

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
Մ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆԻ անվան ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԵՎ ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ
ՔԻՄԻԱՅԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏ**

ԱՐԹՈՒՐ ԱՆԴՐԱՆԻԿԻ ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ

ԱՏԵՆԱԽՈՍՈՒԹ ԹՅՈՒՆ

**Սերաֆեստիններից ստացված ամորֆ սիլիկատոդի
կառուցվածքային առանձնահատկությունների ազդեցությունը
β-վոլ աստիճանի սինթեզի պայմանների և ելքի վրա**

Բ.00.01–Անօրգանական քիմիամասնագիտությամբ

**Քիմիական գիտությունների թեկնածուի
գիտական աստիճանի հայցման համար**

Գիտական ղեկավար՝

քիմիական գիտությունների դոկտոր Ն.Յ. Չոբլոկյան

ԵՐԵՎԱՆ – 2016

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

ՆԵՐԱԾՈՒԹՅՈՒՆ	4
ԳԼՈՒԽ I.....	Ошибка! Закладка не определена.
ԳՐԱԿԱՆ ԱՎՆԱՐԿ	9
§ 1.1. Սիլիկատներ	9

§ 1.2. Սիլիկահողեր	15
§ 1.3. Առաջնային և երկրորդային ապարագոյացնող միներալներ	19
§ 1.4. Սերպենտինները որպես երկրորդային միներալներ	20
§ 1.5. Վոլաստոնիտի բնութագիրը	Ошибка! Закладка не определена.
§ 1.6. Վոլաստոնիտի կիրառությունը ոլորտները	29
§ 1.7. Կալցիումի սիլիկատների ստացման եղանակները	33
§ 1.7.1. Պնդաֆազ սինթեզի եղանակներ	34
§ 1.7.2. Բարձր ջերմաստիճանային պնդաֆազ սինթեզ	Ошибка! Закладка не определена.
§ 1.7.3. Բարձր ջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզի եղանակ	36
§ 1.7.4. Հալույթից բյուրեղացման եղանակ	36
§ 1.7.5. Երկփուլ հիդրոթերմալ սինթեզ	37
§ 1.7.6. Բ-վոլաստոնիտի ստացումը միկրոալիքային եղանակով	40
§ 1.7.7. Բ-վոլաստոնիտի ստացումը լուծույթից նստեցման եղանակով	41
§ 1.8. Հետազոտության խնդրի ձևակերպումը	41
ԳԼՈՒԽ II.....	44
ՓՈՐՁԱՐԱՐԱԿԱՆ ՄԱՍ	44
§ 2.1. Փորձերի նկարագրությունը	44
§ 2.1.1. Շերտային սիլիկահողի ստացումը	44
§ 2.1.2. Հատիկային սիլիկահողի ստացումը	47
§ 2.1.3. Կրակաթի և սիլիկահողերի փոխազդեցության փորձերի նկարագրությունը	48
§ 2.2. Ֆիզիկաքիմիական ուսումնասիրության եղանակները	49
§ 2.2.1. Դիֆերենցիալ ջերմային անալիզ	49
§ 2.2.2. Ռենտգենաֆազային անալիզ	50
§ 2.2.3. ԻԿ սպեկտրոսկոպիական հետազոտություն	50
§ 2.2.4. Միկրոկառուցվածքային հետազոտություն	51
§ 2.3. Քիմիական անալիզի եղանակները	51
ԳԼՈՒԽ III.....	53
Ca(OH) ₂ –SiO ₂ (շերտային)–H ₂ O ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ԸՆԹԱՑՈՂ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎ NaOH-Ի ԱՉԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՅԴ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ԸՆԹԱՑՈՂ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՎՐԱ	53
§ 3.1. Ca(OH) ₂ –SiO ₂ (շերտային)–H ₂ O համակարգում ընթացող պրոցեսների ուսումնասիրությունը	53
§ 3.2. NaOH-ի ազդեցությունը Ca(OH) ₂ –SiO ₂ (շերտային)–H ₂ O համակարգում ընթացող պրոցեսների վրա Բ-վոլաստոնիտի սինթեզի ժամանակ	72
§ 3.3. Ամփոփում	81

ԳԼՈՒԽ IV	83
Ca(OH) ₂ –SiO ₂ (հատիկային)–H ₂ O ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒ ՄԸՆԹԱՑՈՂ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒ ՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎ NaOH-Ի ԱՉԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՅԴ	
ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒ ՄԸՆԹԱՑՈՂ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՎՐԱ	83
§ 4.1. Ca(OH) ₂ –SiO ₂ (հատիկային)–H ₂ O համակարգում ընթացող պրոցեսների ուսումնասիրությունը	84
§ 4.2. NaOH-ի ազդեցությունը Ca(OH) ₂ –SiO ₂ (հատիկային)–H ₂ O համակարգում ընթացող պրոցեսների վրա β-վուլաստոնիտի սինթեզի ժամանակ	94
§ 4.3. Ամփոփում	99
ԵԶՐԱՅԱՆԳՈՒՄՆԵՐ	106
ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ	108

ՆԵՐԱՃՈՒԹՅՈՒՆ

Աշխատանքի արդիականությունը: Ներկայումս անօրգանական քիմիայի առավել արդիական խնդիրներից է մարդկությանն անհրաժեշտ նպատակային անօրգանական միացությունների, նրանց հենքի վրա կոմպոզիտային նյութերի ստացումը ոչ ավանդական հումքերից, քանզի ավանդական՝ մշակման համար առավել մատչելի հումքերը և՛ շատ տարածված չեն, և՛ որոշներն էլ ներկայումս գտնվում են սպառման եզրին: Դրա հետ մեկտեղ այսօրվա հրամայականն է գտնել հանքանյութերի մշակման տնտեսապես արդյունավետ, էկոլոգիապես անվտանգ և անթափոխ տեխնոլոգիական եղանակներ:

Հայտնի է, որ երկրակեղևի ընդհանուր զանգվածի զգալի մասը՝ ավելի քան 75 %-ը, կազմում են սիլիցիումի միացությունները՝ տարբեր տեսակի սիլիկատները, սիլիկատները և ալյումինասիլիկատները, որոնք իրենց կառուցվածքային արսենալում ընդգրկում են ալկալիական մետաղներից մինչև ճառագայթաակտիվ մետաղների ողջ սպեկտրը: Այստեղից բնական է հիմնավորումն առայն, որ հետազոտողների մի մասի փնտրտուքը պետք է ընդգրկի սիլիկատային միացությունների ուսումնասիրության, նրանց հիման վրա անհրաժեշտ նյութերի սինթեզի և վերջիններիս նպատակային օգտագործման ոլորտը:

ՀՀ ԳԱԱ Ընդհանուր և անօրգանական քիմիայի ինստիտուտում զբաղվում են նման բնույթի խնդիրներով, հիմքում ունենալով Հայաստանում լայն տարածում ունեցող սերպենտինացված ուլտրախիմնային ապարների ֆիզիկաքիմիական բազմաբնույթ ուսումնասիրությունը և արդյունավետ քիմիական, մասնավորապես աղաթթվային մշակումը՝ բիշոֆիտ և, հնարավորության դեպքում, այլ անհրաժեշտ նյութեր ստանալու ակնկալիքով: Ընդ որում, ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ եթե հանքաքարի մշակման ժամանակ նախապես հաշվի են առնվում սերպենտինի՝ շերտային կառուցվածքով միներալի որոշ ծագումնաբանական և կազմաբանական առանձնահատկություններ, ապա հնարավորություն է ստեղծվում ստանալ ոչ միայն մեծելքերով բիշոֆիտ, այլ նաև

եռարժեք երկաթի հիդրօքսիդ և բնական սիլիկատներից կառուցվածքային հատկություններով էապես տարբերվող երկու տարբեր տեսակի սիլիկատների՝ այսպես կոչված «շերտային» և «հատիկային»:

Մեծ քանակությամբ ակտիվ սիլիկատների առաջացման այս իրողությունը, նախ և առաջ շրջակա միջավայրի բնապահպանական անվտանգությունը ապահովելու տեսանկյունից, խնդիր առաջադրեց արդյունավետ լուծումներ գտնելու նրանց կիրառության և պարտական համար: Հաշվի առնելով այն հանգամանքը, որ կալցիումի սիլիկատների, մասնավորապես՝ β -վոլաստոնիտի կիրառությունը արդյունաբերության, տեխնիկայի և գիտության տարբեր բնագավառներում ներկայումս դարձել է բավականաչափ գրավիչ, ներկա աշխատանքում փորձ արվեց ուսումնասիրել և բացահայտել կալցիումի հիդրօքսիդի և վերը նշված սիլիկատների փոխազդեցության հնարավորությունները տնտեսապես արդյունավետ և էկոլոգիապես անվտանգ β -վոլաստոնիտ ստանալու համար:

Սերպենտիններից ստացված սիլիկատների կառուցվածքային առանձնահատկությունները հուշում են, որ դրանք պետք է ունենան իրենց նպատակային օգտագործման ոլորտները և այս աշխատանքի գլխավոր նպատակն է, սերպենտիններից կորզված սիլիկատներով շահավետ պայմաններում սինթեզել սիլիկատային միացություններ, մասնավորապես՝ β -վոլաստոնիտ: Նշված նպատակը խիստ արդիական է, եթե նկատի ունենանք մի կողմից β -վոլաստոնիտի մեծ պահանջարկը, մյուս կողմից, «հատիկային» և «շերտային» սիլիկատների կառուցվածքային առանձնահատկությունները: Ասվածից հետևում է, որ ատենախոսական աշխատանքի առաջնահերթ նպատակն է՝ սերպենտինիտների ջերմաքիմիական մշակման արդյունքում ստացված երկու տարբեր սիլիկատների և կալցիումի հիդրօքսիդի փոխազդեցության ուսումնասիրությունը, սինթեզելու համար կալցիումի սիլիկատային միացություններից տնտեսությունում մեծ կարևորություն ունեցող և կիրառվող կալցիումի մետասիլիկատ՝ β -վոլաստոնիտ (β - CaSiO_3), միաժամանակ պարզաբանելով սիլիկատների առանձնահատկությունների

ազդեցությունը սինթեզի պայմանների, ինչպես նաև ստացվող միացությունների հատկությունների և ելքերի վրա:

Աշխատանքի նպատակը և հետազոտության խնդիրները:

Ատենախոսական աշխատանքի նպատակն է եղել. սերպենտինիտների ջերմաքիմիական մշակման արդյունքում ստացված երկու տարբեր սիլիկահողերի հետ կալցիումի հիդրօքսիդի փոխազդեցության ուսումնասիրությունը՝ փորձելով սինթեզել կալցիումի սիլիկատային միացություններից տնտեսությունում մեծ կարևորություն ունեցող և կիրառվող կալցիումի մետասիլիկատ՝ β-վոլաստոնիտ: Այդ նպատակին հասնելու համար պետք է լուծել հետևյալ խնդիրները.

