

УДК 550.41

ВЛИЯНИЕ pH, CO₂ И ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ НА КИНЕТИКУ РАСТВОРЕНИЯ ТАЛЬКА И ЛИЗАРДИТА

© 2024 г. О. Н. Карасева^{а,*}, Л. З. Лакштанов^а, Д. А. Ханин^а, А. С. Проскуракова^а

^аИнститут экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН
ул. Академика Осипьяна, 4, г. Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

*e-mail: olga@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 08.10.2023 г.

После доработки 13.11.2023 г.

Принята к публикации 21.11.2023 г.

Природные слоистые силикаты магния являются потенциальными источниками двухвалентных катионов, которые необходимы для минерализации CO₂ в виде карбонатов. С целью изучения влияния неорганических (НСO₃⁻) и органических (оксалата и цитрата) лигандов на кинетику растворения талька и серпентина проведены эксперименты в проточной ячейке при 25°C. Скорости растворения природных силикатов r (моль см⁻²с⁻¹) в растворах различного состава были рассчитаны на стационарной стадии растворения после быстрой начальной стадии, которая характеризуется формированием поверхностного выщелоченного слоя, обедненного магнием. Присутствие лигандов способствует увеличению скорости растворения силикатов магния за счет образования поверхностных комплексов, что приводит к отрыву от поверхности и переходу магния в раствор. Начальный инконгруэнтный этап растворения может быть наиболее перспективным в отношении развития технологий карбонизации, так как минимальный вынос каркас-образующих элементов предотвращает нежелательное образование вторичных минералов (например, глины), исключая двухвалентные катионы из процесса карбонизации и сильно снижающих проницаемость пород.

Ключевые слова: минеральная карбонизация, тальк, серпентин, растворение, кинетика, органические кислоты, цитраты, оксалаты, бикарбонаты

DOI: 10.31857/S0016752524040079, EDN: KLAWLI

ВВЕДЕНИЕ

Проблема загрязнения окружающей среды выбросами парниковых газов, наиболее значимым из которых является углекислый газ, уже многие десятилетия находится в центре общественного внимания. В связи с решением задач, направленных на поиск эффективных мер по снижению концентрации CO₂ в атмосфере, большое внимание уделяется разработке способов секвестрации углекислого газа в недрах Земли. В настоящее время широко используется закачка CO₂ в искусственно созданные геологические структуры: в нефтегазовые коллекторы, отработанные угольные пласты, соляные шахты. Перспективной альтернативой является минеральная карбонизация, в процессе которой CO₂ может быть преобразован в стабильные твердые карбонаты в результате химической реакции с минералами, преимущественно силикатами магния и кальция, которые широко распространены в различных породах в виде основных породообразующих компонентов. Наиболее подходящим и доступным материалом для минеральной карбонизации явля-

ются породы основного и ультраосновного состава, а также минералы, такие как серпентин, тальк, оливин, флогопит, кальциевые пироксены и кальциевые полевые шпаты. Карбонизация углекислого газа была успешно применена при подземном захоронении CO₂ в базальтовые породы (Gislason et al., 2014), а также активно внедряется на горнодобывающих предприятиях, где образуется большое количество побочного продукта в виде отвалов и хвостохранилищ, содержащих основные и ультраосновные породы (Kandji et al., 2017; Eloneva et al., 2008). Однако, в отличие от «свежих» базальтов, находящихся на достаточной глубине в недрах земли, выветрелые породы реагируют с углекислым газом гораздо медленнее и, следовательно, обладают меньшей способностью поглощать CO₂. Поэтому на сегодняшний день поиск решений, направленных на усиление реакционной способности горных пород, состоящих из силикатов, является весьма актуальным. Предлагаемые стратегии для ускорения карбонизации включают такие процессы, как уменьшение размера частиц за счет измельчения, повышение температуры и давления реакции,

предварительная термическая обработка минералов (Krevor, Lackner, 2011; Gerdemann et al., 2007; Zevenhoven et al., 2008; Wang et al., 2019; Park, Fan, 2004). Однако высокое потребление энергии и, следовательно, значительные финансовые затраты ставят под сомнение экономическую целесообразность применения этих подходов в промышленных масштабах.

Наиболее эффективные методы, предлагаемые для ускорения карбонизации, включают процессы выщелачивания/растворения силикатов в жидких средах и последующее осаждение магния и кальция в виде карбонатов (Huijgen, Comans, 2005). Влияние pH и $p\text{CO}_2$, а также температуры на растворение силикатов достаточно хорошо изучено и определено количественно (Saldi et al., 2007; Stumm, 1997; Metz, Ganor, 2001; Pokrovsky, Schott, 2000; Amram, Ganor, 2005; Daval et al., 2013; Harrison et al., 2013; Lechat et al., 2016; Teir et al., 2007). В экспериментальных работах, посвященных влиянию органических веществ на растворение силикатных пород (Prigiobbe et al., 2009; Wogelius, Walther, 1991; Hänchen et al., 2006; Olsen, Rimstidt, 2008; Sun et al., 2023), показано, что в присутствии органических лигандов скорость растворения минералов увеличивается, однако механизмы растворения до сих пор остаются предметом обсуждения. В наибольшей степени растворению способствуют анионы низкомолекулярных карбоновых кислот, в состав которых входят несколько карбоксильных групп: цитрат, оксалат, сукцинат и некоторые другие (Stumm, 1992; Bonfils et al., 2012; Prigiobbe et al., 2011). Высокомолекулярные органические кислоты, в частности гуминовые, оказывают слабое воздействие на растворение минералов, а в некоторых случаях даже подавляют его за счет образования на поверхности минералов прочных полиядерных комплексов (Chin, Mills, 1991). Исследования растворения минералов силиката магния в присутствии оксалата и цитрата приведены в работах (Bales, Morgan, 1985; Sun et al., 2023; Bonfils et al., 2012; Golubev et al., 2006; Wogelius, Walther, 1991; Prigiobbe et al., 2011). Отмечено, что присутствие органических ионов ЭДТА, оксалата и цитрата может повысить начальную скорость растворения серпентина (Bales, Morgan, 1985). Авторы работы (Prigiobbe et al., 2011) обнаружили значительное влияние оксалат- и цитрат-ионов на растворение оливина и сделали вывод, что оба иона с концентрацией 0.1 М на порядок ускоряют растворение при 120°C и pH > 5. В работе (Bonfils et al., 2012) при изучении роли оксалата как реагента, усиливающего растворение оливина, показано, что при давлении CO₂ 20 бар в растворе образуются прочные оксалатно-магниевые комплексы и выпадает в осадок оксалат магния (глушинскит). Результаты исследований (Golubev et al., 2006) показывают, что только высокие концентрации (0.01–0.1 М)

органических кислот способны оказать заметное влияние на растворение диопсида.

