

УДК 550.4.02

doi: 10.55959/MSU0579-9406-4-2024-63-3-59-64

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ТАЛЬКА В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Ольга Николаевна Карасева¹✉, Леонид Зиновьевич Лакштанов²,
Дмитрий Александрович Ханин³, Александра Сергеевна Проскурякова⁴,
Елена Вадимовна Ханина⁵

¹ Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского, Черноголовка, Россия; olga@iem.ac.ru ✉

² Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского, Черноголовка, Россия; leonid@iem.ac.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2878-0884>

³ Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского, Черноголовка, Россия; Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; mamontenok49@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0463-0731>

⁴ Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского, Черноголовка, Россия; 456makoto@mail.ru

⁵ Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского, Черноголовка, Россия; elenka.khanina@yandex.ru

Аннотация. Природные силикаты являются потенциальными источниками двухвалентных катионов, которые необходимы для минерализации CO_2 в виде карбонатов. Изучение кинетики растворения природного талька проведено в проточных ячейках при 25 °С в растворах соляной, лимонной и щавелевой кислот при pH 3. Увеличение скорости растворения талька в присутствии органических лигандов цитрата и оксалата примерно в 3–4 раза характерно только для начальной стадии растворения минерала. Стационарные скорости растворения талька устанавливались примерно через 30–40 часов после начала эксперимента и составили приблизительно $3\text{E}-10^{-16}$ моль/см²с.

Ключевые слова: карбонизация, тальк, растворение, скорость растворения, органические лиганды, цитраты, оксалаты

Для цитирования: Карасева О.Н., Лакштанов Л.З., Ханин Д.А., Проскурякова А.С., Ханина Е.В. Кинетика растворения талька в присутствии органических комплексобразователей // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2024. № 3. С. 59–64.

KINETICS OF TALC DISSOLUTION IN THE PRESENCE OF ORGANIC COMPLEXING AGENTS

Olga N. Karaseva¹✉, Leonid Z. Lakshtanov², Dmitriy A. Khanin³,
Aleksandra S. Proskuryakova⁴, Elena V. Khanina⁵

¹ Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Chernogolovka, Russia; olga@iem.ac.ru ✉

² Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Chernogolovka, Russia; leonid@iem.ac.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2878-0884>

³ Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Chernogolovka, Russia; Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; mamontenok49@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0463-0731>

⁴ Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Chernogolovka, Russia; 456makoto@mail.ru

⁵ Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Chernogolovka, Russia; elenka.khanina@yandex.ru

Abstract. Natural silicates are potential sources of divalent cations, which are necessary for the mineralization of CO_2 in the form of carbonates. The kinetics study of the natural talc dissolution was carried out in flow-through reactors at 25 °C in the presence and absence of organic ligands — oxalate and citrate, at pH 3. Increasing of the rate of talc dissolution in the presence of citrate and oxalate, approximately 3–4 times, is typical only for the initial stage of mineral dissolution. The steady-state dissolution rates of talc were established approximately 30–40 hours after the beginning of the experiment and were equal to $3\text{E}-10^{-16}$ mol/cm²s.

Keywords: mineral carbonation, talc, dissolution, dissolution rate, organic ligands, citrates, oxalates

For citation: Karaseva O.N., Lakshtanov L.Z., Khanin D.A., Proskuryakova A.S., Khanina E.V. Kinetics of talc dissolution in the presence of organic complexing agents. *Moscow University Geol. Bull.* 2024; 3: 59–64. (In Russ.).