- ուսումնասիրել սերպենտիններից ստացված երկու տարբեր սիլիկահողերի և կալցիումի հիդրօքսիդի փոխազդեցության պայմանները β-վոլաստոնիտի ստացման համար;

- ջերմագրային, ռենտգենաֆազային, ԻԿ սպեկտրոսկոպիական, էլեկտրոմանրադիտակային և քիմիական անալիզի եղանակներով ուսումնասիրել և պարզաբանել սիլիկահողերի կառուցվածքային առանձնահատկությունների ազդեցությունը β-վոլաստոնիտի սինթեզի պայմանների վրա;

- ուսումնասիրել սինթեզվող β-վոլաստոնիտի ելքերի կախվածությունը ելնելով «ջերտային» և «հատիկային» սիլիկահողերի ֆիզիկաքիմիական առանձնահատկություններից;

- մասնավորապես պարզել, թե ինչպիսի վարքագիծ կդրսևորեն այլ ուտոնային մետասիլիկատային շղթաներում առկա ամուր և դրանց հետ համատեղ գոյություն ունեցող հիդրոթերմալ պայմաններում առաջնային օրթոսիլիկատային անիոնների մասնակցությամբ ձևավորված համեմատաբար ոչ ամուր սիլօքսանային կամրջակները սինթեզի ժամանակ:

Աշխատանքի գիտական նորոգյալը:

- ցույց է տրվել, որ երկու տարբեր սիլիկահողերից էլ հնարավոր է համեմատաբար մեղմ հիդրոթերմալ և քիչ ծախսատար պայմաններում ստանալ β-վոլաստոնիտ;

- ցույց է տրվել, որ ի տարբերություն «շերտային» սիլիկահողի և կալցիումի հիդրօքսիդի անմիջական փոխազդեցության արդյունքում ստացվող β -վոլաստոնիտի, միևնույն պայմաններում «հատիկային» սիլիկահողի փոխազդեցությունը կալցիումի հիդրօքսիդի հետ առանց հավելանյութի՝ ալկալոներգործության, չի ընթանում;

- ֆիզիկաքիմիական ուսումնասիրությունների արդյունքում տրվել է հավանական բացատրությունը, թե ինչու է առանց հավելանյութերի օգտագործման հնարավոր β -վոլաստոնիտի առաջացումը «շերտային» սիլիկահողից;

- ցույց է տրվել, որ սիլիկատային շերտերում առկա առաջնային օրթոսիլիկատային խմբերի մասնակցությամբ հիմնականում առաջանում է կալցիումի օրթոսիլիկատ՝ Ca_2SiO_4 :

Աշխատանքի գործնական նշանակությունը: Առաջարկվել է սերպենտինացված ուլտրահիմնային ապարների թթվային մշակման արդյունքում ստացված սիլիկահողերի և կալցիումի հիդրօքսիդի փոխազդեցությամբ β -վոլաստոնիտի ստացման էկոլոգիապես անվտանգ ու տնտեսապես շահավետ եղանակ: Կատարված աշխատանքը հնարավորություն է ընձեռում սերպենտիններից բիշոֆիտ ստանալու ճանապարհին զգալի քանակությամբ առաջացող սիլիկահողերը թափոնի անցանկալի կարգավիճակից տեղափոխել օգտակար և անհրաժեշտ միացությունների կարգավիճակ և օգտագործել կենցաղում և տեխնիկայում լայն կիրառություն ունեցող β -վոլաստոնիտի ստացման համար:

Աշխատանքի հրատարակումները և արոբացիան: Աշխատանքի հիմնական մասը տպագրվել է 3 հոդվածներում, 2 արտոնագրերում և 10 թեզիսներում և զեկուցվել ու քննարկվել է հետևյալ միջազգային և հանրապետական գիտաժողովներում.

1. III Международная конференция по химии и химической технологии, Ереван, Армения, 16–20 сентября, 2013;
2. Материалы XV Международной научно-практической конференции “Химия и химическая технология в XXI веке”, Томск, РФ, 26-29 мая, 2014;
3. XXVI Симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе, 20 сентября-1 октября, 2014;
4. IV Международная конференция по химии и химической технологии, Ереван, Армения, 14–18 сентября, 2015;
5. XXVII Симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе, 20 сентября-1 октября, 2015;
6. IV Международная конференция “Современные проблемы химической физики”, Ереван, Армения, 5-9 октября, 2015:

Ատենախոսությունների ծավալը և կառուցվածքը:

Ատենախոսությունները բաղկացած է ներածությունից, 4 գլխից, եզրակացություններից, գրականությունից: Աշխատանքը շարադրված է 117 էջում, պարունակում է 3 աղյուսակ, 27 նկար և 166 հղում:

ԳԼՈՒԽ I

ԳՐԱԿԱՆ ԱԿՆԱՐԿ

§ 1.1. Սիլիկատներ

Ատենախոսական աշխատանքը նվիրված է սերպենտինացված ուլտրախիմնային ապարներից շերտաքիմիական եղանակով ստացված երկու տարբեր սիլիկատների ֆիզիկաքիմիական որոշ հատկությունների բացահայտմանը՝ հիմքում ունենալով նրանց և կրակաթի փոխադրեցության ժամանակ սինթեզված միացությունների առկայությունը: Այդ իսկ պատճառով նախ ընդհանուր մոտեցումներով ներկայացնեմ սիլիցիումի ատոմի էլեկտրոնային կառուցվածքով պայմանավորված սիլիկատային միացությունների բազմազանությունը, նրանց՝ մասնավորապես օրթո-, մետա- և շերտային սիլիկատային անիոններով ձևավորված միացությունների, ինչպես նաև սիլիկատների կառուցվածքային առանձնահատկությունները:

Երկրակեղևում առկա 89-90 տարրերից [1, 2] ապարերական համակարգի IVԱ խմբում հարևանությամբ գտնվող ածխածինը և սիլիցիումը իսկզբանե օժտված լինելով կառուցվածքային և որոշ ֆիզիկաքիմիական առանձնահատկություններով, ձեռք են բերել համապատասխանաբար օրգանական աշխարհի ստեղծման և երկիր մոլորակի՝ լիթոսֆերայի ստեղծման ու ձևավորման առանցքային դերը:

Ըստ ներկայումս ամենաընդունելի Գոլդշմիդթի հիպոթեզի, լիթոսֆերան՝ 6371 կմ շառավիղ ունեցող Երկիր մոլորակի մակերևույթից մինչև 1200 կմ խորությամբ պարփակված շերտն է, որի միայն վերին 120 կիլոմետրանոց շերտն է, որ հիմնականում կազմված է սիլիկատային միացություններից [3-5]: Ընդ որում,

ընդերքում եղած նյութերի բաղադրության, կառուցվածքի, ինչպես նաև տարրերի չափաբաժինների մասին կարելի է տեղեկություն ստանալ 16-20 կմ խորությամբ շերտի համար, որին պայմանականորեն անվանում են երկրակեղև: Այդ շերտում սիլիցիումի զանգվածային բաժինը տարբեր հաշվարկներով մոտ 27.6 % է [6], իսկ սիլիցիումի միացությունները՝ սիլիկատները, ալյումինասիլիկատները և սիլիկահողերը կազմում են երկրակեղևի ընդհանուր զանգվածի ավելի քան 75 %-ը [7]:

Սիլիցիումի բոլոր միացությունների հիմքում ընկած են սիլիցիումաթթվածնային քառանիստերը SiO_4^* : Այս խմբերը ինչպես սիլիկատներում մետաղների կատիոնների հետ համատեղ, այնպես էլ սիլիցիում-օրգանական միացություններում միացած օրգանական տարբեր ռադիկալների հետ լինում են ինչպես մեկուսացված գծային կամ օղակաձև, այնպես էլ տարաբնույթ պոլիմերային՝ գծային, ժապավենային, շերտային և ծավալային համակցությունների ձևով: Մասնավորապես սիլիցիումի երկօքսիդի տարբեր ձևափոխություններում, ինչպես նաև ալյումինասիլիկատային մի շարք միացություններում նրանք առաջացնում են ամուր՝ համատարած եռաչափ տարածական կառույց:

Նշենք, որ սիլիկահողերը, սիլիկատային և ալյումինասիլիկատային միացությունները ըստ երկրաբանական դասակարգման լինում են առաջնային և երկրորդային: Առաջնային են այն ապարները, որոնք էֆուզիվ կամ ինտրուզիվ ճանապարհով առաջանում են անմիջապես մագմայից (տուֆեր, բազալտ, գրանիտ, պիրոքսեններ և այլն): Երկրորդային են համարվում այն ապարները, որոնք ձևավորվում են առաջնային ապարների հետագա փոխակերպումների արդյունքում (սերպենտիններ, գալուազիտ, մոնտմորիլոնիտ, β -վոլաստոնիտ և ուրիշներ) [3-5]: Երկրորդային ապարներում բնական պայմանների ազդեցության ներքո (ջրի և ածխաթթու գազի, ճնշման և ջերմաստիճանի և այլն) շատ հաճախ սիլիկատային և ալյումինասիլիկատային անիոնները ենթարկվում են մասամբ կամ ամբողջովին ձևափոխման: Չնայած այս հանգամանքին

* Սիլիցիումի (IV) օքսիդի միակ կառուցվածքային ձևափոխությունը՝ կազմված SiO_6 ութանիստերից (sp^3d^2 -հիբրիդացում), հանդիսանում է ստիչովիտը, իսկ սիլիկատներից տաումասիտը՝ $\text{Ca}_3[\text{Si}(\text{OH})_6][\text{SO}_4][\text{CO}_3]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [8-11]:

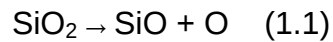
SiO_4 քառանիստային միավորները անիոններում միշտ մնում են անփոփոխ և կատիոնների անբավարարության պայմաններում կամ սիլիկաթթուների շատ նոսր լուծույթների կոնցենտրացիաների փոփոխության ժամանակ ձգտում են միակցման, առաջացնելով ավելի բարդ՝ բազմասիլիկատային կառուցվածքային տարբերակներ:

Ո՞րն է դրա պատճառը: Ինչու՞ է այդպես լինում:

Անդրադառնանք սիլիցիումի ատոմի կառուցվածքին և քիմիական կապերի առաջացման այն հնարավորություններին, որը դրսևորում է այն:

Սիլիցիումի ատոմն ունի $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիա, իսկ գրգռված վիճակում՝ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3$, այսինքն՝ $3s^1$ և $3p^3$ չորս չզույգված արժեքական էլեկտրոններ, որոնց օրբիտալները քիմիական կապերի առաջացման ժամանակ ձեռք են բերում չորս հավասարարժեք sp^3 հիբրիդացում, տարածության մեջ ուղղվելով դեպի կանոնավոր քառանիստի գագաթները, միմյանց նկատմամբ ունենալով $109^\circ 28'$ անկյուններ: Այդ վիճակում սիլիցիումը փոխանակային մեխանիզմով միանալով թթվածնի չորս ատոմների հետ, առաջացնում է որոշակի բևեռայնությամբ օկովալ ենտա-իոնային կապերով SiO_4 քառանիստը՝ (ըստ L. Պոլինգի սիլիցիումի հարաբերական էլեկտրաբացասականությունը 1.8 է, թթվածնինը՝ 3.5, իսկ SiO_2 -ում կապի իոնականության աստիճանը գնահատվում է մոտ 35 %) [6, 12]: Բացի այդ, սիլիցիումը գտնվելով III պարբերությունում, ի տարբերություն ածխածնի, sp^3 հիբրիդային վիճակում հավելյալ π քիմիական կապերի առաջացման համար կարող է օգտագործել իր $3d$ թափուր օրբիտալները: Էլեկտրոնային թաղանթի այդպիսի կառուցվածքը տվյալ պարագայում ընձեռում է π փոխազդեցության հավելյալ հնարավորություն թթվածնի անբաժանելի p էլեկտրոնային զույգերի և սիլիցիումի թափուր $3d_{z^2}$ և $3d_{x^2-y^2}$ օրբիտալների միջև, դոնորաակցեպտորային մեխանիզմով առաջացնելով հավելյալ քիմիական կապ, որն ընդունված է անվանել $\pi_d - \pi_p$ շաղկապում կամ քիմիական կապի առաջացում [12-15]: Այդ է պատճառը, որ Si-O կապի երկարությունը սիլիցիում-օրգանական կամ անօրգանական միացություններում գերազանցապես տատանվում է 0.154-0.178 նմ միջակայքում, Si-O կապի էներգիան՝ հաշված մի շարք

միացությունների այրման ջերմությունից, բավականին մեծ է և գնահատվում է $423-494 \text{ կՋ}\cdot\text{մոլ}^{-1}$ մեծությամբ [14, 15]: Օրինակ,



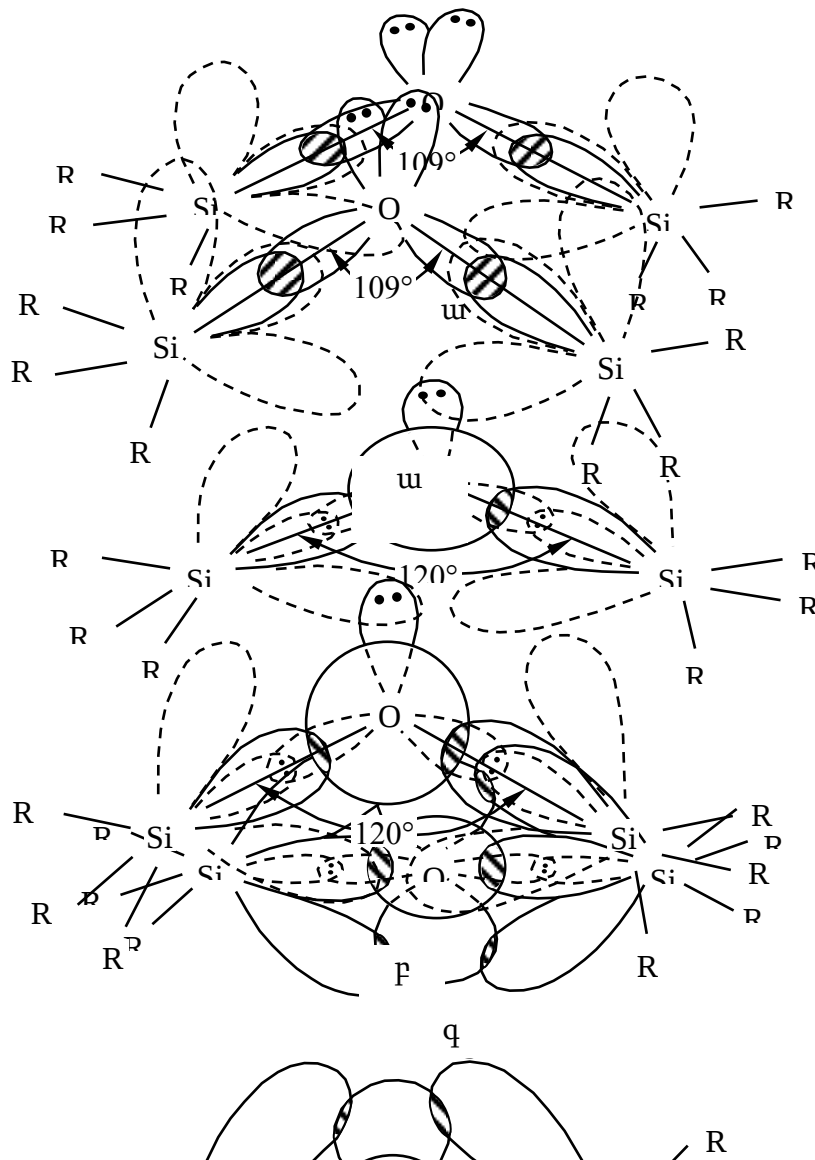
խզման էներգիան՝ $\Delta H_{298}^0 = 473 \text{ կՋ}\cdot\text{մոլ}^{-1}$ է [16]: Համեմատության համար բերենք սպիրտներում C–O միակի կապի երկարության և խզման էներգիայի արժեքները, որոնք համապատասխանաբար 0.143 նմ և $359 \text{ կՋ}\cdot\text{մոլ}^{-1}$ են [1, 6, 17, 18]:

Սակայն այն հանգամանքը, որ Si–O–Si անկյունը սիլիկատներում, սիլիցիում-օրգանական միացություններում, սիլիկահողերի տարբեր ձևափոխություններում և ապակեման սիլիկահողում փոփոխվում է բավականին լայն՝ $120-180^\circ$ անկյունների տիրույթում (որոշ սիլիցիում-օրգանական միացություններում նույնիսկ $105-115^\circ$ է [14]), խոսում է թթվածնի ատոմների վալենտական օրբիտալների տարբեր բնույթի հիբրիդացված լինելու մասին:

Ընդ որում, եթե թթվածնի հիբրիդացումը լիներ հստակ արտահայտված միայն sp^3 , sp^2 կամ sp , ինչպես այն ցույց է տրված նկ. 1.1-ում, և ինչպես դալինում է ածխածնի արժեքական օրբիտալների հիբրիդացման ժամանակ, ապա կունենայինք համապատասխանաբար 109.5 ; 120 և 180° -ի անկյուններ: Սակայն դա այդպես չէ: Տարբեր միացություններում, նույնիսկ միևնույն սիլիցիումաթթվածնային կառույցի շրջանակներում՝ կախված կատիոնի տեսակից կամ թթվածնին միացած օրգանական ռադիկալի բնույթից, ինչպես նաև բյուրեղային սիլիկահողի տարբեր ձևափոխություններում, ունենում ենք խիստ տարբեր Si–O–Si անկյան մեծություններ: Ասվածից հետևում է, որ սիլօքսանային Si–O–Si կամրջակներ պարունակող միացություններում Si–O–Si անկյան մեծությունների առկա տատանումները կարելի է բացատրել նրանով, որ թթվածնի արժեքական օրբիտալների համար հնարավոր են ոչ միայն հստակ արտահայտված sp^3 , sp^2 կամ sp հիբրիդացումներ, այլ և ավելի հաճախ միջակա sp^n հիբրիդացումներ, որտեղ $hիմնականում 1 < n < 2$ [12]: Ընդ որում, սիլօքսանային կամրջակների անկյան այդպիսի սահուն փոփոխությունը թույլ է տալիս ասելու, որ, ի

տարբերություն $\pi_p - \pi_p$ կապերի, որոնք առկա են, օրինակ, $C=C$ կամ $C=O$ կրկնակի կապերից մեկում, $C\equiv C$ կամ $C\equiv N$ եռակի կապերից երկուսում և որոնք σ կապի նկատմամբ ունեն տարածական հստակ փոխդասավորություն, $\pi_p - \pi_d$ կապի ներկայացված տեսակը չի արգելակում σ -կապի շուրջը SiO_4 քառանիստերի ազատ պտույտը, այսինքն՝ տարբեր տարածական դիրքերում դրանց հանդես գալու հնարավորությունը, որով էլ կարելի է հիմնավորել բնական և սինթետիկ սիլիկատային միացությունների բյուրեղավանդակների բազմազանությունը:

Մյուս կողմից կարելի է պնդել, որ մագմայի հալույթում SiO_4 քառանիստային խմբերի անարգելք իրար միացումը և հալելիս $\pi_p - \pi_d$ կապի իրականացումը կատարվում է ինչպես մետաղների կառիոնների և գոյացող սիլիկատային անիոնների լիցքերի հավասարակշռությունը պահպանելու պատճառով, այնպես էլ $Si-O-Si$ կամրջակներում մասնակի դրական լիցքավորված սիլիցիում-սիլիցիում վանողական ուժերի առկայության պատճառով, որն ակնհայտորեն ներկայացված է [13] աշխատանքում:



Նկ. 1.1. Si-O-Si կամրջակի էլեկտրոնային կառուցվածքի և զծապատկերը թթվածնի ատոմի տարբեր հիբրիդացումների ժամանակ. sp^3 ; $p-sp^2$ և $q-sp$ [13]:

մեծություների առկայությունը կախված է ինչպես կատիոնի լիցքից և շառավղից, այնպես էլ արտաքին գործոններից (ճնշում, ջերմաստիճան, բնական կառավիճային ներգործություններ և այլն): Օրինակ մոնոկլինային, տրիկլինային և պսևդոկլինաստոնիտի բյուրեղավանդակները, որոնք ունեն Si-O-Si անկյունների և Si-O կապերի որոշակի տարբերություններ, առաջանում են տարբեր ջերմաստիճաններում:

Սիլիցիումաթթվածնային շերտեր ունեն պիրոֆիլիտը $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$, տալկը $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$, կաոլինիտը $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$, սերպենտինները $Mg_6(Si_4O_{10})(OH)_8$, գալուազիտը $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8 \cdot 4H_2O$, մոնտմորիլոնիտը $Al_4(Si_8O_{20})(OH)_4 \cdot nH_2O$ և ուրիշներ:

Սիլիկատներում գոյություն ունեցող մեկուսացված օրթոսիլիկատային անիոնները երկրակեղևում ձևավորվել և պահպանվել են այն դեպքերում, երբ վերջիններիս հետ միասին համատեղ գոյություն են ունեցել որոշակի տեսակի մետաղի կատիոններ: Երկրակեղևում տարածված են օրթոսիլիկատային անիոններ ունեցող հետևյալ միներալները՝ օլիվինը $(Mg,Fe)_2SiO_4$, ֆորստերիտը Mg_2SiO_4 , վիլեմիտը Zn_2SiO_4 , ֆենակիտը Be_2SiO_4 , ցիրկոնը $ZrSiO_4$, դիստենը $Al_2(SiO_4)O$, տոպազը $Al_2SiO_4(F,OH)_2$, նոնաքսը $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ և այլ միներալներ:

Երկրակեղևում գոյություն ունեն սիլիկատներ բարդ սիլիկատային և ալյումոսիլիկատային անիոններով, որոնց առաջացումը պայմանավորված է SiO_4 խմբերի պոլիմերման ձգտելով, ինչպես նաև բարձր ճնշման և ջերմաստիճանի պայմաններում Si-O-Si և Si-O-Al խմբերի առաջացումով: SiO_4 քառանիստերով միմյանց հետ կապված համատարած եռաչափ կարկաս ունեն սիլիկատոլի

բյուրեղային (քվարց, տրիդիմիտ, կրիստոբալիտ, քաղկեդոն), ամորֆ («ազնիվ» օպալ, տրեպել, դիատոմիտ), ինչպես նաև ապակեման (լեշատեյլիտ՝ բնական քվարցային ապակի) տարատեսակները:

Մեկ այլ օրինակ, որն ուղղակի առնչվում է ատենախոսական աշխատանքի հետ, դա միատեսակ շերտային սիլիկատային անիոններով և միատեսակ բյուրեղային կառուցվածքով տարբեր միացությունների գոյությունն է (օրինակ՝ սերպենտինները $(\text{Mg(Fe)})_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ և կաոլինիտը $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, տալ կը $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ և պիրոֆիլիտը $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$), որոնց առաջացման համար այս դեպքում պատճառ են հանդիսացել առաջնային ապարների տեսակները և տարբեր արտաքին գործոնների՝ ճնշման և ջերմաստիճանի առկայությունը:

§ 1.2. Սիլիկատներ

Սիլիկատային միացություններից անցում կատարելով սիլիկատներից հարկավոր է նախ և առաջ նշել, որ երկրակեղևում դրանք ամենատարածված միացություններից են (երկրակեղևի 12 %-ն ըստ զանգվածի զբաղեցնում են սիլիկատները [7, 19]) և հանդես են գալիս տարբեր միներալային բազմազանությամբ: Կախված SiO_4 խմբերի տարածական կարգավորվածության աստիճանից, սիլիկատները լինում են բյուրեղային և ամորֆ: Նրանց բյուրեղային ձևերը կարող են գտնվել ինչպես անջուր, այնպես էլ հիդրատացված վիճակում: Ամորֆ սիլիկատները կարող են լինել անջուր՝ միկրոծակոտկեն անիզոտրոպ կառուցվածքով (թելային կամ թերթային սիլիկատներ) կամ միկրոծակոտկեն իզոտրոպ կառուցվածքով: Վերջին տարբերակը կարող է և ջուր պարունակել (գոլեր, ժելեր, մանրադիսպերս փոշիներ): Ամորֆ սիլիկատներից են «ազնիվ» օպալը, տրեպելը, դիատոմիտը, որոշ կիսաթանկարժեք քարեր (քաղքեդոն՝ $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, մեդեսիկ, շափյուղա): Ամորֆ սիլիկատը է հանդիսանում նաև բնական քվարցային ապակին՝ լեշատեյլիտը:

Բյուրեղային սիլիկատներից են քվարցը, որն ամենատարածվածն է երկրակեղևում և որի արլիմորֆ ձևափոխություններն են տրիդիմիտը և կրիստոբալիտը: Ցածր

ջերմաստիճանային α -քվարցը սենյակային ջերմաստիճանում բյուրեղային SiO_2 -ի առավել կայուն տարատեսակն է: Այն որոշակի ջերմաստիճաններում փոխարկվում է տրիդիմիտի, իսկ վերջինս էլ կրիստոբալիտի: Սակայն հավելանյութերի բացակայության պայմաններում (օրինակ, ալկալիական մետաղների կատիոններ) α -քվարցը $1400\text{-}1450^\circ\text{C}$ -ում փոխարկվում է միաժամանակ կրիստոբալիտի և քվարցային ապակու շրջանցելով տրիդիմիտային առավել անկայուն ձևին: Նշված բյուրեղային ձևերը միմյանցից տարբերվում են ինչպես բյուրեղային համակարգով, խտությամբ, այնպես էլ Si-O(Si) կապի երկարությամբ և սիլօքսանային Si-O-Si կամրջակների անկյան մեծությամբ (աղ. 1.1):

Ավելացնենք, որ բնական ամորֆ սիլիկահողերից մի քանիսը լայն կիրառություն ունեն արդյունաբերությունում որպես լցանյութեր, սորբենտներ, կառավիգորդի կրիչներ, կիսաթանկարժեք քարեր, սիլիկատային միացությունների սինթեզի ելանյութեր և այլն [20, 21]:

Բացի բնական ամորֆ սիլիկահողերից, որոշակի նպատակների համար սինթեզվում են նաև արհեստական ամորֆ սիլիկահողեր: Ինչպես բնական ամորֆ սիլիկահողերը, օրինակ, դիատոմիտները, այնպես էլ տարբեր ելանյութերից (հեղուկ ապակի, SiH_4 , SiCl_4 , Si(OR)_4 , որտեղ R-ը կարող է լինել $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ և ուր.) սինթեզվող սիլիկահողերը ունեն տարբեր ֆիզիկաքիմիական բնութագրեր [13, 22, 23]:

Օրինակ աշխատանք [24]-ում սիլիկահողի առաջացումը դիտարկվում է սիլիկաժելի օրինակի վրա, որը ստացվում է օրթոսիլիկաթթվից Si(OH)_4 ձևավորված գոլից: Պրոցեսի սկզբնական փուլում դիտարկվում է օրթոսիլիկաթթվի իրական լուծույթի առաջացումը, որում Si(OH)_4 մոլեկուլների խտացումը հանգեցնում է նրանց պոլիկոնդենսացման՝ սկզբում առաջացնելով պոլիսիլիկաթթվի շղթաներ, որոնք իրենց հերթին շատ արագ ճյուղավորվելով առաջացնում են պոլիսիլիկաթթվի մակրոմոլեկուլներ, ձեռք բերելով կոլոիդային վիճակին հատուկ չափսեր: Կախված միջավայրի pH-ից, ջերմաստիճանից, ավելացված հավելանյութերի տեսակից, սիլիկաթթվի կոնցենտրացիայից և

այլն, ստանում են զուի մասնիկներ մեկից մինչև տասնյակ նանոմետր չափսերի: Չոլը երկար ժամանակ կարող է կայուն լինել ի հաշիվ սուլվատային թաղանթների կամ միցելների մակերևույթին առկա լիցքերի, բայց նրանց վերացման դեպքում զուի մասնիկները կապվում են մեկը մյուսին առաջացնելով եռաչափացանցեր:

Աղյ ու սակ 1.1

SiO₂-ի բյ ու բեղայ ի ն ձևերի որոշ բնու թագրակ ան հատկ անիշ ներ [11, 12]

Ձևափոխութ յ ու ն	Բյ ու բեղայ ի ն համակարգ	Կայ ու նութ յ ան միջակայ ք °C	Անկայ ու նութ յ ան միջակայ ք, °C	Կամրջակի անկյ ու ն Si-O-Si, աստ.	Խտութ յ ու ն գ·սմ ⁻³	Si-ի ատոմների թիվը 1սմ ² վրա	Si-OH խմբերի թիվը 1սմ ² վրա
α -քվարց	Եռանիստայ ի ն	< 575	–	142	2.65	8.9	–
β -քվարց	վեցանիստայ ի ն	575 - 870	< 575	150	2.53	8.6	4.3
α –տրիդիմիտ	շեղանկյ ու ն	–	< 117	–	–	–	–
β ₁ -տրիդիմիտ	վեցանիստայ ի ն	–	< 163	180	2.19	7.8	4.6
β ₂ -տրիդիմիտ	վեցանիստայ ի ն	870 -1470	< 870	180	2.19	7.8	4.6
α -կրիստոբալ ի տ	քառանիստայ ի ն	–	< 230-260	150	2.33	8.2	–
β -կրիստոբալ ի տ	խորանարդայ ի ն	1470-1705	< 1470	180	2.19	7.8	7.9

Տեղի է ունենում զույի դոնդողացում և անցում հիդրոթելի, որն արդեն անհրաժեշտ է լվանալ հավել անյուրերից և չորացնել: Դրա արդյունքում այն փոխարկվում է քսերոթելի (չոր ժելի): Այն իրենից ներկայացնում է այսպես կոչված «կորալ սկուլային» համակարգ, որոնք կազմված են տարածական կմախքում իրար միացած գնդաձև մասնիկներից: Հարկավոր է նշել, որ զույի առաջնային գնդաձև մասնիկները, որոնք, ինչպես նշեցինք, իրենցից ներկայացնում են սիլիցիումաթթվածնային քառանիստերով անկանոն ուղղորդված եռաչափ կառույցներ, զույից հիդրոթելի, այնուհետև քսերոթելի անցնելիս պահպանում են իրենց չափերը [24]: Նշված գնդաձև մասնիկների չափսերով, միմյանց հետ կապեր առաջացնելու թվաքանակով, այսինքն՝ փաթեթավորման խտությամբ, որոշվում են քսերոթելի այնպիսի բնութագրիչ հատկություններ, ինչպիսիք են տեսակարար մակերեսը, խոռոչների ծավալը և տրամագիծը, մեխանիկական ամրությունը և այլն:

§ 1.3. Առաջնային և երկրորդային ապարագոյացնող միներալներ

Երկրակեղևում հայտնի 2500-3000 միներալներից կարևոր նշանակություն ունեն միայն 20-25 միներալներ, որոնք կոչվում են ապարագոյացնողներ [4]: Նրանց կարելի է բաժանել առաջնային, այսինքն՝ էֆուզիվ կամ ինտրուզիվ ճանապարհով անմիջապես մագմայից առաջացած, և երկրորդային, որոնք գոյացել են արդեն մագմայի պնդանալուց հետո, նրա վրա արտաքին գործոնների ազդեցության պատճառով՝ հիմնականում ջրի և ածխաթթու գազի քիմիական ազդեցության, ինչպես նաև ջերմության և ճնշման պայմանների փոփոխության շնորհիվ [3, 4, 25-28]:

Ատենախոսությանն առնչվող առաջնային ապարագոյացնող միներալներից նշենք քվարցը (SiO_2), օլիվինը ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$), ափրոքսեններից՝ էնստատիտը ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$):

Քվարցը լինելով ապարագոյացնող միներալ (օրինակ, որպես բաղադրիչ միներալ նրա առկայությունը գրանիտում համատեղ դաշտային սպաթի և փայլարի հետ), կարելի է ասել, որ բնական պայմանների փոփոխությունը նրան հետագա ձևափոխության չի կարողանում ենթարկել այն պարզ պատճառով, որ նրանում առկա

մագմայում ձևավորված սիլոքսանային կամրջակների Si-O(Si) ամուրկապերի համար պահանջվում է խզման մեծ էներգիա: Այդ է պատճառը, որ մի շարք նյութերի արտադրության համար քվարցի կիրառությունը հանգեցնում է էներգիական մեծ ծախսերի (օրինակ՝ սիլիկատային ապակիների, ցեմենտի արտադրություններում) կամ էներգիական ծախսերի հետ մեկտեղ զգալի ճնշումների օգտագործման (հեղուկ ապակու արտադրությունում, ամորֆ սիլիկատների ստացման ժամանակ):

Այլ է վիճակը օլիվինի և էնստատիտի դեպքում: Ակտիվ մետաղի կատիոնի մեծ չափաբաժնի առկայությունը միներալներում ($\omega(\text{MgO}) = 57\% \text{ Mg}_2\text{SiO}_4$ -ում և $45\% \text{ Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ -ում)) ստիպել է վերջիններիս միջավայրի փոփոխված բավարար պայմաններում (CO_2 -ով հագեցած ջրային լուծույթ, մեծ ճնշումներ և մինչև 500°C ջերմաստիճան [27, 28]) երկրակեղևի բավականին մեծ հատվածներում, այդ թվում նաև Հայաստանի մի շարք մարզերում (Գեղարքունիքի, Աշոցքի, Արարատի մարզեր [29, 30]) ենթարկվել ձևափոխման առաջացնելով մի շարք երկրորդային միներալներ՝ այդ թվում սերպենտինների ($\text{Mg(Fe)}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ ՝ տասնյակից ավելի տարատեսակներ (անտիգորիտ, լիզարդիտ, քրիզոտիլ ասբեստ և ուր.): Նշեմ, որ սերպենտինն պարունակող ապարներին ընդունված է անվանել սերպենտինացված ուլտրահիմնային ապարներ կամ ուլտրամաֆիտներ, եթե նրանցում մագնեզիումի օքսիդի զանգվածային բաժինը գերազանցում է 18%-ը (սերպենտինների մեկ այլ տեսակ է հանդիսանում գարնիերիտը, որի բյուրեղավանդակում մագնեզիումին փոխարինում է նիկելը):

§ 1.4. Սերպենտինները որպես երկրորդային միներալներ

Այս պարագրաֆում մանրամասն քննարկենք սերպենտինների ծագումնաբանական առանձնահատկությունները, քանի որ վերջիններս կանխորոշում են միներալի վարքագիծը ջերմաքիմիական մշակման ժամանակ և նրան դարձնում են յուրահատուկ միներալ մեծելքերով մի շարք նյութերի ստանալու նպատակով [31-37]:

Նախ նշենք, որ սիլիկատային միացություններին սերպենտինների կարևորումը պայմանավորված է նրանով, որ ՀՀ ԳԱԱ Ընդհանուր և անօրգանական քիմիայի ինստիտուտում սերպենտինացված ուղտափմնային ապարների համալիր քիմիական մշակումը հնարավորություն տվեց ներկայացնել ու սկզբունքորեն նոր տեխնոլոգիական մոտեցում, որի իրագործումը կապահովի ապարից ոչ միայն մեծ ելքերով բիշոֆիտի՝ $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ և եռարժեք երկաթի հիդրօքսիդի՝ $Fe(OH)_3$ ստացումը, այլ և կապահովի սերպենտինից կորզել ու երկու տարբեր տեքստուրայի և որոշակի կառուցվածքային յուրահատկություններով օժտված և բնական սիլիկատիզացիայի իրենց բնութագրերով էապես տարբերվող զգալի քանակությամբ քիմիապես ակտիվ սիլիկատիզացիայի՝ այսպես կոչված «հատիկային» և «շերտային» [31, 38-42]: Ասվածին ավելացնեմ նաև, որ նոր մոտեցումով համալիր մշակման արդյունքում 1տ ջրազրկված սերպենտինից օքսիդների վրա վերահաշված կարելի է ստանալ մինչև 400կգ MgO , 80կգ Fe_2O_3 , 180կգ «հատիկային» և 200 կգ «շերտային» սիլիկատիզացիայի [31]:

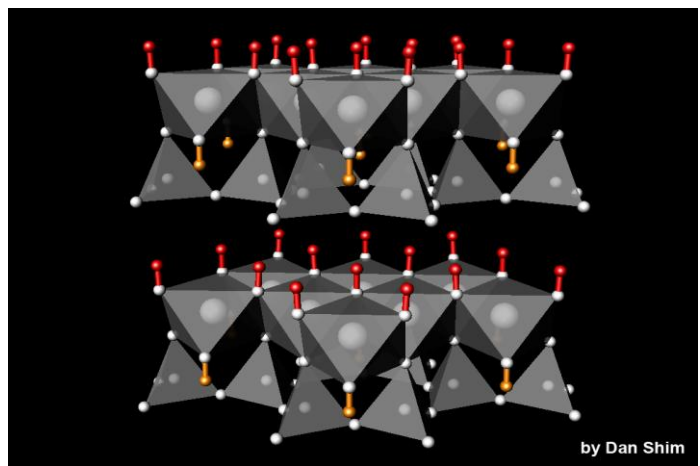
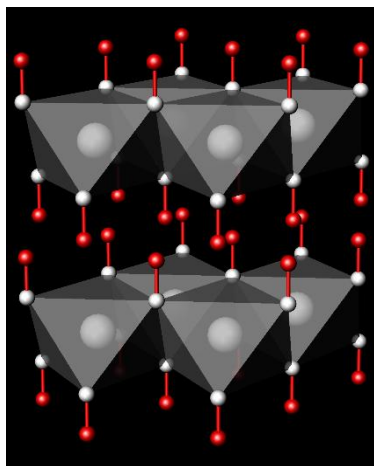
Մեծ քանակությամբ ակտիվ սիլիկատիզացիայի առաջացման այս իրողությունը, նախ և առաջ շրջակա միջավայրի բնապահպանական անվտանգությունը ապահովել ու տեսանկյունից, խնդիր առաջադրեց արդյունավետ լուծումներ գտնել ու նրանց օգտագործման և պարտական համար: Հաշվի առնելով այն հանգամանքը, որ կալցիումի սիլիկատների՝ մասնավորապես β -վոլաստոնիտի կիրառությունը արդյունաբերության, տեխնիկայի և գիտության տարբեր բնագավառներում ներկայումս դարձել է բավականաչափ գրավիչ [43-51], խնդիր դրվեց ուսումնասիրել ու կալցիում պարունակող միացությունների և վերը նշված սիլիկատիզացիայի փոխազդեցության հնարավորությունները:

Իրենց անվանումը սերպենտինները (օձաքար) ստացել են սերպենտինացված ապարների արտաքին բնութագրական տեսքի և գույնի պատճառով: Վերջիններիս գունավորումը շատ հաճախ հիշեցնում է օձի (serpent) կաշվի գույներին: Հանդիպում են տարբեր գունավորմամբ սերպենտինացված ապարներ՝

կարմրաշակ անակագույն, դեղնաշակ անակագույն, սպիտակավուն, կապտավուն, բաց կանաչավուն, սև, սևականաչ և այլն:

Սերպենտինները պատկանում են ֆիլոսիլիկատների (շերտային սիլիկատների) խմբին և ունեն $(\text{Mg}(\text{Fe}))_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ ընդհանրացված քիմիական բանաձևը:

Ինչպես արդեն նշվեց § 1.3-ում, այն հանգամանքը, որ օլիվինում և էնստատիտում առկա են համապատասխանաբար մեկուսացված օրթո- և մետասիլիկատային անիոններ՝ շրջապատված մագնեզիումի և մասամբ երկարժեք երկաթի կատիոններով, հնարավոր է դարձրել այդ միներալներին հիդրոթերմալ և որոշակի ճնշումների առկայության պայմաններում փոխակերպվելու մեկ այլ միներալի՝ սերպենտինի, որն ի տարբերություն վերը նշված անիոնների, ունի երկչափանի սիլիկատային անիոնային կառուցվածք, որի բացասական լիցքերը հավասարակշռվում են նրա հետ միասին ձևավորված «բրուսիտային» շերտի մագնեզիումի իոնների դրական լիցքերով: Նրանք միասին առաջացնում են 1:1 փաթեթավորումով շերտեր, որոնք սերպենտինի բյուրեղավանդակում միմյանց հետ կապված են ջրածնային կապերով (նկ. 1.2 և 1.3):