В нашей работе мы оценили влияние pH, CO₂ и органических лигандов, цитрата и оксалата, на скорость растворения силикатов в условиях проточной системы при температуре 25°C. В качестве модельных минералов были выбраны тальк и серпентин как наименее реакционноспособные и в то же время наиболее распространенные минералы ультраосновных пород. На основе полученных экспериментальных данных были рассчитаны скорости растворения силикатов на стадии стационарного равновесия, а также оценена конгруэнтность процесса растворения. Знание скоростей растворения и понимание механизмов растворения силикатных минералов необходимо для количественного моделирования и прогнозирования различных сценариев секвестрации CO₂.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объекты анализа и их характеристика

В экспериментах использовались образцы мономинерального талька, представленные тонкокристаллическим агрегатом с Шабровского месторождения (Средний Урал). По данным рентгенофазового анализа, пробы однородные и состоят на 100% из талька. Образцы серпентина были отобраны из проявления Министерская Копь (Средний Урал), по данным рентгенофазового анализа, основной минеральной фазой является лизардит с незначительной примесью арагонита и хромита. Перед использованием минеральный материал был измельчен в планетарной мельнице с использованием стаканов и шаров из карбида вольфрама и отситован, в результате чего были получены порошки минералов с размером частиц от 30 до 100 мкм. Затем образцы исследуемых минералов были промыты в ультразвуковой ванне с использованием ацетона и высушены при температуре 100°C. Было замечено, что при промывании серпентина дистиллированной водой декантат остается мутным даже при повторении процесса более 5 раз. Аналогичная проблема была описана в работе (Daval et al., 2013), авторы которой предположили, что постепенному разрушению зерен способствует обработка ультразвуком, поэтому даже после многократного промывания декантированная вода не становится прозрачной. В нашем случае наличие мелкой фракции (<< 1 мкм) в образцах серпентина отразилось на его удельной поверхности. Величины удельной поверхности талька и серпентина были измерены низкотемпературным методом БЭТ по адсорбции азота с использованием сорбционного анализатора QUADRASORB SI (ФИЦ ПХФ и МХ, г. Черноголовка) и составили 6.3 ± 0.1 и 71.1 ± 0.1 м²/г соответственно.

Микрозондовый анализ поверхности минералов

Определение химического состава талька и серпентина 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 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.

Химический состав методом микрозондового анализа был определен только у «крупночешуйчатого» талька (30–50 мкм), слагающего основную массу пробы (рис. 1а), у чешуек размером 1–5 мкм, которые заполняют межзерновое пространство, состав не определялся. По результатам 21 анализа усредненная формула исходного талька была рассчитана на 11 атомов кислорода: $(Mg_{2.85}Al_{0.04}Fe_{0.01})_{2.90}Si_{4.02}O_{10}(OH)_2$. 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, который больше 0.2 мас. % на элемент.

При аналогичных условиях были проанализированы зерна минерала группы серпентина (рис. 1б), который, по данным рентгенофазового анализа, наиболее близок к lizardиту. В пробе встречались единичные зерна карбоната кальция с незначительной примесью магнезия. Формула серпентина, усредненная по 41 анализу, была рассчитана на 7 атомов кислорода: $(Mg_{2.47}Fe_{0.26}Al_{0.01})_{2.74}Si_{2.12}O_5(OH)_4$. Совместно с основными компонентами в единичных зернах серпентина отмечается примесь CaO до 0.4 мас. %, NiO до 0.5 мас. %, а содержания Co, Cr, V, Cu, F, Zn ниже предела обнаружения. В зернах серпентина

повсеместно отмечается неоднородность по составу, которая проявляется в существенных колебаниях содержания FeO от 4.9 до 7.2 мас. %, содержание MgO при этом варьируется от 29.3 до 36.4 мас. %. Эта неоднородность хорошо видна на снимках в обратно-отраженных электронах (рис. 1в).

Экспериментальная установка

Изучение кинетики растворения минералов в растворах различного состава было проведено в проточных ячейках, изготовленных из блочного оргстекла, объемом 50 мл при 25°C. Схема установки представлена на рис. 2. В экспериментах были использованы растворы 0.1 и 1.0 мМ соляной кислоты, 1.0 мМ лимонной и щавелевой кислот. Все растворы кислот были приведены к ионной силе 0.01–0.02 М добавкой NaCl. Необходимые значения pH (± 0.05 ед. pH) растворов были заданы добавлением растворов 0.1 М HCl и NaOH. Перед началом опыта ячейку примерно на три четверти заполняли раствором элюента, затем в ячейку помещали навеску минерального порошка массой 1 г и герметично закрывали. Элюенты подавались с помощью перистальтического насоса (ISMATEC Easy-Load) со скоростью от 0.7 до 1.5 мл/мин. В зависимости от заданных условий эксперимента через раствор элюента пропускали аргон или углекислый газ ($pCO_2 = 1$ атм). В ячейках использовались фильтры МФАС-ОС-2 (0.45 мкм) («Владипор»). На протяжении всего эксперимента суспензия минерала равномерно перемешивалась с помощью пропеллерной магнитной мешалки, находящейся внутри проточной ячейки.

Во время эксперимента производился непрерывный мониторинг pH, концентрации кремния и магния в растворе. Постоянство значений pH и концентраций Si и Mg в фильтрах свидетельствовало

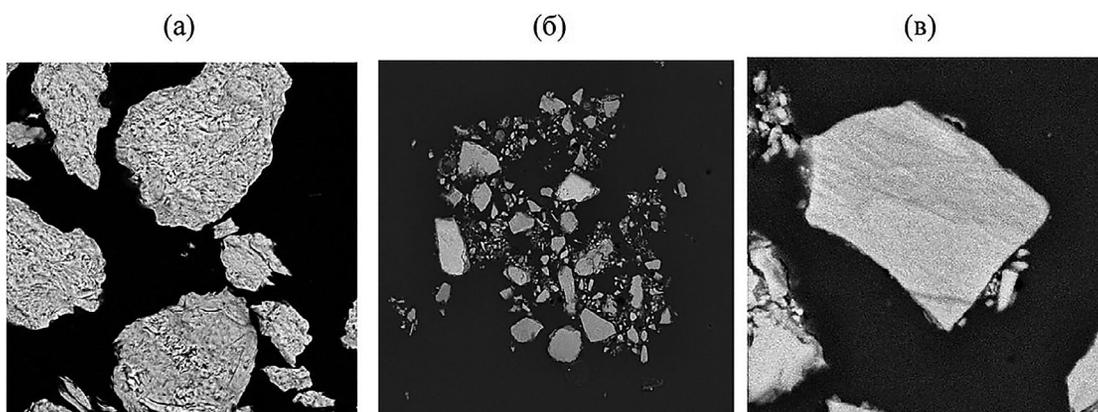


Рис. 1. (а) Изображение в обратноотраженных электронах исходных зерен талька, ширина поля зрения 200 мкм; (б) общий вид пробы исходного серпентина в отраженных электронах, ширина поля зрения 400 мкм; (в) зерно серпентина с неоднородным по содержанию железа составом, ширина поля зрения 100 мкм; фотография выполнена в режиме SE и BSE для контроля неоднородности зерен.