Введение. Увеличение содержания углекислого газа в атмосфере в результате геологического и антропогенного воздействия является глобальной экологической проблемой нашего времени. Улавливание и хранение CO_2 стало одним из эффективных способов сокращения выбросов углерода и смягчения парникового эффекта. В последнее время большое внимание уделяется процессам минеральной карбонизации как перспективной технологии по секвестированию CO_2 . Природные силикаты (тальк, серпентин, оливин, флогопит и др.), входящие в состав ультраосновных и основных пород, являются богатейшим источником двухвалентных катионов, необходимых для связывания углекислого газа в устойчивые карбонаты. Эти силикаты широко распространены в виде твердых отходов крупномасштабных промышленных центров, занимающихся, к примеру, обогащением и добычей руд. При добыче руд образуется большое количество побочного продукта в виде отвалов и хвостохранилищ, которые занимают большие площади и, как правило, состоят из хорошо измельченных и сортированных породообразующих минералов. Большая часть минеральных отходов состоит преимущественно из силикатов и алюмосиликатов кальция и магния. Это объясняется тем, что 86,5% массы земной коры составляют природные силикаты. Однако, естественная карбонизация силикатных минералов происходит крайне медленно, а значит, поиск эффективных средств, направленных на ее ускорение, является важным аспектом при внедрении технологий карбонизации отходов на производстве.

Усилить реакционную способность силикатов можно с помощью процессов, ускоряющих растворение силикатов в жидких средах для последующего осаждения высвободившихся ионов магния и кальция в виде карбонатов [Huijgen, et al., 2007]. Как показывают исследования [Prigobbe, et al., 2009; Wogelius, Walther, 1992; Hanchen 2006; Olsen, Rimsditt, 2008; Sun, et al., 2023; Stumm, 1992], на кинетику и механизмы реакции растворения минералов могут существенно влиять органические лиганды, обладающие высокой комплексообразующей способностью, посредством поверхностного комплексообразования с ионами металлов.

Цель нашего исследования — изучить влияние pH раствора и присутствия органических лигандов (цитрата и оксалата) на скорость растворения талька как одного из возможных минерализаторов CO_2 . Надо отметить, что исследований по растворению природного талька на сегодняшний день проведено крайне мало. Авторы работы [Jurinski, et al., 2001] при изучении растворения талька в проточной системе в диапазоне pH от 2 до 8 практически не наблюдали зависимости скорости растворения от pH. Результаты исследований растворения талька в закрытой ячейке [Lin, Semency, 1981] показали, что Mg из октаэдрических слоев высвобождался быстрее, чем Si из тетраэдрических, поэтому было

предположено, что скорость растворения талька лимитируется разрушением тетраэдрических слоев кремнезема. В работе [Saldi, et al., 2007] были измерены скорости растворения в зависимости от кислотности раствора и температуры. Авторы отмечают, что растворение талька в кислой области pH лимитируется относительно медленным высвобождением слоев кремнекислородных тетраэдров, следующим за относительно быстрым высвобождением магния в результате обмена двух протонов на один ион магния в приповерхностном слое талька.

Объекты и методы исследования. В экспериментах использовались образцы мономинерального талька, представленные тонкокристаллическим агрегатом с Шабровского месторождения (Средний Урал). По данным рентгенофазового анализа пробы состоят на 100% из талька. Перед использованием минеральный материал был измельчен в планетарной мельнице с использованием стаканов и шаров из карбида вольфрама, в результате чего был выделена фракция с размером частиц от 10 до 50 мкм. Затем образцы исследуемых минералов были промыты в ультразвуковой ванне с использованием ацетона и высушены при температуре 100 °С. Величина удельной поверхности талька, измеренная низкотемпературным методом БЭТ по адсорбции азота с использованием сорбционного анализатора QUADRASORB SI (ФИЦ ПХФ и МХ, г. Черноголовка), составила 6,1 м²/г.

Определение химического состава талька до и после опытов было проведено с помощью сканирующего микроскопа Tescan Vega II XMU (ИЭМ РАН, г. Черноголовка), оснащенного энергодисперсионным спектрометром InCA Energy 450. Образцы исследуемых минералов заливались в шашки из

