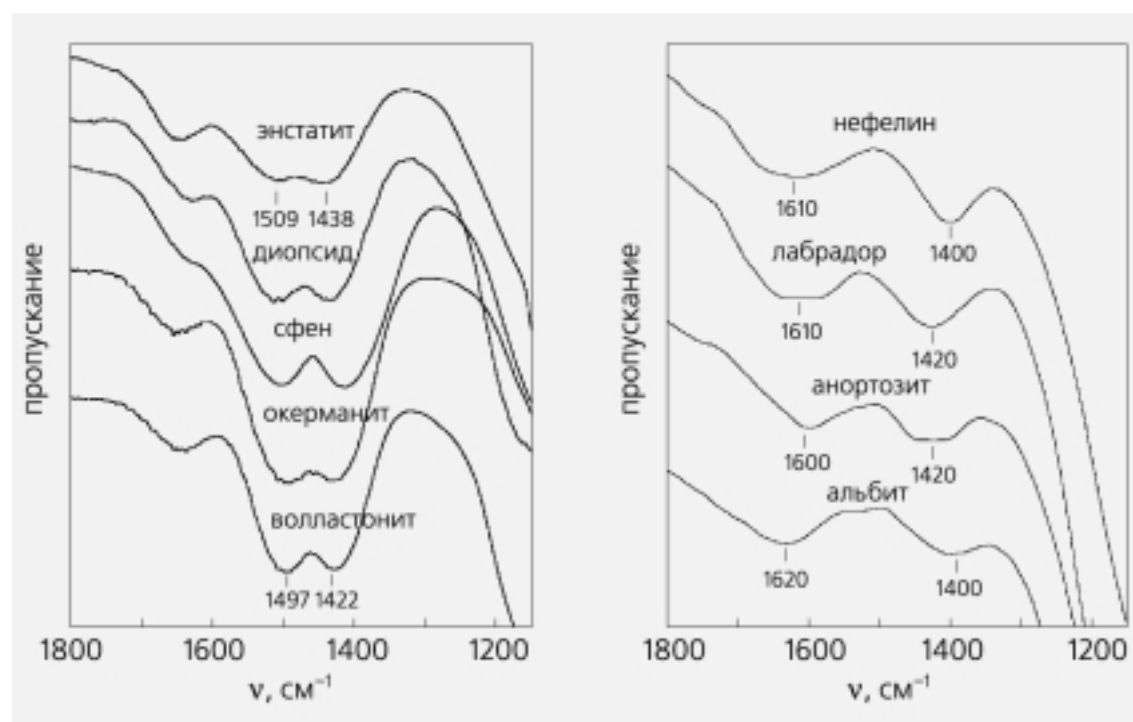
А теперь посмотрим, нет ли подобия в степени искажения карбонатного иона измельченных кристаллических силикатов — тех, что содержат кальций и магний, и тех, которые обогащены натрием и алюминием. Оказывается, карбонатный дублет в ИК спектрах таких минералов меняется так же, как при вариациях химического состава расплава: двойная полоса расширяется и величина расщепления увеличивается.

Итак, данные ИК спектроскопии наводили на мысль о сходстве процессов, происходящих в ступке при истирании минералов, и геохимиче-

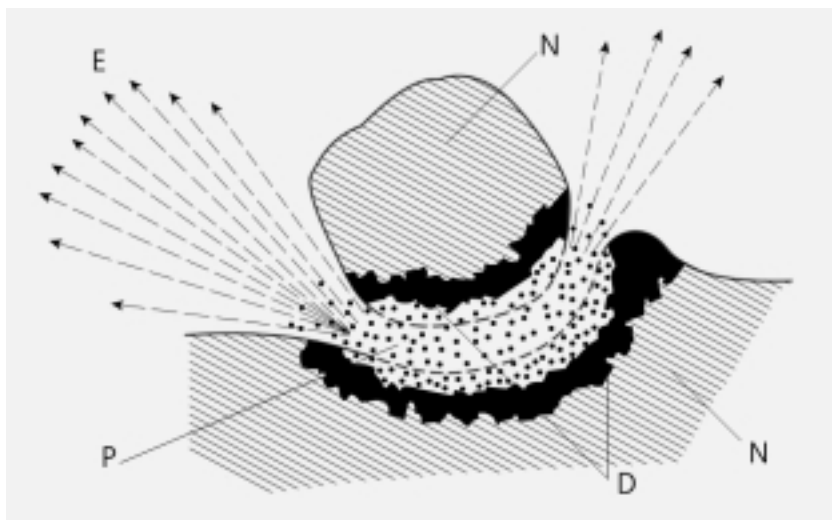
ских — магматических. Хорошо было бы понять механизм обнаруженного эффекта. Очень не хотелось оказаться в роли одного из слепых мудрецов, исследовавших слона в старинной притче. Как известно, потрогавший хобот сказал, что это — большая змея. Ощупавший ногу слона сделал вывод, что перед ним дерево и т.д.

