

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.3.032.4:661.632.1

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ДУНИТОВОГО СЕРПЕНТИНА ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ

А. А. БЕГЛЯРЯН, Н. О. ЗУЛУМЯН, А. Р. ИСААКЯН,  
А. А. ГАБРИЕЛЯН и А. М. ТЕРЗЯН

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения  
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргютяна 2-ой пер., д. 10  
Факс: (374-10) 231275 E-mail: hayk\_b@mail.ru

Поступило 16 III 2015

Исследовано поведение серпентинита Шоржинского месторождения Армении, образованного из дунита, при термоллизе в интервале температур 396-1128°C.

Для получения более полной информации о термически индуцированных процессах и фазовых превращениях (в частности, образование форстерита ( $Mg_2SiO_4$ )), протекающих в исследуемом образце, нами был использован новый подход к кислотной обработке термообработанных образцов, который позволил, наряду с соединениями магния и железа, выделить из структуры серпентина  $(Mg(Fe))_6[Si_4O_{10}](OH)_8$  и перевести в раствор кремниевые кислоты, обусловленные орто-  $(SiO_4)^{4-}$ , ди-  $[Si_2O_7]^{6-}$  и т.п. силикатными анионами. С помощью химического анализа было обнаружено количество этих кислот, а также соединений магния в растворе. Исследуемый серпентинит был подвергнут ДТА, а образцы серпентинита, термообработанного при разных температурах, а также непрореагировавших остатков, полученных после выщелачивания образцов, были изучены с помощью рентгенофазового анализа.

Полученные данные дают представление об особенностях формирования силикатного слоя данного образца и воздействии кислотной обработки на выходы соединений, извлекаемых из дегидратированной породы. Все это представляет большой интерес и ценность для разработки рентабельной технологии, основанной на термокислотной обработке ультраосновных серпентинизированных пород.

Рис. 3, табл. 2, библиографических ссылок 27.

Большая распространенность в земной коре серпентинизированных ультраосновных пород, в частности серпентинитов, делает их весьма

перспективным источником для извлечения ряда полезных веществ, включая соединения магния и диоксиды кремния [1-6]. В этом аспекте особый интерес представляют исследования, направленные на изучение термически индуцированных превращений, протекающих в различных модификациях серпентинов: хризотилах [7-13], лизардитах [14-23], антигоритах [24, 25]. Полученные результаты позволяют не только выявить структурные особенности силикатных слоев, а также проникнуть в механизм протекания гидротермальных процессов на стадии формирования серпентинов в "серпентинизирующем" растворе, что поможет создать предпосылки для разработки рентабельной технологии обработки серпентинитов [24-26] .

Как известно, серпентины относятся к группе филосиликатов, т. е. слоистых силикатов, с обобщенной химической формулой  $(Mg(Fe))_6[Si_4O_{10}](OH)_8$  [27]. Наиболее распространенными являются три модификации серпентиновых минералов: хризотилы, лизардиты и антигориты.

Основные положения, установленные в результате многочисленного изучения поведения серпентиновой группы минералов при термическом воздействии следующие. При нагревании они в области температур 600-800°C обычно подвергаются фазовым изменениям, включая процесс дегидроксиляции, который в некоторых случаях наблюдается уже при температуре 400°C [24-26]. По этой причине на кривых дифференциально-термического анализа (ДТА) для всех серпентинов в указанном температурном интервале очень часто наблюдается довольно интенсивный эндотермический эффект, сопровождающийся потерей массы, которая, как отмечается во многих работах, обусловлена аморфизацией, дегидроксиляцией минерала и удалением гидроксильных вод [7-26]. За этим эффектом в области температур 810-820°C следует ярко выраженный экзотермический эффект, вызванный образованием форстерита и частично клиноэнстатита из аморфной массы минерала. Дальнейшее нагревание до 1000°C способствует рекристаллизации образованного форстерита и образованию кристаллов клиноэнстатита. Наблюдаемый в некоторых случаях низкой интенсивности экзотермический пик в области температур 1160-1260°C связан с процессом рекристаллизации протоэнстатита [28].

Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению термически индуцированных процессов различных модификаций серпентинов, механизмы дегидроксиляции, дегидратации, а также высокотемпературных процессов кристаллизации остаются не до конца изученными.

Благодаря использованию нового комплексного подхода к физико-химическим методам исследований серпентинизированных пород удалось доказать, что в зависимости от разновидности ультраосновных ма-

теринских пород (дуниты, перидотиты, пироксениты), вовлеченных в процесс серпентинизации, и от условий формирования, серпентины приобретают не только различную кристаллическую структуру, но и разные структурные особенности внутри одной полиморфной модификации [24-26].

Необходимо отметить, что в основе физико-химических исследований лежит недавно разработанный подход к кислотной обработке термообработанных серпентинитов [1, 2]. Этим методом обнаружено, что при нагревании серпентинового минерала процесс дегидроксиляции сопровождается разрывом ненасыщенных Si-O(Si) связей в гексагональных силикатных слоях, приводя к расчленению двухмерного силикатного слоя на силикатные анионы различной сложности, включая орто- $(\text{SiO}_4)^{4-}$ , ди-  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  и т.д. силикатные анионы, и отделению первичных ортосиликатных анионов от метасиликатных  $[(\text{SiO}_3)^2]_n$ , изначально вовлеченных в процесс серпентинизации из оливинов  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  и пироксенов  $(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ , соответственно [24-26]. При этом поведение того или иного серпентинового минерала при термическом воздействии зависит от расположения, соотношения и распределения этих анионов в силикатных слоях [26].

Для более полного подтверждения вышесказанного необходимо провести аналогичное исследование поведения при термоллизе ряда серпентинизированных пород, взятых из различных месторождений. В данной работе в качестве предмета исследований выбран образец серпентинита Шоржинского месторождения Армении.

Такого рода исследовательские работы помогут найти структурные факторы, управляющие поведением серпентинов при различных термодинамических и химических воздействиях, что в конечном итоге не только пополнит геологические и минералогические знания об этих минералах, но и позволит заранее прогнозировать и рассчитать оптимальные параметры для получения наибольших выходов как соединений магния и железа, так и диоксидов кремния.

## Экспериментальная часть

Изучался образец Ш-1\* серпентинита из железомagneзиального дунита месторождения Шоржа (Армения). Поскольку образец был магнетитизирован минералом артинит  $\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , то для очистки он сперва предварительно был измельчен и просеян через сито 250 отв.  $\text{см}^{-2}$ , затем при комнатной температуре был обработан 10% раствором соляной кислоты HCl и после высушивания выдерживался 1 ч при

---

\* Авторский номер

температурах 396, 441, 496, 553, 594, 647, 702, 748, 801, 852, 893, 952, 1000 и 1128°C. Затем он обрабатывался разбавленным раствором соляной кислоты в течение 10 мин согласно подходу, описанному в работе [1]. Химический состав очищенного образца серпентинита приведен в табл. 1.

Таблица 1

**Химический состав исследуемого образца серпентинита, полученного после кислотной обработки 10% раствором HCl**

Содержание, %					
SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	непрореагировавший остаток	п. п. п.	Σ
43.24	10.50	32.00	2.80	11.88	100.42

РФА проводился методом порошков на дифрактометре "ДРОН-3" (Россия) с использованием CuK $\alpha$ -излучения и никелевого фильтра. Съемку проводили в интервале углов  $2\theta = 8^\circ$ - $80^\circ$  при комнатной температуре на воздухе. Скорость движения счетчика 2 град·мин<sup>-1</sup>. Все фиксируемые рефлексы были расшифрованы и идентифицированы с помощью компьютерной базы данных JCPDS-ICDD 1999 года,

ДТА был проведен на дериватографе "Derivatograph Q-1500D" фирмы МОМ (Венгрия) в среде атмосферы со скоростью нагрева 10°C мин<sup>-1</sup>.

Для выяснения процессов при аморфизации минерала, протекающих во время нагревания, кроме ДТА, каждый образец после термической обработки при вышеуказанных температурах подвергался РФА. Затем после кислотной обработки проводился количественный химический анализ полученного раствора (табл. 2), а также РФА не прореагировавшего с кислотой остатков.