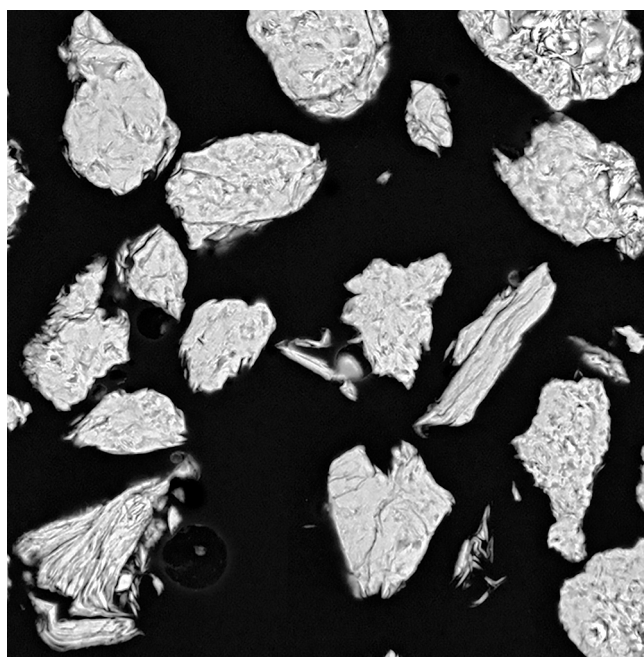


Рис. 1. СЭМ изображение исходных зерен талька, ширина поля зрения 200 мкм

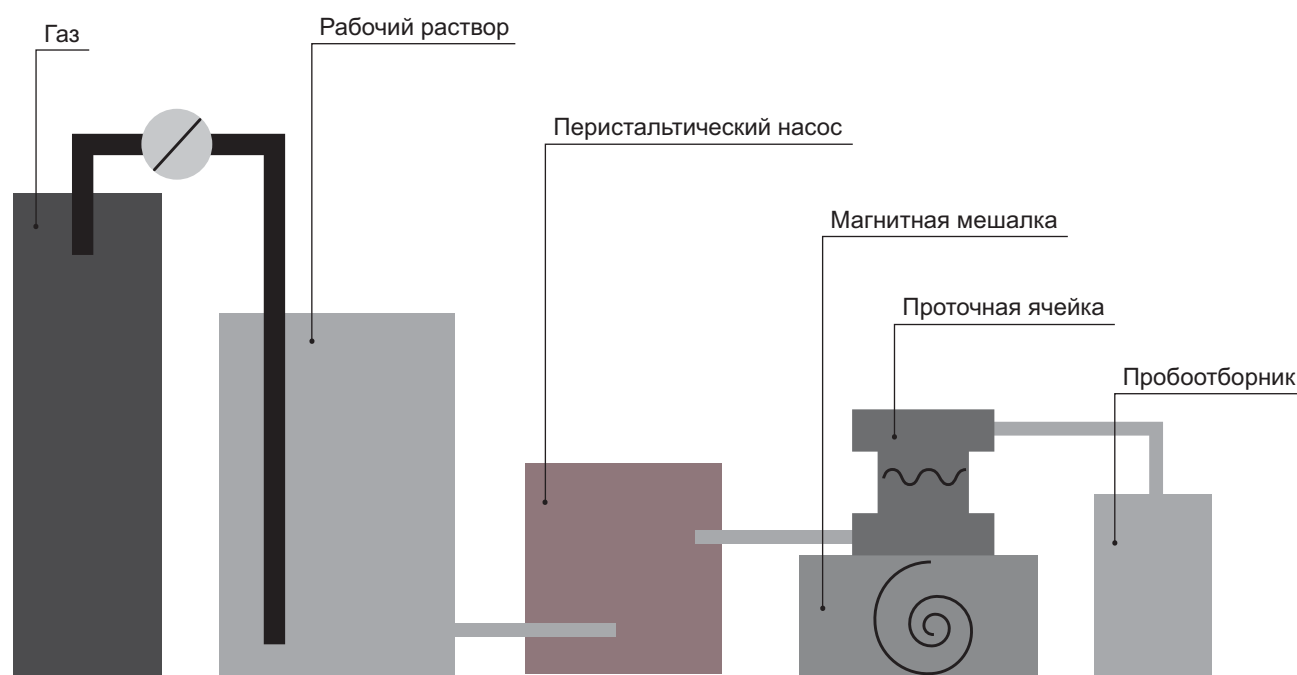


Рис. 2. Схема установки для изучения кинетики растворения минералов

эпоксидной смолы и полировались на алмазных суспензиях. Измерения выполнены при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока 400 пА. Время накопления сигнала составляло 100 с. Диаметр зоны возбуждения не превышал 5 мкм. По результатам 21 анализа усредненная формула исходного талька (рис. 1) рассчитана на 11 атомов кислорода: $(\text{Mg}_{2.85}\text{Al}_{0.04}\text{Fe}_{0.01})_{2.90}\text{Si}_{4.02}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. В тальке отмечается незначительная примесь Al_2O_3 до 1,7 мас.%, FeO до 0,5 мас.%, содержания Ca, V, Cr, Mn, Ni, Co, Zn ниже предела обнаружения.

Эксперименты по изучению растворения талька были проведены в проточных ячейках (рис. 2) при 25 °С. Скорости растворения талька были измерены в 10^{-4} – 10^{-3} М растворах соляной, лимонной, щавелевой кислот. Растворы подавались в ячейку с помощью перистальтического насоса (Ismatec Reglo-Digital), скорость подачи раствора V варьировалась от 0,2 до 3,2 мл/мин.

В течение экспериментов, длительность которых составляла от 10 до 100 часов, отбирались пробы для определения pH раствора и анализа магния и кремнезема в растворах. Постоянство величин pH и концентраций Mg и Si свидетельствовали о достижении стационарного состояния. Концентрация Si в растворах определялась спектрофотометрическим методом, основанным на измерении интенсивности окраски молибденовой сини после восстановления кремнемолибденовой кислоты. Концентрации Mg были измерены методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС Квант-2АТ).

Результаты экспериментов и их обсуждение.

Скорость растворения r определяется количеством молей минерала, перешедшего в раствор с единицы поверхности в единицу времени, и имеет размер-