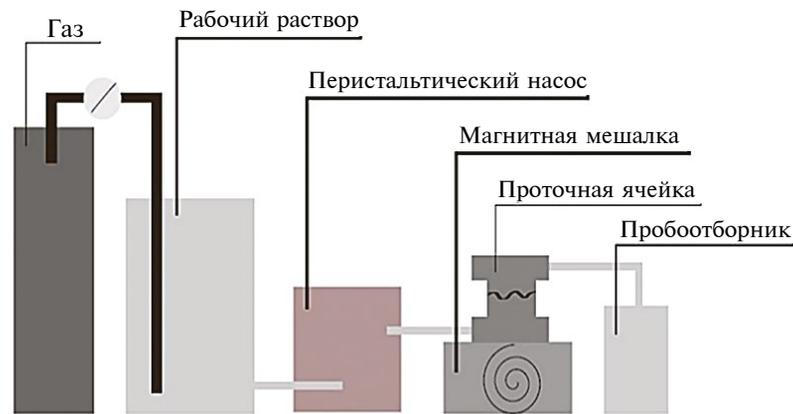


Рис. 2. Схема установки для проведения экспериментов по растворению минералов в проточной системе.

о достижении стационарного состояния. Длительность опытов в зависимости от скорости потока подаваемого раствора составила от 10 часов до 4 суток. Концентрация Si в растворах определялась спектрофотометрическим методом (предел обнаружения 0.05 мг/л, относительная погрешность 5%), основанным на измерении интенсивности окраски молибденовой сини после восстановления кремнемолибденовой кислоты. Концентрации Mg^{2+} были измерены методом атомно-абсорбционной спектроскопии (предел обнаружения 0.001 мг/л, относительная погрешность 2%).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Кинетика растворения талька и серпентина в растворах различного состава

Изменение концентрации Mg^{2+} в растворах, полученных в ходе выполнения экспериментов по растворению природных слоистых силикатов магния на выходе из проточных ячеек, показано на рис. 3. Так как удельные поверхности талька и серпентина различаются более чем в 10 раз, концентрация магния в растворе была приведена к величине поверхности минералов. Активный переход магния в раствор при растворении как талька, так и серпентина наблюдается в течение первых суток эксперимента, после чего значительно замедляется, а через ~40–45 часов после начала эксперимента значения концентрации Mg и Si в пробах, полученных на выходе из проточной ячейки, а также pH в этих растворах, практически не меняются. В данном случае можно говорить об установлении стационарного равновесия.

По величине отношения Mg/Si можно судить о механизме растворения минералов. В первые часы эксперимента величины Mg/Si в растворе значительно превышают Mg/Si в твердой фазе (рис. 3), что свидетельствует об инконгруэнтном растворении, а именно преимущественном выше-

лачивании катионов магния, в то время как высвобождение кремния в раствор происходит в гораздо меньшей степени. Через двое суток отношения Mg/Si приближаются к значениям, соответствующим стехиометрии магния и кремния в структуре кристаллической решетки минералов. По данным микрозондового анализа, атомное отношение $\Sigma(Mg, Fe, Ca, Al)$ к Si в тальке составляет 0.72, серпентине – 1.29. При установлении стационарных концентраций магния и кремния величина Mg/Si практически не изменяется со временем.

Поведение Mg^{2+} при растворении серпентина и талька в проточной системе при близких значениях pH раствора в отсутствие органических лигандов идентично (рис. 4). В связи с этим наблюдением можно сделать вывод, что растворение исследуемых минералов в данных условиях контролируется одними и теми же процессами.

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 (Лебедев, 1972). Согласно теории поверхностного комплексобразования (Stumm, 1992), начальная стадия механизма растворения в кислой среде заключается в образовании на поверхности минеральных частиц комплексов с протонами H^+ . Именно концентрация этих комплексов контролирует скорость растворения (Lasaga, 1990; Schott J., Berner R.A., 1985; Stumm, 1992). Образование поверхностных комплексов вызывает поляризацию и ослабление связей металла с другими атомами в кристаллической решетке, в результате чего происходит переход иона металла в раствор.

Присутствие органических лигандов значительно ускоряет растворение силикатов. Для талька наиболее сильно этот эффект выражен в первые часы экспериментов (рис. 3). После взаимодействия