### Обсуждение результатов

Результаты ДТА исследуемого образца представлены на рис. 1. Согласно РФА, в исследуемом образце Ш-1 содержатся две разновидности серпентинов, из которых преобладающей является антигоритовая (Card № 07-0417 (рис. 2). На кривой ДТА минимум эндотермического эффекта, вызванного его фазовым переходом, составляет 770°C (рис. 1). В образце содержится также некоторое количество клинохризотила (Card №31-0808) (рис. 2), фазовое разложение которого на кривой ДТА проявляется эндотермическим явлением в виде плеча с минимумом около температуры 690°C (рис. 1).

Результаты химического анализа образца Ш-1, термически обработанного при разных температурах (табл. 2), показали, что, несмотря на плавное уменьшение содержания воды в кристаллической решетке сер-

пентина, относительно одинаковые, но невысокие значения выходов  $\text{SiO}_2$ , рассчитанные для перешедших в раствор кремниевых кислот, а также примерно одинаковые выходы соединений магния прослеживаются вплоть до  $553^\circ\text{C}$  включительно. Эти данные свидетельствуют о том, что, хотя процесс перехода минерала в аморфную фазу и начался, однако заметные фазовые изменения до этой температуры еще не протекают.

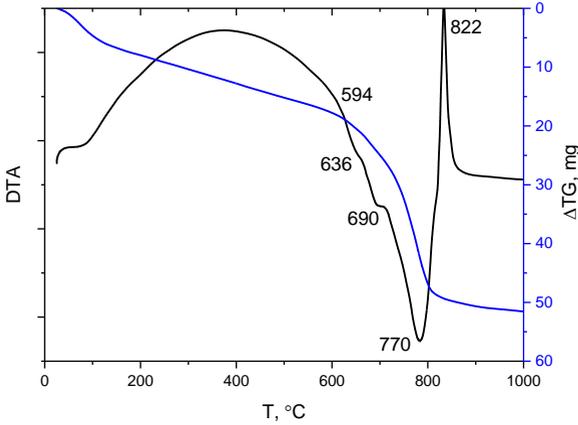


Рис. 1. Кривая ДТА образца серпентинита Ш-1.

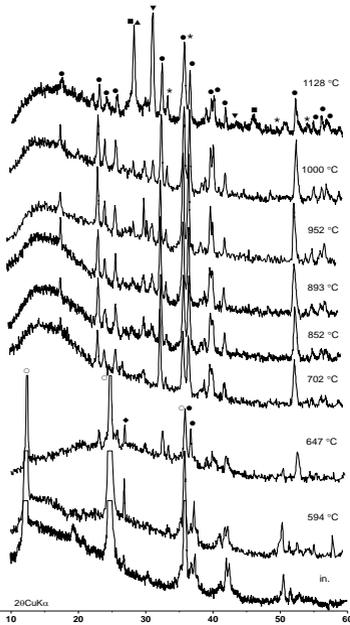


Рис. 2. Дифрактограммы образцов серпентинита Ш-1: in. – исходного и термообработанных при указанных температурах в течение 1 ч. ○ – серпентин, ● – форстерит, ▲ – клиноэнстатит, ▼ – ортоэнстатит, ■ – протоэнстатит, \* – гематит, ◆ – аксессуар.

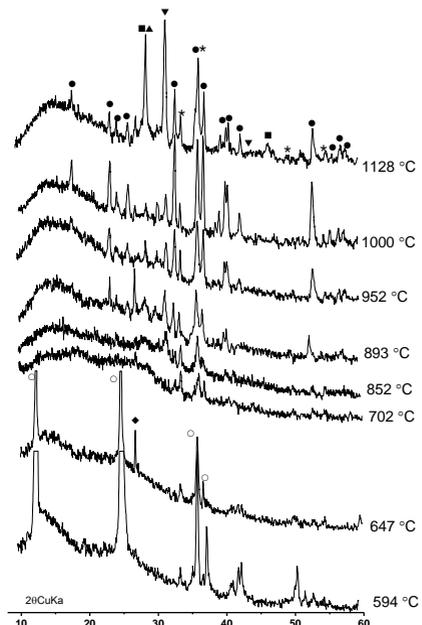


Рис. 3. Дифрактограммы остатков, полученных после кислотной обработки термообработанных при указанных температурах в течение 1 ч образцов серпентинита Ш-1. ○ – серпентин, ● – форстерит, ▲ – клиноэнстатит, ▼ – ортоэнстатит, ■ – протоэнстатит, \* – гематит, ◆ – аксессуар.