ность моль/см²·с. Значения концентрации магния C_{Mg} и кремния C_{Si} , измеренные в растворе «на выходе» из проточных ячеек, были использованы для расчета скорости растворения талька [Daval, et al., 2013] как в активной фазе растворения, так и в стационарных условиях, когда изменений C_{Mg} и C_{Si} не наблюдалось:

$$r = \frac{C_i \cdot F}{S \cdot m \cdot n}, \quad (1)$$

где C_i — молярная концентрация Mg или Si в растворе; F — объемный расход жидкости, л/с; S — удельная поверхность минерала, см²/г; m — масса навески минерала, г; n — стехиометрическое количество молей Mg или Si.

Начальные скорости растворения, измеренные через 1–2 часа после выхода первой порции раствора, были относительно высокими: например, скорость растворения в растворе HCl при pH 3 составляла $\sim 2 \cdot 10^{-15}$ моль(Mg)/см²·с, в то время как стационарная скорость уменьшилась почти на порядок. Стационарная скорость растворения талька устанавливалась через 30–40 часов после начала эксперимента при объемной скорости потока 0,7 мл/мин. В таблице приведены значения pH подаваемых в ячейку растворов (pH_0), pH раствора в стационарном состоянии ($\text{pH}_{\text{равн}}$), концентрации магния и кремния в растворе, значения стационарной скорости растворения, рассчитанные по Mg и Si.

Величины стационарной скорости растворения талька в растворе соляной кислоты различной концентрации хорошо согласуются с литературными данными [Saldi, et al., 2007]. Несмотря на то, что удельная поверхность образцов талька различается

Стационарная скорость растворения талька в кислых и слабокислых растворах при 25 °С.
Объемная скорость потока 0,7 мл/мин

pH ₀ *	pH _{равн} **	Органический лиганд	C _{Mg} × 10 ⁻⁵ , моль/л	C _{Si} × 10 ⁻⁵ , моль/л	log r(Mg), моль/см ² с	log r(Si), моль/см ² с
4,01	4,07	–	0,10	0,25	–15,87	–15,90
3,98	4,10	–	0,15	0,25	–15,76	–15,90
2,96	3,01	–	0,25	0,45	–15,55	–15,43
2,03	2,03	–	0,39	0,47	–14,92	–14,98
2,20	2,20	–	0,48	0,50	–14,83	–14,94
3,01	3,01	цитрат	0,50	0,60	–15,48	–15,53
4,05	4,09	цитрат	0,45	0,55	–15,52	–15,56
2,99	3,00	оксалат	0,50	0,50	–15,56	–15,61