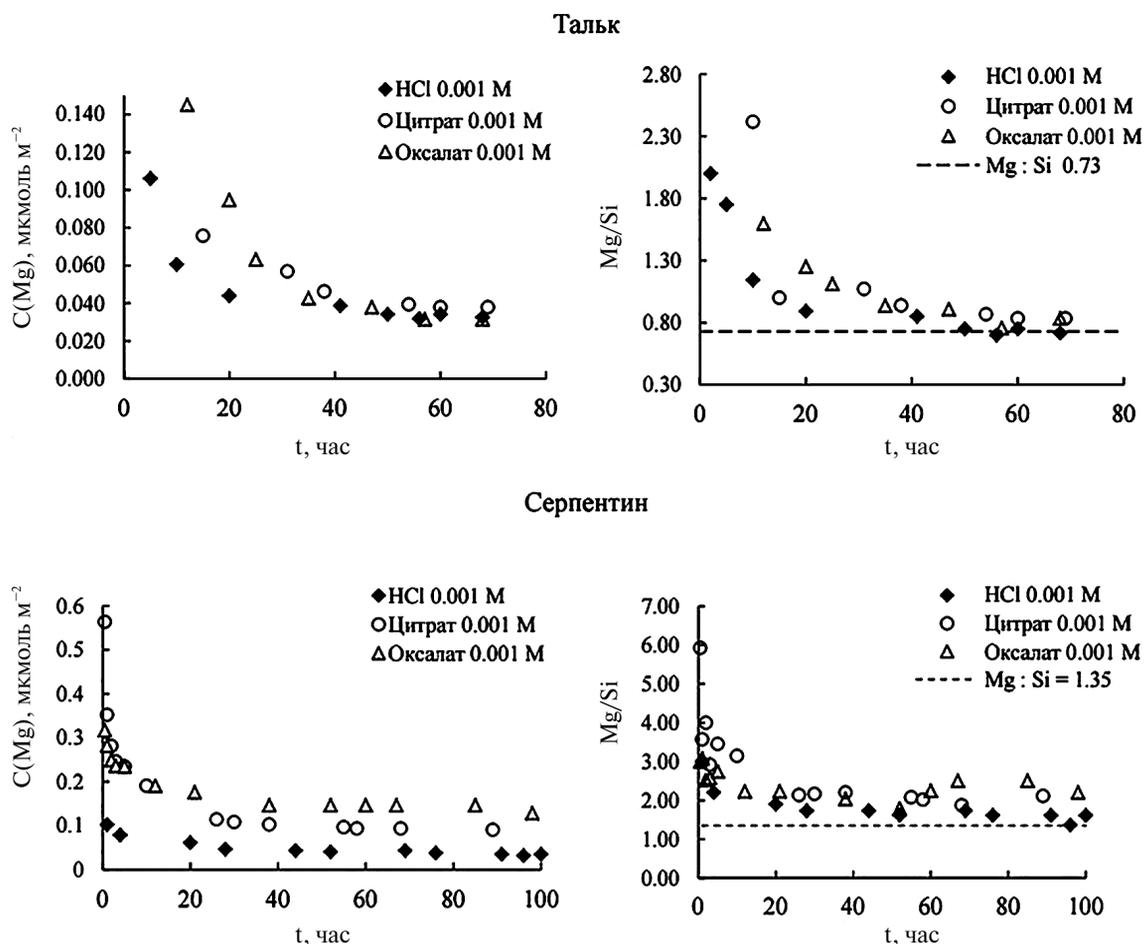


Рис. 3. Изменение концентрации магния в растворе и отношения Mg/Si во времени при растворении талька и серпентина, pH 3, скорость потока 0.75 мл/мин.

талька с растворами органических кислот концентрация Mg²⁺ примерно в 2 раза превышает его концентрацию в фильтратах, полученных при растворении в кислых растворах, не содержащих органические ионы. Стационарные значения концентрации растворенного магния имеют близкие значения в фильтратах как с органическими лигандами, так и без них. В случае с серпентином присутствие органических анионов приводит к шестикратному увеличению растворенного магния на начальном этапе эксперимента. В условиях стационарного равновесия концентрация растворенного магния увеличивается в 3–4 раза в присутствии цитрат- и оксалат-ионов по сравнению с растворами соляной кислоты при близких значениях кислотности растворов. Присутствие органических лигандов так же, как и H⁺, приводит к ускорению растворения силикатов магния. Это обусловлено, с одной стороны, образованием комплексов металл–лиганд на поверхности минералов, что приводит к смещению электронной плотности в сторону иона металла и дестабилизации связи Mg–O

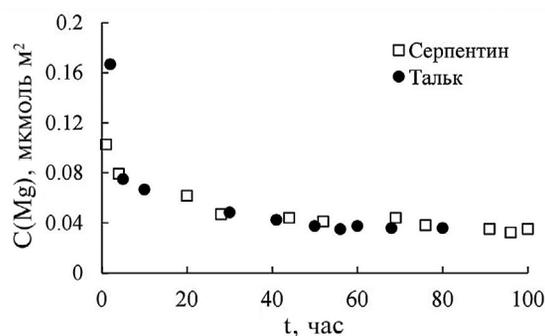


Рис. 4. Изменение концентрации магния при растворении талька и серпентина в 0.001 M HCl.

в кристаллической решетке, тем самым облегчается отрыв ионов металла в раствор (Stumm, 1992). С другой стороны, органические лиганды способны образовывать комплексы с магнием в растворе, тем самым увеличивая растворимость силиката. Таким образом, растворение минералов начинается с нестехиометрического высвобождения катионов

магния. В результате образуется химически измененный выщелоченный слой, через который ионы должны диффундировать 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).

Чтобы проиллюстрировать влияние органических лигандов на растворение силикатов, с помощью экспериментальных данных была рассчитана скорость разрастания выщелоченного слоя, в нм/с, на поверхности талька (Weissbart, Rimstidt, 2000):

$$\frac{dx}{dt} = \frac{[Mg] - [Si]}{S \times m \times p} \times F, \quad (1)$$

где $[Mg]$ и $[Si]$ – концентрации Mg и Si, моль/л, k_1 и k_2 – стехиометрические коэффициенты магния и кремния в минерале, F – объемный расход жидкости, л/с, p – плотность минерала, моль/м³, S – удельная поверхность минерала, м²/г, m – масса навески минерала, г.

Присутствие органических ионов увеличивает скорость образования выщелоченного слоя на начальной стадии растворения, что отражено на рис. 5. На стационарной стадии, которая была зафиксирована примерно через 40 часов после начала эксперимента, dx/dt практически равна нулю.

Изменения содержания магния в приповерхностных слоях талька и серпентина были оценены с помощью микронзондового анализа поверхности минералов. Усредненные формулы образцов природных силикатов, подвергшихся проточному воздействию 1 мМ раствора лимонной кислоты, были

определены в зависимости от времени эксперимента, продолжительность которых варьировалась от 3 до 30 часов. На рис. 6 показаны изменения во времени стехиометрического коэффициента магния.

Как для талька, так и для серпентина отмечено уменьшение величин стехиометрических коэффициентов Mg в минеральных формулах с течением времени по сравнению с измеренными в порошках минералах до опытов. Наблюдаемые зависимости имеют линейный характер с близкими коэффициентами пропорциональности, что свидетельствует о приблизительно равных скоростях растворения изучаемых минералов на стадии активного выщелачивания магния. Действительно, скорости растворения талька и серпентина, рассчитанные по концентрациям магния из проточных экспериментов (уравнение 4), практически совпадают на инконкретной стадии растворения и незначительно различаются на стадии стационарного растворения. Через 10 часов после начала эксперимента при скорости подачи элюента 0.72 мл/мин величины скоростей талька и серпентина составляли 1.9×10^{-15} и 1.3×10^{-15} моль см⁻² с⁻¹ соответственно. Стационарные скорости растворения, установившиеся примерно через 40–45 часов с момента начала эксперимента, составляют 3.2×10^{-16} моль см⁻² с⁻¹ для талька и 7.5×10^{-16} моль см⁻² с⁻¹ для серпентина.