**Результаты химического анализа основных компонентов, извлекаемых из образцов очищенного серпентинита Ш-1, выдержанных при указанных температурах в течение 1 ч**

Содержание, %							
T, °C	остаток, %	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	п.п.п., %	11.88 – п.п.п., %	сумма, %
396	81.02	0.73	3.12	4.12	11.42	0.46	100.41
441	80.80	0.84	1.87	5.00	11.39	0.49	99.90
496	80.56	0.88	1.72	5.50	10.95	0.93	99.61
553	78.83	0.91	2.92	6.00	10.82	1.06	99.48
594	75.72	2.65	2.28	9.75	9.36	2.52	99.76
647	54.86	9.41	3.02	26.25	5.36	6.52	98.90
702	49.49	12.82	3.37	32.50	2.70	9.18	100.88
748	57.81	12.99	1.50	26.25	1.06	10.82	99.61
801	53.42	16.08	1.35	27.50	0.97	10.91	99.32
852	56.18	14.50	1.35	26.25	0.85	11.03	99.13
893	65.65	12.50	1.30	20.00	0.41	11.47	99.86
952	72.62	9.91	0.78	16.25	–	–	99.56
1000	93.52	1.44	0.21	4.50	–	–	99.67

Заметное увеличение концентраций в растворе кремниевых кислот и соединений магния (2.65 и 9.75%, соответственно), а также резкое увеличение количества выделенной воды (2.52%) наблюдаются для образца, термообработанного при 594°C. Все это указывает на начало процесса дегидроксидации, приводящего к разрыву Si-O(Si) связей [24-26] вплоть до образования силикатных анионов, переходящих в раствор. Иначе говоря, температуру 600°C можно примерно принять за начало разрушения силикатного слоя данного образца серпентина (это в первую очередь относится к клинохризотилу). Более того, как показали результаты рентгенофазового анализа, с этой же температуры начинается оформление нанокристаллов форстерита (Card №85-1362) (рис. 2). Это указывает на то, что на определенных участках силикатных слоев исследуемого образца воспроизводится такое количество расположенных рядом ортосиликатных анионов, которые уже при этой температуре легко инициируют локальное образование кристаллического форстерита без дополнительных энергетических затрат, необходимых для заметных миграций SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> и Mg<sup>2+</sup> ионов. По всей вероятности, выдерживание данного образца при этой температуре в течение 1 ч также повлияло на образование форстерита.

Начиная с температуры 600°C переходу кристаллической структуры серпентина в аморфную фазу, сопровождаемому параллельным возникновением кристаллов форстерита, можно дать следующее объяснение. Силикатные слои клинохризотила и антигорита, содержащихся в кристаллической решетке исследуемого образца, были сформированы, главным образом, за счет поликонденсации ортокремниевых кислот, в свою очередь, предварительно образованных в серпентинизирующем растворе из гидратированных ортосиликатных анионов. Именно это является причиной того, что дегидроксиляция серпентиновых пакетов и расчленение силикатных слоев в конкретном фрагменте силикатного слоя воспроизводит большое количество ортосиликатных анионов, которые сразу же локально инициируют возникновение нанокристаллов форстерита. Согласно нашему представлению, формирование силикатных слоев по такому механизму могло иметь место в том случае, когда в процессе серпентинизации принимали бы участие такие первичные минералы, как оливин (разновидности оливиновых или дунитовых пород), или же наряду с оливином в том или ином количестве хорошо оформленный пироксен (разновидности дунитовых или перидотитовых пород), который, если бы и вовлекался в процесс серпентинизации, то только после полного расхода оливина.