Примечание. pH₀* — pH подаваемого в проточную ячейку раствора, pH_{равн}** — pH раствора на выходе из проточной ячейки.

примерно в 10 раз, измеренные скорости растворения имеют одинаковый порядок величины. Влияние pH раствора на скорость растворения талька показано на рис. 3.

В кислой области pH зависимость log r от pH может быть описана уравнением:

log r = -0,467 pH - 13,95, (2)

или

r = 10^{-13,95} (a_{H+})^{0,467}, (3)

где k₁ = 10^{-13,95} — константа скорости реакции растворения талька л/м²с, a_{H+} — активность ионов водорода, моль/л.

Аналогичная зависимость (r~a_{H+}^{0,5}) была получена в работах [Saldi, et al., 2007; Daval, et al., 2013]. Авторы работы [Saldi, et al., 2007], в которой предложено объяснение механизма растворения листовых силикатов, предполагают, что их растворение инициируется относительно быстрым высвобождением атомов Mg в результате разрыва связи Mg–O и образовании водород-кислородных связей, поддерживающих баланс зарядов, посредством реакции обмена: >Mg + 2H⁺ = Mg²⁺ + 2 >H, где >Mg и >H обозначают ионы магния и водорода на поверхности минерала.

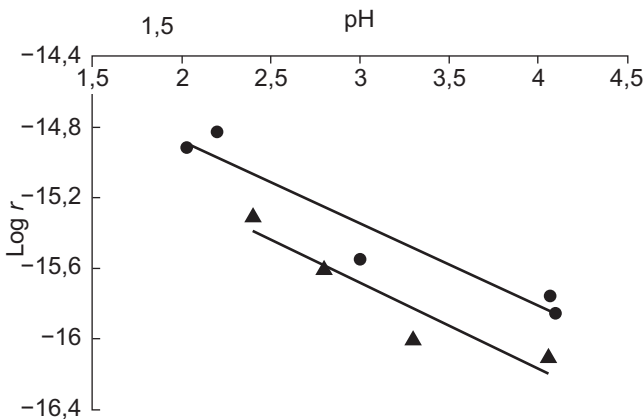


Рис. 3. Зависимость стационарной скорости растворения талька от pH; ● — экспериментальные данные нашей работы, ▲ — работы [Saldi et al., 2007], линии — аппроксимации экспериментальных данных

В растворах органических кислот растворение силикатов происходит более интенсивно по сравнению с растворами HCl с аналогичными значениями pH. На рис. 4 показаны графики зависимости логарифма скорости растворения талька в 10⁻³ М растворах соляной, лимонной и щавелевой кислот при pH 3. Необходимые значения pH (± 0,05 ед. pH) растворов были заданы добавлением растворов 0,1 М HCl и NaOH.

Присутствие органических лигандов приводит к увеличению скорости растворения талька. Наиболее ярко этот эффект выражен на ранней стадии растворения. При этом стационарные скорости растворения имеют довольно близкие значения. Скорости