Влияние углекислого газа на кинетику растворения талька и серпентина

Для изучения влияния CO₂ на растворение природных силикатов были проведены эксперименты с использованием углекислотных растворов, pH которых после приведения в равновесие при $pCO_2 = 1$ атм составил приблизительно 3.9. На рис. 7 показан сравнительный график временной зависимости концентрации магния в растворах соляной и лимонной кислоты, имеющих pH 4, и в углекислотных растворах. Были отмечены

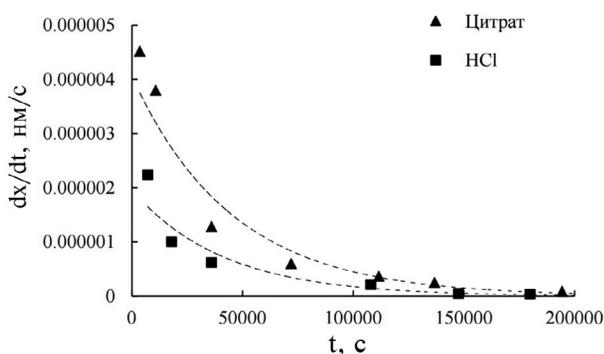


Рис. 5. Зависимость скорости роста выщелоченного слоя на поверхности талька.

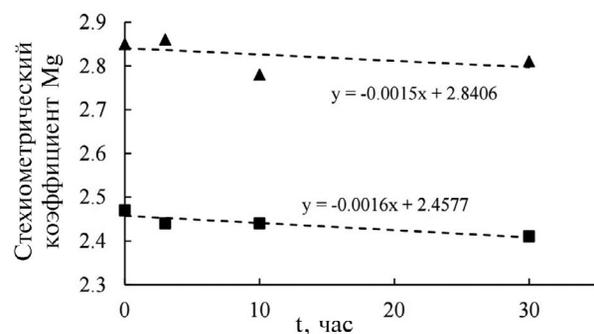


Рис. 6. Изменение стехиометрических коэффициентов талька (▲) и серпентина (■) при растворении в 1 мМ растворе лимонной кислоты при 25°C.

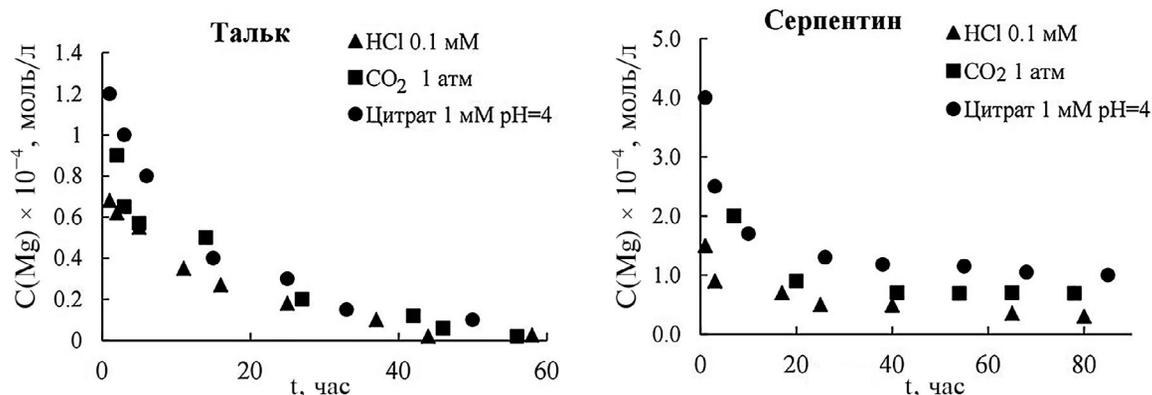


Рис. 7. Изменение концентрации магния при растворении талька и серпентина в растворах различного состава при pH 4.

довольно сходные зависимости концентрации Mg^{2+} от времени растворения талька как на начальной стадии, так и при установлении стационарного равновесия. Присутствие гидрокарбоната способствует незначительному увеличению концентрации магния в растворе в первые часы эксперимента по сравнению с его концентрацией в растворе HCl, имеющем близкий pH. При растворении серпентина наблюдаются более высокие концентрации магния в растворе, содержащем HCO_3^- , по сравнению с раствором соляной кислоты. По всей видимости, механизм влияния бикарбонат-ионов HCO_3^- , образующихся при растворении углекислого газа, схож с таковым для цитрат- и оксалат-ионов, а именно образование поверхностных комплексов, что облегчает переход Mg в раствор.

Расчет скорости растворения природных силикатов

Следуя общепринятому подходу (Aagaard, Helgeson, 1982), прямая скорость растворения r_+ для далеких от равновесия экспериментов (в проточной ячейке) может быть связана с общей скоростью растворения r по формуле:

$$r = r_+ \left(1 - \frac{IAP}{K_{sp}} \right), \quad (2)$$

где IAP и K_{sp} представляют собой произведение активностей и константа растворимости.

Скорость растворения r_+ зависит от состава поверхностных комплексов, обусловленного составом раствора, и складывается из протон (гидроксил)-обусловленной и лиганд-обусловленной скоростей растворения в соответствии с уравнением (Stumm, 1992):

$$r_+ = k_1 [H_3O^+]^m + k_2 [OH_2^+]^n + k_3 [L_s] + k_4 [H_2O], \quad (3)$$

где k_1, k_2, k_3, k_4 — соответствующие константы скоростей, символы в скобках обозначают концентрации

поверхностных комплексов: протонированных, депротонированных, с адсорбированным лигандом. Последний член связан гидратированием поверхности и отражает pH-независимый вклад в общую скорость растворения.

Общая скорость растворения r определяется количеством молей минерала, перешедшего в раствор с единицы поверхности в единицу времени, и имеет размерность моль $cm^{-2} s^{-1}$. Величина r , измеренная в проточных ячейках, может быть рассчитана по разности концентраций на «входе» и «выходе» проточной ячейки с учетом скорости фильтрации (Daval et al., 2013):

$$r = \frac{C_i \times F}{S \times m \times n}, \quad (4)$$

где C_i — молярная концентрация Mg или Si в растворе, F — объемный расход жидкости, л/с, n — стехиометрическое количество молей Mg или Si, S — удельная поверхность минерала, cm^2/g , m — масса навески минерала, г.