Несмотря на то, что в образце, термообработанном при 647°C, еще обнаруживается непрореагировавший антигорит, тем не менее, параллельно прослеживается образование заметного количества форстерита (рис. 2). С другой стороны, при кислотной обработке этого образца количество  $\text{SiO}_2$ , переходящего в раствор, составляет 9.41, а  $\text{MgO}$  — 26.25% (табл. 2). В то же самое время в остатке, не прореагировавшем с кислотой, не обнаруживается форстерит (рис. 3). Все это указывает на то, что при указанной температуре в форстерите возникают хаотично направленные дефектные нанокристаллы, которые легко разрушаются при кратковременном воздействии разбавленных кислот.

Следя за выходами  $\text{SiO}_2$ , переходящих в раствор (табл. 2), и интенсивностями рефлексов отражения форстерита на дифрактограммах соответствующих образцов, которые неизменно растут (рис. 2), можно утверждать, что до температуры 800°C имеет место процесс разрыва  $\text{Si-O(Si)}$  связей, который сопровождается параллельным формированием плохо оформленных кристаллов низкотемпературного форстерита.

Для образца, термообработанного при 702°C, на рентгенограмме отсутствуют рефлексыв отражения, свойственные антигориту, и обнаруживаются рефлексыв, вызванные форстеритом (рис. 2), а в растворе после кислотной обработки фиксируется наибольший выход соединений магния (табл. 2). Эти данные свидетельствуют о том, что именно при этой температуре деструкция и дегидроксиляция серпентина достигают наибольшей степени.

Заметное уменьшение количества MgO, переходящего в раствор, при неизменном выходе SiO<sub>2</sub>, наблюдаемом для образца, выдержанного при 748°C (табл. 2), скорее всего, обусловлено уплотнением полностью не разрушенных серпентиновых пакетов, вызванным удалением воды после процесса дегидроксиляции.

Необходимо отметить, что несмотря на то, что на кривой ДТА минимум эндотермического эффекта, обусловленного разрушением антигорита, составляет 770°C, на рентгенограмме образца, термообработанного при 702°C, рефлексы антигорита не обнаруживаются (рис. 2 и 3). Такое несоответствие можно объяснить влиянием временного фактора на фазовые превращения.

Для образцов, обработанных в температурном диапазоне 801-852°C, прослеживается заметное увеличение выходов SiO<sub>2</sub> при сравнительно неизменных количествах MgO, переходящих в раствор (табл. 2.). Это обстоятельство можно связать с процессом расчленения силикатного слоя минерала, протекающего с отделением ортосиликатных анионов от готовых метасиликатных анионов, вовлекаемых в процесс образования клиноэнстатита. Как видно из рентгенограммы непрореагировавшего остатка, полученного после кислотной обработки образца, выдержанного при 852°C, сформированный клиноэнстатит не растворяется разбавленными кислотами.

Дальнейшее повышение температуры термообработки до 893°C и выше приводит к последовательному уменьшению выходов SiO<sub>2</sub> и MgO, что можно, с одной стороны, объяснить образованием укрупненных хорошо оформленных кристаллов форстерита с упорядоченной направленностью, не подверженных кратковременному воздействию разбавленных кислот, а с другой – уплотнением расчленённых полностью не разрушенных силикатных слоев серпентина.

На рентгенограмме образца, термообработанного при 1128°C, появляются рефлексы отражения, характерные для протоэнстатита, которые уже инертны к разбавленным кислотам.

Тот факт, что из образцов, термообработанных в температурном интервале от 647 до 893°C, в раствор переходят одинаковые количества кремниевых кислот и соединений магния (табл. 2), а на рентгенограммах наблюдаются сравнительно одинаковой интенсивности рефлексы отражения, свойственные форстериту, говорит о том, что уже при 647°C серпентинизированная порода уже полностью разрушилась, несмотря на то, что при этой температуре часть воды (8.11%), образованная из гидроксидов, не успела еще удалиться. Более того, за разрушением минерала непременно следовал процесс образования основной массы кристаллического форстерита. Все эти явления на кривой ДТА проявляются в температурном интервале 600-770°C в виде яркого эндотермического эффекта с узким контуром и минимумом 712°C, который

является наложением эндотермических процессов, вызванных дегидроксилизацией, удалением воды и разрывом Si-O(Si) связей, рядом экзотермических процессов, связанных с образованием воды и большей частью кристаллов форстерита (рис. 1).