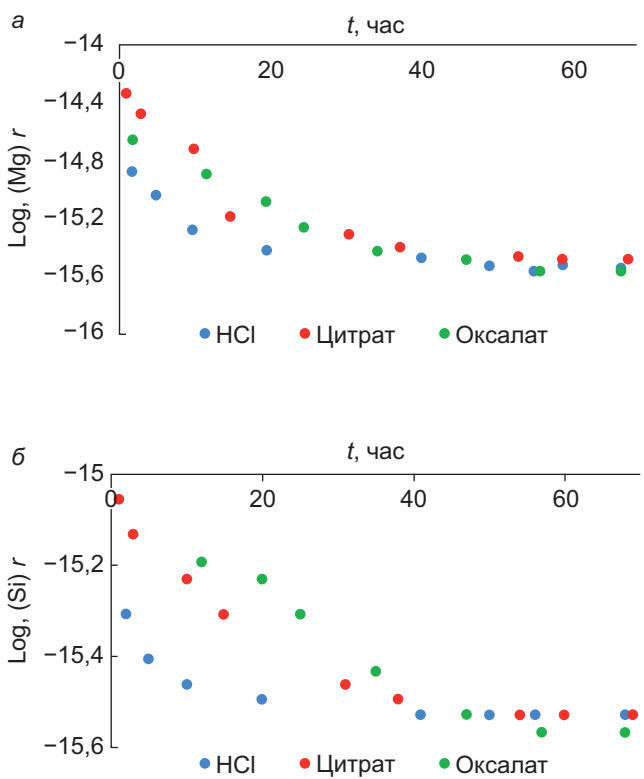


Рис. 4. Изменение скорости растворения талька в течение эксперимента при pH 3 и скорости потока 0,7 мл/мин; расчет скорости был произведен по Mg (а) и по Si (б)

растворения, рассчитанные по Mg и Si, значительно различаются на начальном этапе. Это свидетельствует об инконгруэнтном растворении талька с преимущественным выносом магния. В природных силикатах магния наиболее прочная ковалентная связь существует в тетраэдрах между ионами Si и O, а менее прочные ионные силы удерживают в решетке ионы металлов [Соколова, 2013]. Начальная стадия растворения заключается в образовании на поверхности минеральных частиц протонированных комплексов, либо комплексов металл-лиганд [Stumm, 1992], которые дестабилизируют и поляризуют связи Mg-O в кристаллической решетке, поэтому растворение минералов начинается с нестехиометрического высвобождения катионов магния. Этому способствует также более высокий коэффициент диффузии Mg [Luce, et al., 1972], в результате чего образуется химически измененный выщелоченный слой, через который ионы должны проникнуть для продолжения растворения [Newlands, et al., 2017]. Внешняя часть выщелоченного слоя может непрерывно подвергаться реполимеризации и реорганизации силикатного каркаса [Tsomaia, et al., 2003], что приводит к образованию плотного слоя силикагеля, который может пассивировать растворяющуюся поверхность, что приводит к уменьшению скорости растворения [Wang, et al., 2016]. Как видно на рис. 4, в стационарном состоянии скорости растворения талька, рассчитанные по Mg и Si, имеют довольно близкие значения, что свидетельствует о стехиометрическом протекании растворения талька. Таким образом, растворение талька как в растворах органических, так и неорганических кислот, демонстрирует две стадии: быструю, с преимущественным выщелачиванием в раствор катионов магния, и медленную, стехиометрическую стадию. Начальный инконгруэнтный этап растворения может быть наиболее перспективным в отношении развития технологий карбонизации, так как минимальный вынос каркас-образующих элементов предотвращает нежелательное образова-

ние вторичных минералов (например, глин), сильно снижающих проницаемость пород.

С помощью микрозондового анализа было оценено изменение содержания магния в структуре талька. Усредненные формулы образцов талька, подвергшихся воздействию 10^{-3} М раствора лимонной кислоты, были определены в зависимости от времени эксперимента, продолжительность которых варьировалась от 3 до 30 часов. При взаимодействии талька с лимонной кислотой на протяжении 10 часов содержание MgO в относительно крупных зернах в среднем составило 27,6 мас.%, (в образцах талька до опыта 28,0 мас.%). В опытах продолжительностью ~ 30 часов отмечается уменьшение содержания магния в единичных анализах до 25,5 мас.%.