В табл. 1 приведены стационарные концентрации магния и кремния и стационарные скорости растворения минералов, рассчитанные по Mg и Si, в кислых и слабокислых растворах при отсутствии органических лигандов. Начальные скорости растворения (через 1–2 часа после выхода первой порции раствора) изученных силикатов были относительно высокими: например, при pH 3 скорость растворения составляла $\sim 6.5 \cdot 10^{-15}$ моль(Mg) $cm^{-2} s^{-1}$ для талька и $4.5 \cdot 10^{-15}$ моль(Mg) $cm^{-2} s^{-1}$ для серпентина. Стационарные скорости растворения минералов устанавливались примерно через 30–40 часов при объемной скорости потока 0.7 мл/мин. К этому моменту было выщелочено $\sim 0.3\%$ от общего количества магния в образце талька и $\sim 1.5\%$ в образце серпентина.

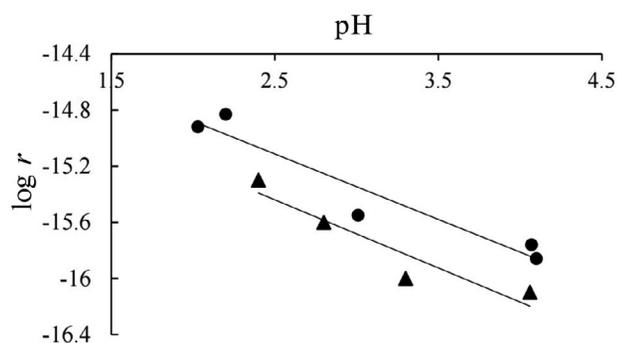
Минимальная скорость растворения природных силикатов магния наблюдается в условиях

Таблица 1. Скорость растворения талька и серпентина в кислых и слабокислых растворах при 25°C. Объемная скорость потока 0.7 мл/мин

Минерал	pH ₀ *	pH _{равн} **	C _{Mg} , × 10 ⁻⁵ , моль/л	C _{Si} , × 10 ⁻⁵ , моль/л	log r(Mg), моль см ⁻² с ⁻¹	log r(Si), моль см ⁻² с ⁻¹
серпентин	6.53	9.90	1.88	1.30	-15.98	-15.96
	6.62	9.07	1.50	1.05	-16.07	-16.05
	6.78	9.50	1.42	1.12	-16.10	-16.03
серпентин	4.03	4.43	3.05	2.01	-15.76	-15.77
	4.06	4.79	4.13	3.10	-15.63	-15.58
тальк	4.01	4.07	0.10	0.25	-15.87	-15.90
	3.98	4.10	0.15	0.25	-15.76	-15.90
серпентин	3.05	3.09	3.15	3.15	-15.59	-15.57
	3.01	3.06	3.24	3.24	-15.55	-15.56
	2.97	3.02	3.29	3.29	-15.51	-15.56
тальк	2.96	3.01	0.25	0.45	-15.55	-15.43
тальк	2.03	2.03	0.39	0.47	-14.92	-14.98
	2.20	2.20	0.48	0.50	-14.83	-14.94

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

нейтральной среды (pH 6.5) и увеличивается при снижении pH растворов. Величины скорости растворения природных силикатов магния, полученные в нашей работе, хорошо согласуются с литературными данными (например, Saldi et al., 2007; Daval et al., 2013; Lu et al., 2022), несмотря на то, что величины удельной поверхности значительно различаются. Например, удельная поверхность талька, который был использован в работе (Saldi et al., 2007), составляет 0.603 м²/г, что примерно в 10 раз меньше величины удельной поверхности талька в нашей работе. При этом измеренные скорости растворения образцов талька имеют одинаковый порядок величины. Влияние pH раствора на скорость растворения талька показано на рис. 8.

**Рис. 8.** Зависимость скорости растворения талька от pH; • расчет по экспериментальным данным нашей работы, ▲ данные работы (Saldi et al., 2007).

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

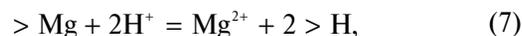
$$\log r = -0.467 \text{ pH} - 13.95, \quad (5)$$

или

$$r = 10^{-13.95} (a_{\text{H}^+})^{0.467}, \quad (6)$$

где $k_1 = 10^{-13.95}$ – константа скорости реакции растворения талька л, a_{H^+} – активность ионов водорода, моль/л.

Аналогичная зависимость ($r \sim a_{\text{H}^+}^{0.5}$) была получена в работе (Saldi et al., 2007), в которой предложено объяснение механизма растворения листовых силикатов на примере талька. Авторы данной работы предполагают, что растворение талька инициируется относительно быстрым высвобождением атомов Mg в результате разрыва связи Mg–O и образования водород-кислородных связей, поддерживающих баланс зарядов, посредством реакции обмена:



где $> \text{Mg}$ обозначает атом магния на поверхности талька. Структура талька состоит из слоя магни-ево-кислородных/гидроксильных октаэдров, зажатых между двумя слоями кремнекислородных тетраэдров. Кремнекислородные слои обособлены друг от друга и связаны между собой посредством магния: к каждому октаэдру Mg–O прикреплены четыре тетраэдра Si–O. В результате реакции обмена (уравнение 7) происходит частичное высвобождение Si–O тетраэдров и переход в растворенное состояние. Авторы приводят зависимость скорости

растворения r_+ от a_{H^+} , которая может быть выражена следующим уравнением:

$$r_+ = k_+ \left(a_{H^+}^2 / a_{Mg^{2+}} \right)^{1/n}, \quad (8)$$

где n обозначает стехиометрический коэффициент, равный числу тетраэдров Si–O, связанных с атомом Mg; в данном случае $n = 4$, и скорость растворения силиката пропорциональна $a_{H^+}^{+0.5}$.

Влияние органических лигандов на скорость растворения талька и серпентина

Как уже обсуждалось выше (рис. 3), присутствие органических лигандов приводит к увеличению скорости растворения силикатов магния. Наиболее ярко этот эффект выражен на начальной стадии растворения, например, скорость растворения серпентина в присутствии цитрата увеличивается в 3–4 раза. Также присутствие органических лигандов приводит к увеличению стационарной скорости растворения примерно на 0.1–0.2 логарифмические единицы для талька и 0.3–0.5 логарифмические единицы для серпентина по сравнению со скоростью, измеренной в растворах, содержащих только H⁺. Скорость растворения серпентина в присутствии

цитрата и оксалата достигает стационарного значения после выщелачивания ~4.5% общего количества магния, что примерно втрое выше, чем было получено в кислых растворах, не содержащих лиганды. В табл. 2 приведены стационарные концентрации Mg и Si и скорости растворения талька и серпентина в кислых растворах различного состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Растворение изученных слоистых природных силикатов, талька и серпентина, демонстрирует две стадии: быструю, с преимущественным выщелачиванием в раствор катионов магния, и медленную стехиометрическую стадию. Именно начальный инконгруэнтный этап растворения может быть наиболее перспективным в отношении развития технологий карбонизации, так как минимальный вынос каркас-образующих элементов предотвращает нежелательное образование вторичных минералов (например, глины), исключая двухвалентные катионы из процесса карбонизации и сильно снижающих проницаемость пород.