Как видно из результатов рентгенофазового анализа непрореагировавших остатков, отобранных после кислотной обработки термообработанных образцов, кристаллы форстерита, образованные при 647°C и в вышеуказанном температурном интервале, до такой степени неупорядоченные, что очень быстро и полностью реагируют с разбавленной кислотой. Лишь на дифрактограмме остатка, полученного для образца, выдержанного при 748°C, фиксируются наиболее интенсивные рефлексы, вызванные образованием устойчивых к кислотному воздействию кристаллов форстерита. Такая картина прослеживается вплоть до 852°C, несмотря на то, что в температурном интервале 800-850°C имеет место повторное образование кристаллического форстерита, которое на кривой ДТА проявляется в виде экзотермического эффекта с максимумом 822°C.

Как уже было сказано выше, это тот случай, когда небольшая часть воспроизведенных ортосиликатных  $\text{SiO}_4^{4-}$  анионов осталась в аморфной массе минерала и только за счет миграции они были вовлечены в процесс формирования кристаллов форстерита в указанном температурном интервале. Можно предположить, что при таких температурах возникают хорошо оформленные и правильно направленные кристаллы форстерита, которые не подвергаются кратковременному воздействию разбавленных кислот. Именно по этой причине на дифрактограммах остатков, выделенных из образцов, выдержанных при 852 и 893°C, наблюдается увеличение интенсивностей рефлексов отражения форстерита, несмотря на то, что выходы кремниевых кислот и соединений магния из образцов, обработанных при этих температурах, остались те же.

Судя по экзотермическому эффекту и не очень интенсивным рефлексам отражения форстерита, наблюдаемым на рентгенограмме остатка, полученного для термообработанного при 852°C образца, можно утверждать, что доля  $\text{SiO}_4^{4-}$  анионов, принимающих участие в формировании форстерита путем миграции, достаточно мала. Заметный рост интенсивностей рефлексов отражения форстерита наблюдается для остатков, выделенных после кислотной обработки образцов, термообработанных при температурах выше 892°C. Иначе говоря, началом процесса перекристаллизации форстерита, сопровождаемым упорядочением и укрупнением его кристаллов, можно принять температуру 950°C. В образце, выдержанном при 1000°C, имеются уже кислотоустойчивые кристаллы форстерита, что подтверждается результатами химического анализа (табл. 2).

Таким образом, на основе проведенных исследований термолита образца Ш-1 из месторождения Шоржа (Армения) удалось установить, что, в зависимости от особенностей организации силикатного слоя серпентина может иметь место образование двух разных по степени оформленности кристаллов форстеритов: низкотемпературного и высокотемпературного в области температур 600-700 и 800-820°C, соответственно. При этом низкотемпературный форстерит при нагреве вплоть до 893°C не подвергается рекристаллизации и легко поддается кратковременному кислотному воздействию, в то время как высокотемпературный форстерит отличается кислотоустойчивостью.

Результаты экспериментов показали, что при термолите данного образца разрушение силикатного слоя, которое начинается при 594°C, приводит к одновременному освобождению такого количества ортосиликатных анионов, которое сразу же без дополнительных энергетических затрат способствует локальному образованию низкотемпературного форстерита. В этом случае на кривой ДТА эндотермический эффект имеет более зауженную форму, что является результатом наложения эндотермических процессов дегидроксиляции, дегидратации, разрыва Si-O(Si) связей и экзотермических процессов образования воды и кристаллов низкотемпературного форстерита. При этом экзотермический эффект в интервале температур 800-820°C, вызванный образованием высокотемпературного форстерита за счет миграции  $\text{SiO}_4^{4-}$  анионов, отличается низкой интенсивностью.

Такое поведение характерно для тех серпентинов, силикатный слой которых в основном формировался в процессе поликонденсации ортокремниевой кислоты, образованной за счет гидратации ортосиликатных анионов, перешедших в серпентинизирующий раствор при растворении, главным образом, оливинов.