Не удар, а сдвиг

Надо отметить, что в механохимии, относительно новой самостоятельной химической области, до сих пор нет строгой единой теории. Теории, объясняющей и обобщающей сложные и многообразные физико-химические явления и процессы, вызываемые действием механических сил на вещество. Можно привести такой пример. Высекание искр при ударе друг о друга двух кусков кварца известно человеку с доисторических времен. Древние люди научились использовать его для добывания огня. Обыкновенный механический удар. Казалось бы, примитивное действие. На самом же деле оно вызывает сложную комбинацию деформационно-структурных, термических, электромагнитных, оптических и химических процессов. Они включают возникновение и миграцию дефектов структуры твердого вещества, его аморфизацию и быстрый локальный разогрев в месте удара. Одновременно рвутся химические связи при образовании свежей поверхности и появляются на ней короткоживущие активные центры. Добавим для полноты картины эмиссию электронов, фотонов, ионов и возникновение электростатического заряда. Такое простое по исполнению и одновременно «внутренне богатое» действие, как удар кремня о камень, когда-то озарило сознание древнего человека и сыграло свою роль в искусственном получении огня.



ИК спектры измельченных силикатов, содержащих кальций и магний (слева), и алюмосиликатов, обогащенных натрием. Видно, что полосы карбонатного иона для пяти минералов первой группы довольно узки (область частот 1422–1509), а в группе алюмосиликатов эта двойная полоса значительно расширяется (1400–1620).



Несколько состояний вещества, возникающих при ударе (например, при измельчении в шаровой мельнице), согласно модели магма—плазма. Области состояний: экзоэмиссии (E), нормальной структуры (N), «плазмы» (P), нарушенной структуры (D). Направление удара показано стрелкой.

При отсутствии теории в механохимии используются аналогии и модели, заимствованные из других областей науки. И понятие «магма» здесь не исключение. По представлениям немецкого физико-химика П.А.Тиссена (P.A.Thießen), удар зерен друг о друга при измельчении приводит к концентрации энергии в микроскопической поверхностной зоне [5]. В результате на очень короткие промежутки времени образуется тонкий слой расплава и даже вещество в высоко энергетическом состоянии, аналогичное плазме или магме. Такое состояние было названо трибоплазмой (от греч. τριβος — трение). В описываемом нами явлении в этот момент может происходить связывание диоксида углерода, а после быстрого охлаждения — образовываться стекло, содержащее CO_2 . Два обстоятельства помешали нам безоговорочно принять эту модель в качестве рабочей гипотезы. Во-первых, при истирании в ступке, в отличие, скажем, от шаровой мельницы, в качестве механического воздействия преобладает не удар, а сдвиг. Во-вторых, экспериментально установлено, что растворимость диоксида углерода в силикатных расплавах при высоких температурах, но относительно низких давлениях газа (менее 1000 атмосфер) очень мала — менее 0.1% по массе.

А ведь при измельчении на воздухе парциальное давление углекислого газа составляет всего 0.0003 (!) атмосферы. И при этом силикат селективно извлекает его из окружающей среды и поглощает в количествах, составляющих до 1/3 собственной массы. Вот иллюстрация поглощающей способности, скажем, диоксида. По расчетам, диоксидная плитка толщиной всего в 1 см, лежащая в основании атмосферного столба, способна аккумулировать весь находящийся в нем углекислый газ.