Неорганические и органические лиганды способствуют увеличению скорости растворения сили-

Таблица 2. Скорость растворения талька и серпентина в присутствии CO₂ и органических лигандов при 25°C. Концентрации цитрата и оксалата составили 1.0 мМ. Объемная скорость потока 0.7 мл/мин

Минерал	Лиганд	pH ₀	pH _{равн}	C _{Mg} , ×10 ⁻⁵ , моль/л	C _{Si} , ×10 ⁻⁵ , моль/л	log r(Mg), моль см ⁻² с ⁻¹	log r(Si), моль см ⁻² с ⁻¹
тальк	HCO ₃ ⁻	3.89	3.92	0.50	0.75	-15.47	15.43
серпентин	HCO ₃ ⁻	3.95	4.57	7.00	3.40	-15.40	-15.54
тальк	цитрат	3.01	3.01	0.50	0.60	-15.48	-15.53
тальк	цитрат	4.05	4.09	0.45	0.55	-15.52	-15.56
серпентин	цитрат	3.05	3.15	12.90	7.61	-15.14	-15.22
		2.99	3.10	14.50	7.70	-15.09	-15.19
		3.09	3.23	14.00	8.29	-15.10	-15.15
серпентин	цитрат	4.12	4.76	10.30	6.53	-15.24	-15.25
		4.03	4.54	11.00	5.97	-15.21	-15.30
серпентин	цитрат	5.14	6.50	9.16	6.18	-15.29	-15.28
тальк	оксалат	2.99	3.00	0.42	0.50	-15.56	-15.61
серпентин	оксалат	3.06	6.50	18.30	8.32	-14.99	-15.15
		3.02	6.30	16.50	9.50	-15.03	-15.10
серпентин	оксалат	5.09	6.25	7.00	5.50	-15.40	-15.33
серпентин	оксалат	6.50	7.12	4.00	3.50	-15.65	-15.57

катов магния за счет образования поверхностных комплексов, что приводит к отрыву от поверхности и переходу магния в раствор. Наиболее ярко этот эффект выражен на ранней стадии растворения минералов: в растворах органических кислот скорость увеличивается в 3–4 раза. Помимо этого, присутствие лигандов приводит к увеличению стационарной скорости растворения примерно на 0.3–0.5 логарифмические единицы по сравнению со скоростью, измеренной в растворах без органических лигандов.

Общее содержание Mg^{2+} , полученного при растворении серпентина в присутствии цитрата и оксалата к моменту установления стационарных скоростей растворения, составляет 4.5% от общего количества магния в образце минерала, что примерно в 3 раза больше по сравнению с содержанием магния в растворах, не содержащих лиганды.

Авторы выражают благодарность научному редактору М.В. Мироненко, рецензенту В.А. Алексееву и анонимному рецензенту за конструктивные замечания по содержанию рукописи и по оформлению материалов статьи.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-27-00035.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лебедев В. И. (1972) Некоторые кристаллохимические закономерности образования глинистых минералов в свете системы ионно-атомных радиусов. *Вестник ЛГУ*. **6**, 28–36.
- Aagaard P., Helgeson H. (1982) Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions; I, Theoretical considerations. *Am. J. Plant Sci.* **282**(3), 237–285.
- Amram K., Ganor J. (2005) The Combined Effect of pH and Temperature on Smectite Dissolution Rate Under Acidic Conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **69**(10), 2535–2546.
- Bales R., Morgan J. (1985) Dissolution kinetics of chrysotile at pH 7 to 10. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **49**(11), 2281–2288.
- Bonfils B., Julcour-Lebigue C., Guyot F., Bodéan F., Chiquet P., Bourgeois F. (2012) Comprehensive analysis of direct aqueous mineral carbonation using dissolution enhancing organic additives. *Int. J. Greenh. Gas Control.* **9**, 334–346.
- Chin P.-K. F., Mills G. (1991) Kinetics and mechanisms of kaolinite dissolution: effects of organic ligands. *Chem. Geol.* **90**(3–4), 307–317.
- Daval D., Hellmann R., Martinez I., Gangloff S., Guyot F. (2013) Lizardite serpentine dissolution kinetics as a function of pH and temperature, including effects of elevated pCO_2 . *Chem. Geo.* **351**, 245–256.
- Eloneva S., Puheloinen E., Kanerva J., Ekroos A., Zevenhoven R., Fogelholm C. (2010) Co-utilisation of CO_2 and steel-making slags for production of pure $CaCO_3$ – legislative issues. *J. Clean. Prod.* **18**(18), 1833–1839.
- Gerdemann S., Oconnor W., Dahlin D., Penner L., Rush H. (2007) Ex situ aqueous mineral carbonation. *Environ. Sci. Technol.* **41**(7), 2587–2593.
- Gislason S. R., Broecker W. S., Gunnlaugsson E., Snæbjörnsdóttir S., Mesfin K. G., Alfredsson H.A., Aradóttir E. S., Sigfusson B., Gunnarsson I., Stute M., Matter J. M., Arnarson M. Th., Galeczka I. M., Gudbrandsson S., Stockman G., Wolff-Boenisch D., Stefansson A., Ragnheidardóttir E., Flaathen, Gysia, Olssen J., K. Didriksen, S. Stipp, B. Menez and E.H. Oelkers T.A.P. (2014) Rapid solubility and mineral storage of CO_2 in basalt. *Energy Proc.* **63**, 4561–4574.
- Golubev S., Pokrovsky O. (2006) Experimental study of the effect of organic ligands on diopside dissolution kinetics. *Chem. Geol.* **235**(3–4), 377–389.
- Harrison A. L., Power I. M., Dipple G. M. (2013) Accelerated carbonation of brucite in mine tailings for carbon sequestration. *Environ. Sci. Technol.* **47**(1), 126–134.
- Hänchen M., Prigobbe V., Storti G., Seward T. M., Mazzotti M. (2006) Dissolution kinetics of forsteritic olivine at 90–150°C including effects of the presence of CO_2 . *Geochim. Cosmochim. Acta.* **70**(17), 4403–4416.
- Huijgen W., Comans R., Witkamp G. (2007) Cost evaluation of CO_2 sequestration by aqueous mineral carbonation. *Energy Convers. Manag.* **48**(47), 1923–1935.
- Kandji E. H. B., Plante B., Bussière B., Beaudoin G., Dupont P. (2017) Kinetic testing to evaluate the mineral carbonation and metal leaching potential of ultramafic tailings: Case study of the Dumont Nickel Project, Amos, Québec. *Appl. Geochem.* **84**, 262–276.
- Krevor S., Lackner K. S. (2011) Enhancing serpentine dissolution kinetics for mineral carbon dioxide sequestration. *Int. J. Greenh. Gas Control.* **5**(4), 1073–1080.
- Lasaga A. C. (1990) Atomic treatment of mineral-water surface reactions. In *Mineral-Water Interface Geochemistry* (Eds. Michael F. Hochella M. F., White A. F.). Reviews in Mineralogy vol. 23. Mineralogical Society of America, Washington DC, 17–85.
- Lechat K., Lemieux M., Molson J., Beaudoin G., Hebert R. (2016) Field evidence of CO_2 sequestration by mineral carbonation in ultramafic milling wastes, Thetford Mines, Canada. *Int. J. Greenh. Gas Control.* **47**, 110–121.
- Lu X., Carroll K. J., Turvey C. C., Dipple G. M. (2022) Rate and capacity of cation release from ultramafic mine tailings for carbon capture and storage. *J. Appl. Geochem.* **140**, 105285.
- Metz V., Ganor J. (2001) Stirring effect on kaolinite dissolution rate. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **65**(20), 3475–3490.
- Newlands K. C., Foss M., Matchei T., Skibsted J., Macphee D. E. (2017) Early stage dissolution characteristics of aluminosilicate glasses with blast furnace slag- and fly-ash-like compositions. *J. Am. Ceram. Soc.* **100**(5), 1941–1955.
- Olsen A. A., Rimstidt D. (2008) Oxalate-promoted forsterite dissolution at low pH. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **72**(7), 17–58–1766.
- Park A., Fan L. (2004) CO_2 mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process. *Chem. Eng. Sci.* **59**, 5241–5247.
- Prigobbe V., Hänchen M., Werner M., Baciocchi R., Mazzotti M. (2009) Mineral carbonation process for CO_2 sequestration. *Energy Procedia.* **1**(1), 4885–4890.
- Prigobbe V., Mazzotti M. (2011) Dissolution of olivine in the presence of oxalate, citrate, and CO_2 at 90°C and 120°C. *Chem. Eng. Sci.* **66**(24), 6544–6554.