Таким образом, полученные результаты позволили выявить особенности организации силикатных слоев данного образца серпентина и на основании полученных данных не только описать механизм образования его силикатных слоев, но и представить гидротермальные процессы, предшествующие серпентинизации.

Работа выполнена в рамках гранта 13YR-1D0005 Госкомитета по науке МОН РА.

# ԴՈՒՆԻՏԱՅԻՆ ՍԵՐՊԵՆՏԻՆԻ ՎԱՐՔԱԳԻԾԸ ՋԵՐՄԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ն. Ա. ԲԵԳԼԱՐՅԱՆ, Ն. Ն. ԶՈՒԼՈՒՄՅԱՆ, Ա. Ռ. ԻՍԱԿԱԿՅԱՆ,  
Ա. Ա. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ և Ա. Մ. ԹԵՐԶՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է Հայաստանի Շորժա հանքավայրից վերցրած դունիտային սերպենտինի փորձանմուշի վարքագիծը, ջերմաքայքայելով դրան 396-1128°C ջերմաստիճանային միջակայքում:

Ստանալու համար հետազոտվող փորձանմուշում ջերմոլթյամբ հարուցված պրոցեսների և ֆազային փոխարկումների առավել լիարժեք պատկերը օգտագործվել է ջերմամշակված նմուշների թթվային մշակման մեր կողմից առաջարկված նոր մոտեցումը, որի արդյունքում մագնեզիումի և երկաթի միացությունների հետ համատեղ հաջողվում է սերպենտինից  $(Mg(Fe))_6[Si_4O_{10}](OH)_8$ , առանձնացնել նաև օրթո- $(SiO_4)^{4-}$ , դի- $[Si_2O_7]^{6-}$  և այլ սիլիկատային անիոններով պայմանավորված սիլիկատթթուներ և տեղափոխել լուծույթ: Քիմիական անալիզի օգնությամբ որոշվել են սիլիկատթթուների քանակները, ինչպես նաև մագնեզիումի քանակը լուծույթում: Ուսումնասիրվող սերպենտինիտը ենթարկվել է դիֆերենցիալ ջերմային անալիզի, իսկ տարբեր ջերմաստիճաններում մշակված սերպենտինիտի նմուշները, ինչպես նաև տարավալցման արդյունքում չփոխազդած նմուշները ուսումնասիրված անալիզի:

Ստացված տվյալները պատկերացում են տալիս տվյալ նմուշի սիլիկատային շերտի ձևավորման, ինչպես նաև դեհիդրատացված հանքանյութից թթվային մշակումով կորզված միացությունների մասին: Այս ամենը ներկայացնում է մեծ հետաքրքրություն և արժեք սերպենտինացված ուլտրահիմնային ապարների ջերմաթթվային մշակման շահութաբեր տեխնոլոգիայի ձևավորման համար:

## THE INVESTIGATION OF THE BEHAVIOR OF SERPENTINE FROM DUNITE UPON THERMOLYSIS

H. A. BEGLARYAN, N. H. ZULUMYAN, A. R. ISAHAKYAN,  
A. A. GABRIELYAN and A. M. TERZYAN

Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS RA  
10, lane 2, Argutyan Street, Yerevan, 0051, Armenia  
Fax: (374-10) 231275, E-mail: hayk\_b@mail.ru

The behavior of serpentinite formed from dunite and located in one of the deposits of Shordza in Armenia has been studied during thermolysis within the temperature range of 396-1128°C.

A new approach to the acid processing of heated serpentinites has been used in order to collect more complete information about the temperature induced processes and phase transformations, particularly the forsterite formation ( $Mg_2SiO_4$ ) that occur in the test specimens. This method is capable of releasing ortho- $(SiO_4)^{4-}$ , di- $[Si_2O_7]^{6-}$  and other silicate anions from the structure of serpentinite  $(Mg(Fe))_6[Si_4O_{10}](OH)_8$  and moving them into solution in the form of soluble silicic acids along with the compounds of magnesium and iron. The amount of these acids and magnesium compounds has been discovered in the solution by means of chemical analysis. The serpentinite sample has undergone DTA. The specimens of the serpentinite heated at different temperatures and the unreacted residua remained after the leaching samples have been studied by X-ray phase analysis.