Заключение. Скорость растворения талька возрастает как с понижением pH, так и в присутствии органических лигандов, обладающих высокой комплексообразующей способностью. Именно эти факторы контролируют концентрацию протонированных комплексов и комплексов с участием лигандов на минеральных поверхностях. Наблюдаемое увеличение скорости растворения талька в присутствии цитрата и оксалата примерно в 3–4 раза характерно только для начальной стадии растворения минерала. Стационарные скорости растворения как в присутствии органических лигандов, так и без них, имеют близкие значения. Общее содержание Mg^{2+} , полученное при растворении талька в присутствии органических лигандов к моменту установления стационарных скоростей растворения, составляет 1,5% от общего количества магния в образце минерала, что примерно в 3 раза больше по сравнению с содержанием магния в растворах без лигандов.

Благодарности. Авторы выражают благодарность рецензентам М.В. Чарыковой и А.В. Савенко за конструктивные замечания по содержанию рукописи и по оформлению материалов статьи.

Финансирование. Исследования выполнены за счет средств Российского научного фонда, проект № 22-27-00035.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Соколова Т.А. Разрушение глинистых минералов в модельных опытах и в почвах: возможные механизмы, скорость, диагностика (анализ литературы) // Почвоведение. 2013. № 2. С. 201–218.

Daval D., Hellmann R., Martinez I., et al. Lizardite serpentine dissolution kinetics as a function of pH and temperature, including effects of elevated pCO_2 // Chem. Geo. 2013. V. 351. P. 245–256.

Hänchen M., Prigibbe V., Storti G., et al. Dissolution kinetics of forsteritic olivine at 90–150 °C including effects of the presence of CO_2 // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. № 17. P. 4403–4416.

Huijgen W., Comans R., Witkamp G. Cost evaluation of CO_2 sequestration by aqueous mineral carbonation // Energy Convers. Manag. 2007. V. 48. № 47. P. 1923–1935.

Jurinski J. B., Rimstidt J. D. Biodurability of talc // Amer. Min. 2001. V. 86. P. 392–399.

Lin F.-C., Cemency C. V. The dissolution kinetics of brucite, antigorite, talc and phlogopite at room temperature and pressure // Am. Min. 1981. V. 66. P. 801–806.

Luce R., Bartlett R., Parks G. Dissolution kinetics of magnesium silicates // Geochim. Cosmochim. Acta. 1972. V. 6. P. 35–50.

Newlands K. C., Foss M., Matchei T., et al. Early stage dissolution characteristics of aluminosilicate glasses with blast furnace slag- and fly-ash-like compositions // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 5. P. 1941–1955.

Olsen A.A., Rimstidt D. Oxalate-promoted forsterite dissolution at low pH // Geochim. Cosmochim. Acta. 2008. V. 72. № 7. P. 1758–1766.

Prigibbe V., Hänchen M., Werner M., et al. Mineral carbonation process for CO_2 sequestration // Energy Procedia. 2009. V.1. № 1. P. 4885–4890.

Saldi G., Köhler S., Marty N., Oelkers E. Dissolution rates of talc as a function of solution composition, pH and temperature // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. № 14. P. 3446–3457.

Stumm W. Chemistry of the Solid-Water Interface. N.Y., Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, 1992. P. 428.

Sun C., Yao Z., Wang Q., et al. Theoretical study on the organic acid promoted dissolution mechanism of forsterite mineral // *Appl. Surf. Sci.* 2023. V. 614. P. 156063.

Tsomaia N., Brantley S., Hamilton J., et al. NMR evidence for formation of octahedral and tetrahedral Al and repolymerization of the Si network during dissolution of aluminosilicate glass and crystal // *Amer. Min.* 2003. V. 88. P. 54–67.

Wang H., Feng Q., Liu K. The dissolution behavior and mechanism of kaolinite in alkali-acid leaching process // *Appl. Clay Sci.* 2016. V. 132–133. P. 273–280.

Wogelius R., Walther J. Olivine dissolution kinetics at near-surface conditions // *Chem. Geo.* 1992. V. 97. P. 101–112.

Статья поступила в редакцию 05.12.2023,
одобрена после рецензирования 19.12.2023,
принята к публикации 19.06.2024