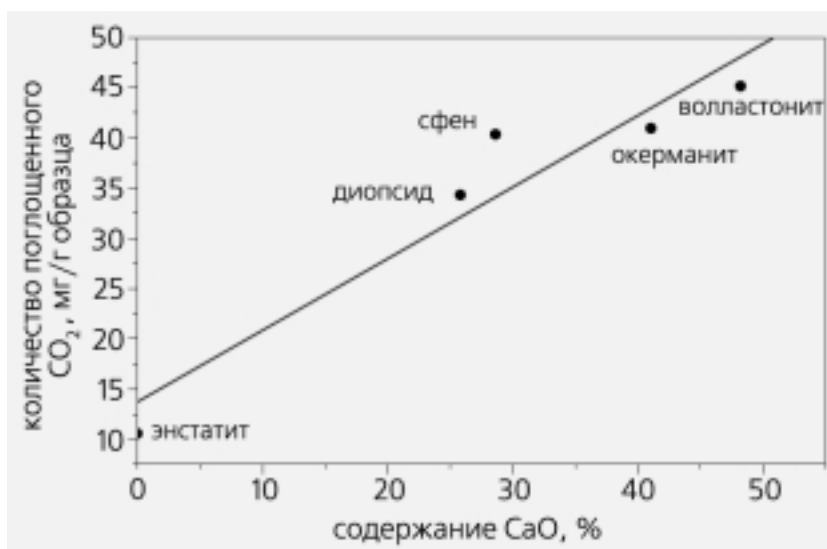
«ВИНОВНИКИ» И СОЮЗНИКИ

Если образованием только расплавленного слоя нельзя объяснить глубокую карбонизацию силикатов, то должен действовать другой фактор, приоткрывающий «дверцу» для молекул CO_2 , чтобы они проникли внутрь силикатной матрицы при измельчении. Таким фактором, по-видимому, служит образование и миграция структурных дефектов под действием механических сил. На его важность в механосорбции газов указывают, например, Г.Хайнике (G.Heinicke) и Г.С.Ходаков [6, 7]. По их данным, молекулы газа сначала адсорбируются на активных центрах свежесформированной поверхности, а затем диффундируют в объем частиц по возникающим в ходе измельчения дефектам кристаллической структуры. Образование дефектов сопровождается распространением микротрещин и, вероятно, появлением кислородных ионов вследствие разрыва связей. Именно кислородные ионы и являют собой ту недостающую часть, которая необходима для превращения нейтральной молекулы CO_2 в заряженную карбонатную группу CO_3^{2-} . Заметим, углекислота может проникать в минеральные зерна не только вдоль микротрещин, но и непосредственно в объем твердого тела.

Таким образом, чтобы молекулы газа попали внутрь силикатной «крепости», необходима своеобразная «артподготовка». Ее результат — нарушение целостности решетки кристалла, накопление в ней дефектов-брешей. Но одной лишь «артподготовки» явно недостаточно. Внутри обязательно должны быть «союзники». Они особенно важны для обнаруженного нами массивированного насыщения силикатов углекислым газом, в отличие от известного поглощения газов поверхностью частиц. Для CO_2 «союзниками» служат, прежде всего, катионы кальция, с которыми, как мы полагаем, ассоциируются новообразованные карбонатные группы. Об этом свидетельствуют результаты исследования растворимости углекислого газа в расплавах: она увеличивается с ростом содержания в них кальция [8]. В наших экспериментах степень карбонизации минерала при его измельчении также зависела от содержания оксида кальция CaO в образце.

Именно отсутствие «союзников» не позволяет углекислому газу внедриться в чистый диоксид кремния SiO_2 даже при очень интенсивном измельчении. По этой же причине при истирании силикатов кальция и магния атмосферные азот и кислород не имеют шансов конкурировать с углекислым газом за право закрепиться в силикатной матрице, несмотря на то, что содержание CO_2 в воздухе на три порядка меньше, чем азота и кислорода.

Такова, вкратце, суть эффекта, который мы выявили и постарались всесторонне исследовать. Конечно, можно было бы рассказать и о других



Поглощение CO₂ разными минералами при их истирании на воздухе (в течение 36 ч) в зависимости от содержания в каждом образце оксида кальция CaO.

его интересных аспектах. Например, о роли воды, практически всегда присутствующей в атмосфере. Заслуживает внимания и неожиданная трансформация механохимически карбонизированной силикатной матрицы при взаимодействии с раствором кислоты. Углекислый газ при этом, естественно, возвращается в атмосферу. Кальций и магний также покидают силикатную матрицу, переходя в раствор. А вот силикатная матрица твердого остатка реполимеризуется в структуру кремнезема.

Литература

1. Икорский С.В., Евецкая Е.А. // Геохимия. 1975. №11. С.1712—1719.
2. Barker C., Torkelson B.E. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1975. V.39. №2. P.212—218.
3. Koga N., Nakagoe Y., Tanaka H. // Thermochim. Acta. 1998. V.318. №1—2. P.239—244.
4. Fine G., Stolper E. // Earth and Planetary Sci. Lett. 1985/86. V.76. P.263—278.
5. Thießen P.A., Meyer K., Heinicke G. Grundlagen der Tribochemie. Berlin, 1966. №1.
6. Heinicke G. Tribochemistry. Berlin, 1984.
7. Ходаков Г.С. // Колл. журнал. 1994. Т.56. №1. С.113—128.
8. Blank J.G., Brooker R.A. Experimental Studies of Carbon Dioxide in Silicate Melts: Solubility, Speciation, and Stable Carbon Isotope Behavior // Volatiles in Magmas. V.30. Washington, 1994. P.157—186.

* * *

«А кому все это надо?» — напрашивается вопрос. Тем более, что в кругах механохимиков бытует мнение: «эффектов открыли миллион, а востребованные можно пересчитать по пальцам одной руки». Но мы надеемся найти рациональное зерно среди описанных фактов. Взаимодействие силикатов и углекислого газа, безусловно, представляет самостоятельный интерес ввиду их широкого распространения в природе и использования в технологии, в том числе в строительной. Вместе с тем, вероятно, такое взаимодействие — лишь частный случай гораздо более широкого круга реакций. Можно ожидать, что аналогичные процессы протекают при тонком измельчении соединений других классов. И не обязательно в среде CO₂. Газообразным реагентом механохимической реакции могут быть оксиды серы, азота, другие летучие соединения и индивидуальные вещества. Одним из следствий развития этого направления могут стать, в частности, новые методы разделения газов, селективного извлечения компонентов из твердых веществ, разложения минерального сырья. А возможно, у читателя есть свой оригинальный взгляд на обнаруженный эффект и его применение. Для нас это было бы лучшей оценкой. ■

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Проект 03-03-32077.