The collected data have provided insight into the specificity of the silicate layer formation peculiar to the serpentine specimen and the influence of the acid processing on the yields of the compounds extracted from the dehydrated rock. All these are of great interest and value for the development of a cost effective technology based on the thermoacid processing of ultra basic serpentinous rocks.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Оганесян З.Г. // ЖПХ, 2007, т. 80, №6, с. 1045.
- [2] Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Овсепян Т.А., Казанчян А.М., Терзян А.М. Пат. №2407704, РФ, 2010.
- [3] Velinskii V.V., Gusev G.M. // J. Min. Sci., 2002, v. 38, №4, p.402.
- [4] Teir S., Revitzer H., Eloneva S., Fogelholm C.-J., Zevenhoven R. // Int. J. Miner. Process, 2007, v. 83, p. 36.
- [5] Гладикова Л. А., Тетерин В. В., Фрейдлина Р. Г. // ЖПХ, 2008, т. 81, №5, с. 852.
- [6] Fedoročková A., Hreus M., Raschman P., Sučik G. // Miner. Eng., 2012, v. 32, p. 1.
- [7] Ball M.C., Taylor H.F.W. // Mineral. Mag., 1963, v. 33, p. 467.
- [8] Brindley G.W., Hayami R. // Clays Clay Miner., 1964, v. 12, p. 35.
- [9] Weber J.N., Greer R.T. // Am. Mineral., 1965, v. 50, №3-4, p. 450.
- [10] Naumann A.W., Dresher W.H. // Am. Mineral., 1966, v. 51, p. 1200.
- [11] Brindley G.W., Narahari Achar B.N., Sharp J.H. // Am. Mineral., 1967, v. 52, p. 1697.
- [12] Cattaneo A., Gualtieri A.F., Artioli G. // Phys. Chem. Miner., 2003, v. 30, p. 177.
- [13] Zaremba T., Krzakała A., Piotrowski J., Garcoirz D. // J. Therm. Anal. Calorim., 2010, v. 101, p. 479.
- [14] Trittschack R., Grobéty B. // Eur J Mineral., 2012, v. 24, №1, p. 47.
- [15] Gualtieri A.F., Giacobbe C., Viti C. // Am. Mineral., 2012, v. 97, p. 666.
- [16] Brindley G.W., Zussman J. // Am. Mineral., 1957, v. 42, p. 461.
- [17] Campbell F.E., Roeder P. // Am. Mineral., 1968, v. 53, p. 257.
- [18] MacKenzie K.J.D., Meinhold R.H. // Am. Mineral., 1994, v. 79, №1-2, p. 43.
- [19] Perrillat J.P., Daniel I., Koga K., Reynard B., Cardon H., Crichton W.A. // Earth Planet Sci. Lett., 2005, v. 236, №3-4, p. 899.
- [20] Hrsak D., Malina J., Hadzipasic A.B. // Mater. Technol., 2005, v. 39, №6, p. 225.
- [21] Gürtekin G., Albayrak M. // Miner. Res. Exp. Bull., 2006, v. 133, p. 41.
- [22] Hrsak D., Sucik G., Lazik L. // Metal., 2008, v.47, №1, p. 29.
- [23] Viti C. // Am. Mineral., 2010, v. 95, p. 631.
- [24] Зулумян Н.О., Папахчян Л.Р., Исаакян А.Р., Бегларян А.А., Терзян А.М. // Геохимия, 2011, №9, с. 993 [Geochem. Int., 2011; v. 49, №9, p. 937].
- [25] Зулумян Н.О., Папахчян Л.Р., Терзян А.М., Исаакян А.Р., Бегларян А.А. // ТОХТ, 2013, т. 47, №2, с. 235 [Theor. Found. Chem. Eng., 2013, v. 47, №2, p. 185].
- [26] Zulumyan N.H., Mirgorodski A.P., Isahakyan A.R., Beglaryan H.A. // J. Therm. Anal. Calorim., 2014, v. 115, №2, p. 1003.
- [27] Дир В.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Пороодообразующие минералы. М., Мир, 1966, т. 4, 482 с.
- [28] Ивакова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л., Недра, 1974, 399 с.