- Pokrovsky O., Schott J. (2000) Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25°C and pH from 1 to 12. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **64**(19), 3313–3325.
- Saldi G., Köhler S., Marty N., Oelkers E. (2007) Dissolution rates of talc as a function of solution composition, pH and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **71**(14), 3446–3457.
- Schott J., Berner R.A. (1985) Dissolution mechanisms of pyroxenes and olivines during weathering. In *The Chemistry of Weathering* (Eds. Drever J.I.). NATO ASI Ser., Ser. C: Math. Phys. Sci. **149**, 35–53.
- Stumm, W. (1992) Chemistry of the Solid-Water Interface. N.Y., Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, 428.
- Stumm W. (1997) Reactivity at the mineral-water interface: dissolution and inhibition. *Colloids Surf., A* **120**(1–3), 143–166.
- Sun C., Yao Z., Wang Q., Guo L., Shen X. (2023) Theoretical study on the organic acid promoted dissolution mechanism of forsterite mineral. *Appl. Surf. Sci.* **614**, 156063.
- Teir S., Kuusik R., Fogelholm C. (2007) Production of magnesium carbonates from serpentinite for long-term storage of CO₂. *Int. J. Miner. Process.* **85**(1–3), 1–15.
- Tsomaia N., Brantley S., Hamilton J., Pantano C., Mueller K. (2003) NMR evidence for formation of octahedral and tetrahedral Al and repolymerization of the Si network during dissolution of aluminosilicate glass and crystal. *Am. Min.* **88**, 54–67.
- Wang H., Feng Q., Liu K. (2016) The dissolution behavior and mechanism of kaolinite in alkali-acid leaching process. *Appl. Clay Sci.* **132–133**, 273–280.
- Wang F., Dreisinger D., Jarvis M., Hitchens T. (2019) Kinetics and mechanism of mineral carbonation of olivine for CO₂ sequestration. *Miner. Eng.* **131**, 185–197.
- Weissbart E., Rimstidt J. (2000) Wollastonite: Incongruent dissolution and leached layer formation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **64**(23), 4007–4016.
- Wogelius R., Walther J. (1991) Olivine dissolution at 25°C: Effects of pH, CO₂, and organic acids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**(4), 943–954.
- Wogelius R., Walther J. (1992) Olivine dissolution kinetics at near-surface conditions. *Chem. Geol.* **97**, 101–112.
- Zevenhoven R., Teir S., Eloneva S. (2008) Heat optimization of a staged gas-solid mineral carbonation process for long-term CO₂ storage. *Energy.* **33**(2), 362–370.

EFFECT OF pH, CO₂ AND ORGANIC LIGANDS ON THE KINETICS OF TALC AND LIZARDITE DISSOLUTION

O. N. Karaseva^{a,*}, L. Z. Lakshtanov^a, D. A. Khanin^a, A. S. Proskuryakova^a

^a*Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences
Acad. Osyp'yana st., 4, Chernogolovka, 142432 Russia*

*e-mail: olga@iem.ac.ru

Received: October 8, 2023

Revised: November 13, 2023

Accepted: November 21, 2023

Natural sheet magnesium silicates are potential sources of divalent cations, which are necessary for the mineralization of CO₂ in the carbonates. In order to study the influence of inorganic (HCO₃⁻) and organic (oxalate and citrate) ligands on the kinetics of dissolution of talc and serpentine, experiments were performed in a flow-through reactor at 25°C. Dissolution rates of natural silicates r (mol cm⁻² s⁻¹) in solutions of various compositions were calculated at the stationary stage of dissolution after a rapid initial stage, which is characterized by the formation of a surface leached layer depleted in magnesium. The presence of ligands increases the dissolution rate of magnesium silicates due to the formation of surface complexes, which leads to separation of magnesium from the surface and transition into solution. Initial incongruent stage may be the most promising for the development of carbonation technologies, since the minimum removal of the network-forming elements prevents the undesirable formation of secondary minerals (for example, clays), which exclude divalent cations from the carbonation process and greatly reduce the permeability of rocks.

Keywords: mineral carbonation, talc, serpentine, dissolution, kinetics, organic acids, citrates, oxalates, bicarbonates