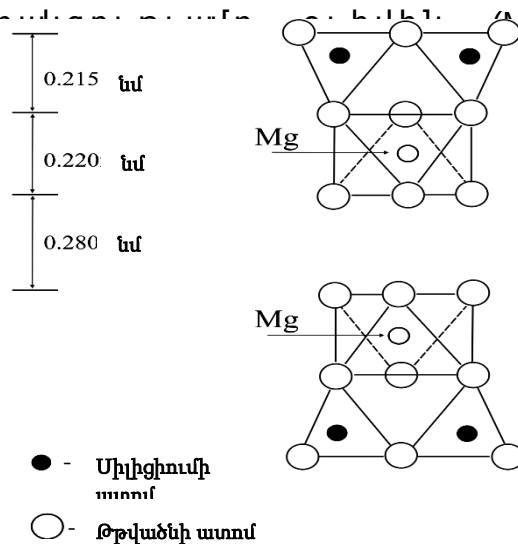
Նկ. 1.2. Սերպենտինի ա) «բրուսիտային» շերտերի և բ) 1:1 փաթեթավորումով «տրիդիմիտային» և «բրուսիտային» շերտերի դասավորության տարածական պատկերը [52, 53]:

Կախված առաջնային ապարի տեսակից (դունիտներ, պերիդոտիտներ, երբեմն էլ պիրոքսենիտներ), հիդրոթերմալ պայմաններից, ներգործող ճնշումների ուղղորդվածության

աստիճանից և որոշ այլ գործոններից, բնության մեջ առաջացել են մեկ տասնյակից ավելի որոշակիորեն բյուրեղավանդակներով իրարից տարբերվող սերպենտիններ [54-57]:

Սակայն դրանցից ամենատարածվածներն են և իզարդիտը, անտիգորիտը և քրիզոտիլը, որի թելային տարատեսակն է քրիզոտիլ-ասբեստը:

Նշեմ, որ առաջնային ու լ տրահիմնային ապարներ հանդիսացող դունիտները, պերիդոտիտները և պիրոքսենիտները հանդիսանում են տարբեր հարաբերակառուցվածքի միացություններ



$Mg(Fe)_2SiO_4$ և տարբեր կլինոպիրոքսենային եր (նկ. 1.4) [57]:

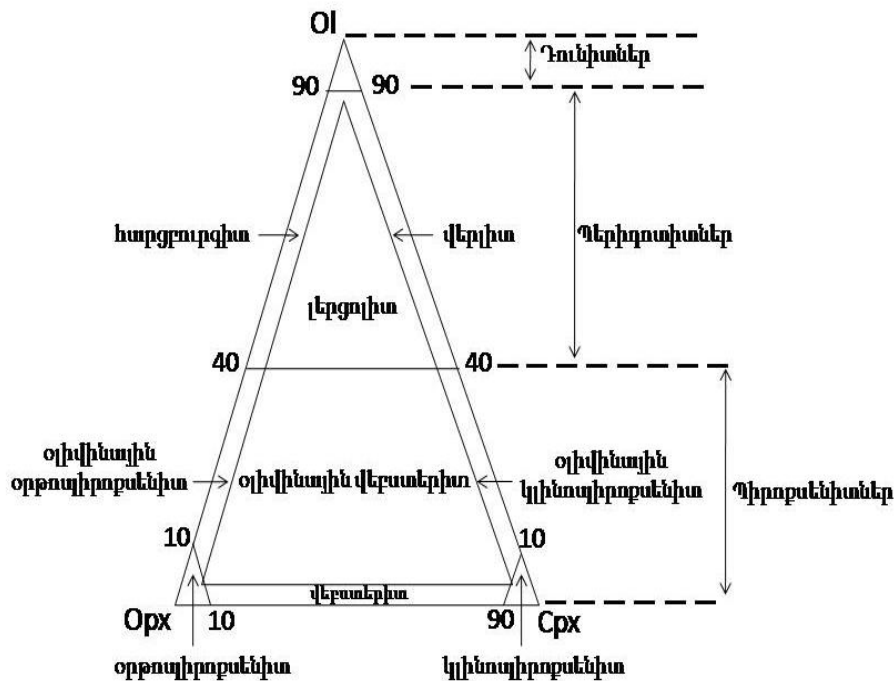
Նկ. 1.3. Սերպենտինի 1:1 կառուցվածքային փաթեթի գծապատկերը [3]:

Ինչու՞ է կարևորվում այս հանգամանքը:

58-60] աշխատանքներում ցույց է տրվել, որ համեմատաբար ցածր ջերմաստիճաններում օրթոսիլիկաթթվի պոլիկոնդենսացման ժամանակ ձևավորված սիլոքսանային $Si-O-Si$ կամրջակներում չեն առաջանում ամուր $Si-O(Si)$ կապեր: Դրանց

ամրացումը, այսինքն՝ $Si-O$ կապերի առավել խորը ամրացման համար օրթոսիլիկատների լրացուցիչ վերածածկով հավելյալ $\pi_d - \pi_p$ շաղկապումը կատարվում է 950 °C-ից ավելի բարձր ջերմաստիճաններում: Կարևոր է նշել նաև, որ այդ փոխակերպումների արդյունքում սերպենտինների բյուրեղավանդակներում գոյություն ունեցող վեցանկյունային «տրիդիմիտային» կառուցվածքի երկչափ սիլիկատային շերտերի ձևավորումն ընթացել է ընդերքում և/կամ ջրային խորություններում, այսպես կոչված «սերպենտինացնող»

լ ու ծ ու յ թ ն եր ու մ , ո լ ի վ ի ն ի գ և ա փ ռ ո ք ս ե ն ն եր ի գ լ ու ծ ու յ թ ան ց ա ծ և հ ի դ ռ ա տ ա ց վ ա ծ հ ա մ ա պ ա տ ա ս խ ա ն ա բ ա ռ օ ռ թ ո - և պ ա տ ռ ա ս տ ի մ ե տ ա ս ի լ ի կ ա տ ա յ ի ն ան ի ո ն ն եր ի մ ի ա կ ց մ ա մ ք :



Նկ. 1.4.

Լիաքյ ուրեղային ափրոքսեն-օլիվինային ապարների դասակարգումը ըստ միևերալ ային կազմի [57]:

Ընդ որում, պրոցեսի իրականացման հիդրոթերմալ պայմանները իրենց մեջ ներառել են շատ մեծ ճնշումներ, սակայն, որը սերպենտինների առաջացման համար խիստ հատկանշական է, միջավայրի ջերմաստիճանը չի գերազանցել 500 °C-ը, երբեմն էլ եղել է 400 °C-ից ցածր ջերմաստիճաններում [25-28]:

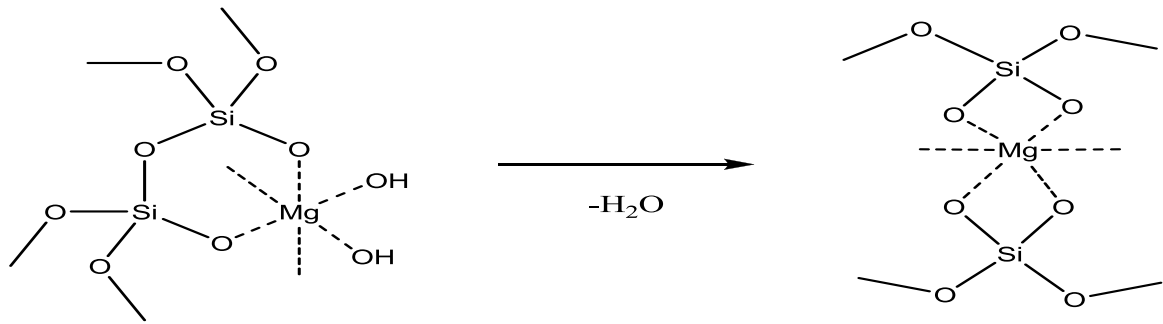
Այս փաստարկը խոսում է այն մասին, որ «սերպենտինացնող» լուծույթներում այդպիսի ջերմաստիճաններում ձևավորված սիլոքսանային խմբերը պատճառ են հանդիսացել այն յուրահատուկ իրողությանը, որի ժամանակ սերպենտինների սիլիկատային շերտերում տեղ են գտել երկու ակնհայտորեն տարբեր ամրության, հետևաբար և Si-O կապերի տարբեր երկարության սիլոքսանային Si-

Օ(Si) խմբեր՝ ամուր, որն արդեն առկա էր սիլիկատային շերտերում տեղավորված առաջնային մետասիլիկատային շղթաներում, և մասամբ թույլ, որոնք ձևավորվում են «սերպենտինացնող» լուծույթներում մինչև 500 °C ջերմաստիճանը սիլիկատային շերտերի առաջացման ժամանակ: Արդյունքում, վեցանկյունային «տրիդիմիտային» օղակներում կապի ամրության տեսանկյունից տեղ են գտնում ոչ համարժեք, խառը դասավորված սիլօքսանային կամրջակներ: Հենց այդ պատճառով է, որ 600-800 °C ջերմաստիճաններում սերպենտինների ֆազային փոփոխությունների ժամանակ, որն ուղեկցվում է դեհիդրոքսիլացմամբ, ջրագոյացմամբ և հեռացմամբ [61], միաժամանակ տեղի են ունենում նաև մինչև 500 °C ջերմաստիճանը ձևավորված սիլօքսանային կամրջակների զգալի մասի խզումներ (նկ. 1.5) (դրանց թիվը մոտավորապես համարժեք է դեհիդրոքսիլացված ՕՔ խմբերի թվի կեսին [32]):

Արդյունքում սերպենտինների ամորֆացած զանգվածում վերարտադրվում են զգալի քանակությամբ օրթո-, դի- և այլ օլիգոսիլիկատային անիոններ և առաջանում են սիլիկատային շերտերի փոքրացած չափսերով սերպենտինային բեկորներ: Այս իրողությունը համադրության մեջ դնելով ֆիլոսիլիկատների խմբին պատկանող տալկի, կաոլինիտի, պիրոֆիլիտի բյուրեղավանդակների ֆազային փոփոխությունների ժամանակ սիլիկատային շերտերի վարքագծի հետ ցույց է տրվել, որ սերպենտինների սիլիկատային շերտերում Si-O-Si կամրջակների խզման հիմնական պատճառը նրանց ձևավորմանը օրթոսիլիկատային անիոնների մասնակցությունն է, որոնք մինչև 500 °C ջերմաստիճանը չեն կարողանում ապահովել լիարժեք՝ կրկնակի կապերով պայմանավորված ամուր սիլօքսանային կամրջակներ [33, 62-64]:

Ջերմային քայքայման ժամանակ առաջացող փոքրացած չափսերով սերպենտինային բեկորները հարկավոր է դիտարկել որպես սերպենտիններից մասնատված «տրիդիմիտային» և «բրուսիտային» 1:1 կառուցվածքային փաթեթների մի շարք

անգամներ իրար վրա տեղադրված երկչափ շերտեր, որոնցում մնացել են և՛ ջերմամշակման ժամանակ չքայքայված, դեռևս մագմայում



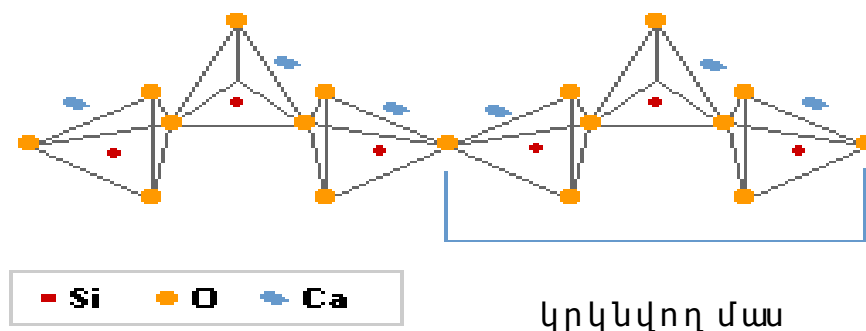
Նկ. 1.5. Դեհիդրոքսիլացման ժամանակ սիլոքսանային կամրջակի խզման գծապատկերը [62]:

ձևավորված պլուտոնային մետասիլիկատային շղթաները իրենց բնորոշ ամուր՝ հետևաբար հագեցած սիլոքսանային կամրջակներով, և՛ մինչև 500 °C ջերմաստիճանը ձևավորված ոչ ամուր Si–O–Si կամրջակներով միակցված օրթոսիլիկատային անիոնները, որոնք կապում են մետասիլիկատային շղթաները միմյանց հետ: Բնական է ենթադրել, որ մետասիլիկատային շղթաների չափաբաժինը սերպենտինային բեկորներում բավականին մեծացել է և կազմում է սիլիկատային շերտերի զգալի մասը:

Սերպենտինների ամորֆացած զանգվածի այսպիսի վիճակը հնարավորություն է տալիս, որ նոր մոտեցումով սերպենտինիտների ջերմաթթվային մշակման ժամանակ սերպենտիններից մայր լուծույթ տեղափոխվեն ոչ միայն մագնեզիումի և երկաթի միացությունները, այլև զգալի քանակությամբ սիլիկաթթուներ, ինչը սիլիկատային շերտերից մասնատված «սերպենտինային» բեկորներին հնարավորություն է տալիս որոշ ժամանակ կախույթի ձևով մնալ ու լուծույթում և ոչ մեծ դժվարությամբ առանձնացվել ու նստվածքում առկա ապարի չքայքայված մասից [31, 38, 39, 32, 33]:

§ 1.5. Վոլ աստնիսի բնութագիրը

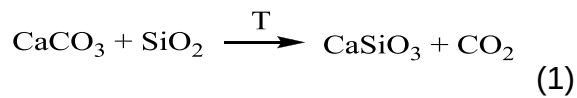
Մեծ գործնական հետաքրքրություն են ներկայացնում կալցիումի սիլիկատները և հիդրոսիլիկատները, որոնց քանակաչափական կազմությունը կարելի է համապատասխանաբար ներկայացնել հետևյալ ընդհանրացված բանաձևերով՝ $m\text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2$ և $m\text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot k\text{H}_2\text{O}$: Առանձնահատուկ հետաքրքրություն են ներկայացնում $v(\text{CaO})/v(\text{SiO}_2)=1:1$ քանակաչափական հարաբերակցությամբ կալցիումի սիլիկատները, որոնց վառ ներկայացուցիչներն են բյուրեղային հիդրոսիլիկատներից քսոնոտիտը՝ $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$, իսկ սիլիկատներից՝ վոլաստոնիտը, հատկապես ցածր ջերմաստիճանային β -վոլաստոնիտը [43-51, 65, 66]: Վերջինիս պարզագույն բանաձևն է՝ CaSiO_3 ($\omega(\text{CaO}) = 48.25\%$, $\omega(\text{SiO}_2) = 51.75\%$), իսկ բյուրեղաքիմիական կազմությունը կարելի է ներկայացնել $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ բանաձևով [65–69]: Վոլաստոնիտի սիլիցիումաթթվածնային շղթայի անիոնային խմբավորումը, որն իրենից ներկայացնում է շղթայի առանցքի ուղղությամբ երեք սիլիցիումաթթվածնային քառանիստերի կրկնման պարբերություն, ներկայացված է նկ. 1.6-ում:



Նկ. 1.6. Վոլաստոնիտի սիլիցիումաթթվածնային շղթայի անիոնային խմբավորումը և կալցիումի կատիոնների դասավորությունը [65]:

Վոլաստոնիտն առաջին անգամ նկարագրվել է Շտյուրցի կողմից 1793 թվին *շերտային սպաթ* (дошатый шпат) անվանումով: 1822 թվին այն անվանել են վոլաստոնիտի պատիվ բրիտանացի քիմիկոս և փիլիսոփա Ուիլյամ Հայդ Վոլաստոնի (William Hyde Wollaston (1796-1828)) [69]:

Բնական վոլաստոնիտը երկրորդային ապար է և ունի հպումա-մետամորֆային ծագումնաբանություն: Այն առաջացել է բարձր ջերմաստիճաններում քվարցի և կալցիումի կարբոնատի հպումա-մետամորֆիզմի արդյունքում՝



որն ապահովվել է բարձր ջերմաստիճաններում հրաբխային մագմայի միջոցով [65, 66, 70–72]: Այդ է պատճառը, որ երկրակեղևում բնական վոլաստոնիտին “ուղեկցող” միներալներ են հանդիսանում հրաբխային մագմայից անցած քվարցը՝ SiO_2 , դիոպսիդը՝ $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ և այլ պիրոքսեններ, նռնաքարը՝ $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, պեգմատիտը՝ $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ և ոչ մեծ քանակությամբ դաշտային սպաթները [65, 66, 73–75]: Ասվածից բխում է, որ բնական վոլաստոնիտը նպատակին ծառայեցնելուց առաջ առաջնահերթ խնդիր է առաջանում ձերբազատվել այլ հատկություններ ունեցող և գունավորում առաջացնող այդ խառնուրդներից, որն իրենից ենթադրում է մաքրման համար հատուկ ջանքեր պահանջող գործողություններ:

Վոլաստոնիտը սպիտակ բյուրեղային նյութ է և գնահատվում է 90-97 % սպիտակությամբ: Վոլաստոնիտը ունի բյուրեղների ասեղնաձև կառուցվածք: Նրանի գոտրոպիայի գործոնը (L:D) կարող է հասնել 15:1-ից 20:1-ի և ավելի: Այն պահպանում է իրեն բնորոշ ասեղնաձև կառուցվածքը մանրացվածության ցանկացած աստիճանի դեպքում: Վոլաստոնիտի հալման ջերմաստիճանը 1540°C է, խտությունը 2.87-2.91 գ/սմ³ է, իսկ կարծրությունը ըստ Մոոսի սանդղակի 4.5-6 է: Վոլաստոնիտն ունի կծկման և ջերմային ընդարձակման ցածր գործակից ($6.5 \cdot 10^{-6}$ սստ⁻¹), լավ ջերմամեկուսիչ է [50, 65, 66, 75]:

Վոլաստոնիտի լուծելիությունը 25°C ջերմաստիճանում հավասար է $9,5 \cdot 10^{-4}$ գ 100 գ ջրում: Այն լուծվում է աղաթթվում [50, 65, 66, 75]: Վոլաստոնիտի որոշման ամենատարածված եղանակներից է հանդիսանում ռենտգենաֆազային անալիզի եղանակը [75, 76]:

Նշենք, որ արհեստական վոլաստոնիտը, ի տարբերություն բնական վոլաստոնիտի, բնութագրվում է դիսպերսայնության բարձր աստիճանով, համասեռությամբ, խառնուրդների ցածր պարունակությամբ [77–81]: Արհեստական վոլաստոնիտի հատկությունները հիմնականում կախված են նրանից, թե ինչ ելային հումքից և ինչ եղանակով է այն ստացվել: Ինչպես արդեն

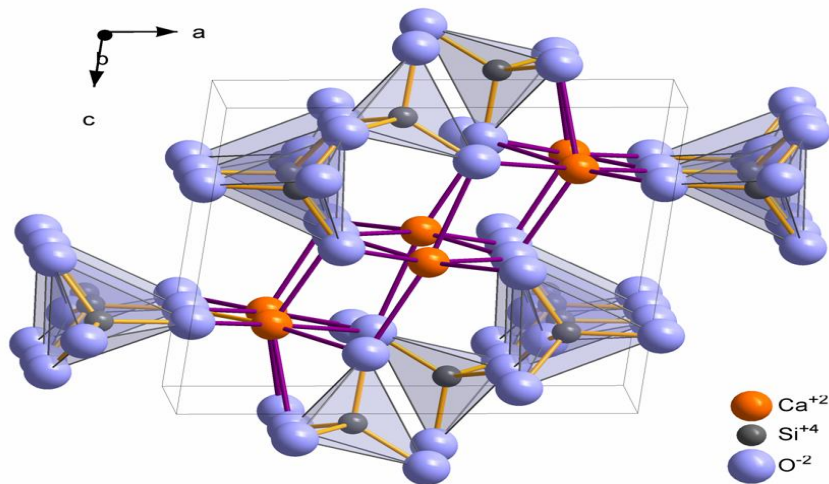
նշվեց, վոլաստոնիտի խտությունը տատանվում է 2.82-2.96 գ/սմ³ միջակայքում: Խտության այդպիսի տատանումը նույնպես պայմանավորված է ելանյութերի տեսակից, ինչպես նաև ստացման եղանակից և ավելացվող հավելանյութերի տեսակից [50, 65, 66, 81]: Դրա հետ մեկտեղ հալման ջերմաստիճանը կարող է տատանվել 1350 °C-ից մինչև 1540 °C [50, 66, 81, 82]: Սովորաբար արհեստական վոլաստոնիտի հալման ջերմաստիճանը 100-200 °C-ով ցածր է լինում բնական վոլաստոնիտի հալման ջերմաստիճանից [66]:

Արհեստական վոլաստոնիտը որպես կանոն բնութագրվում է հատիկների մանրաբյուրեղային կառուցվածքով և համեմատաբար պակաս ասեղնաձև է [66, 77, 79, 80]: Սակայն որոշ դեպքերում արհեստական վոլաստոնիտի հատիկների ասեղնաձևության բացակայությունը կոմպենսացվում է նրա ավելի բարձր ռեակցիոն ակտիվությամբ, որը հնարավոր է դարձնում նրա հիման վրա կոմպոզիտների ֆազա- և կառուցվածքագոյացման պրոցեսների ինտենսիվացմանը [66, 78]: Արհեստական վոլաստոնիտի մեկ այլ առավելություն բնական վոլաստոնիտի համեմատությամբ այն է, որ նա ունի ավելի համասեռ քիմիական և միներալային կազմություն [66, 77–80]:

Վոլաստոնիտի կառուցվածքն իրենից ներկայացնում է անվերջ միաչափ սիլիցիումաթթվածնային շղթաներ, որտեղ յուրաքանչյուր քառանիստ իր հարևան քառանիստերի հետ ունի երկու ամուր սիլոքսանային Si–O–Si կամրջակներ: Վոլաստոնիտի բյուրեղավանդակում սիլիցիումաթթվածնային շղթաները միմյանց հետ կապված են կալցիում-թթվածնային ութանիստերով՝ (CaO₆) (նկ. 1.7) [65, 66, 69, 83, 84]:

Վոլաստոնիտը հանդես է գալիս երկու պոլիմորֆ ձևափոխություններով՝ ցածր ջերմաստիճանային (β-CaSiO₃) և բարձր ջերմաստիճանային (պսևդովոլաստոնիտ՝ α-CaSiO₃) [65, 66, 73, 81, 83]: Ցածր ջերմաստիճանային ձևափոխությունը, որը բնութագրական է բնական վոլաստոնիտին, հանդիպում է երկու բյուրեղային համակարգերում՝ մոնոկլինային (պարավոլաստոնիտ) և տրիկլինային (վոլաստոնիտ I) [68]: Վոլաստոնիտի բարձր ջերմաստիճանային ձևը ստացվել է արհեստական ճանապարհով և

սովորաբար համարվում է տրիկլինային: 1125 °C ջերմաստիճանում և մթնոլորտային ճնշման պայմաններում տեղի է ունենում վոլաստոնիտ-ի անցումը պսեդովոլաստոնիտի՝ ծավալի ոչ զգալի փոփոխությամբ [65, 66, 69, 73]:



Նկ. 1.7. Վոլաստոնիտի բյուրեղավանդակի տարածական պատկերը [84]:

Սինթեզվել է նաև վոլաստոնիտի բարձր ճնշումային ձևափոխությամբ, որը գոյություն ունի 30 կբար-ից բարձր ճնշումների առկայության դեպքում [66, 85]:

Ելանյութերի բնույթից և սինթեզի պայմաններից կախված վոլաստոնիտի բյուրեղավանդակում սիլիկատային միավորները կարող են լինել ինչպես շղթայածև՝ β-վոլաստոնիտի դեպքում, այնպես էլ օղակածև՝ α-վոլաստոնիտի կամ պսեդովոլաստոնիտի դեպքում: Ընդ որում, β-վոլաստոնիտը կարող է լինել «երկարաթել» և «կարճաթել» [66]:

«Երկարաթել» (ասեղնածև) վոլաստոնիտի բյուրեղների աճեցումը բյուրեղի երկարության և տրամագծի 10:1 և ավելի բարձր հարաբերակցությամբ սովորաբար իրականացվում է բարձր ջերմաստիճանային սինթեզի արդյունքում [66, 86, 87]: Այսպես օրինակ, հիդրոթերմալ սինթեզի եղանակով հատուկ պայմաններում կարողացել են աճեցնել մոնոդիսպերս վոլաստոնիտային

նանոթել էր 20-30 նմ տրամագծով և մինչև 10 մկմ երկարությամբ [66, 88–92]:

«Կարճաթել» վոլաստոնիտի ստացումը սովորաբար տեղի է ունենում կալցիումի հիդրոսիլիկատների բարձր ջերմաստիճանային դեհիդրատացման արդյունքում, որոնք իրենց հերթին սինթեզվել են կամ հիդրոթերմալ պայմաններում կամ ջրային և ոչ ջրային լուծույթներից նստեցման եղանակով [66, 88–92]: Օրինակ նախորդ խառնուրդներից մաքրված և չորացված քսոնոտլիտի բարձր ջերմաստիճանային մշակումը թույլ է տալիս ստանալ մանրադիսպերս վոլաստոնիտի փոշի, որը չի պահանջում լրացուցիչ մանրացում [90, 94]: Ավելացնենք, որ «երկարաթել» և «կարճաթել» մանրադիսպերս կալցիումի սիլիկատների փոշիները օժտված են յուրահատուկ բնութագրերով և այդ պատճառով օգտագործվում են տարբեր բնագավառներում [66, 92]:

§ 1.6. Վոլաստոնիտի կիրառության ոլորտները

Վոլաստոնիտի մասնիկների ասեղնաձև կառուցվածքը և այն, որ պահպանում է այդ կառուցվածքը մանրացվածության ցանկացած աստիճանի դեպքում, նախանշել է նրա հիմնական ուղղվածությունը որպես միկրոամրացնող լցանյութ [43-51, 78–80, 91–95]: Բացի այդ, նրա ոչ մեծ տեսակարար կշիռը, հալման բարձր ջերմաստիճանը, քիմիական մեծ կայունությունը տարբեր միջավայրերում, ջերմափոխանակման, կծկման և ջերմային ընդարձակման ցածր գործակից ունենալը, դիելեկտրիկ հատկությունը, սպիտակության բարձր աստիճան ունենալը, էկոլոգիապես անվտանգ լինելը, որն ապահովում է կիրառման անվտանգությունը և այլն, β-վոլաստոնիտին դարձրել են անչափ կարևոր նյութ արդյունաբերության տարբեր բնագավառներում օգտագործելու համար [43-51, 78, 88–91]:

Վոլաստոնիտի, որպես արտադրական հումք, առաջին մեծամասշտաբ օգտագործումը տեղի է ունեցել 1933 թվին Կալիֆոռնիայում հանքային մանրաթելերի արտադրության ժամանակ: Սակայն նրա լայն արդյունաբերական տարածումն սկսվել է XX դարի հիսունական թվականներից, երբ հետպատերազմյան շինարարական վերելքի ժամանակ առաջ քաշվեց նրա օգտագործումը

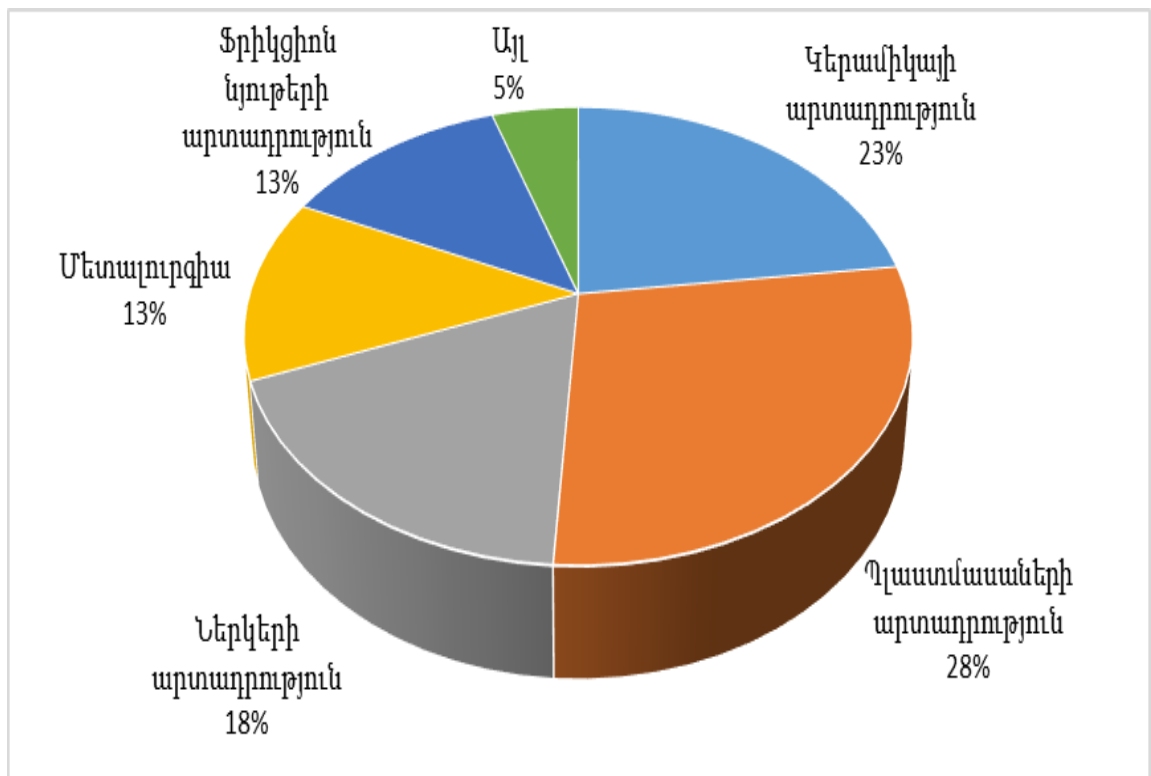
ներկերի, աստառների, ծեփուկների և կերամիկայի արտադրություններում [50, 66, 96–98]:

Վերջին տարիներին β -վոլաստոնիտի (β -CaSiO₃) արտադրության նկատմամբ հետաքրքրությունը էլ ավելի է մեծացել, որը պայմանավորված է այդ միացության վերը նշված յուրահատկություններով [50, 65, 66, 78, 92]: Այն ունի մեծ կիրառությունն արդյունաբերության շատ ճյուղերում՝ որպես կառուցվածքային ամրացնող բաղադրամաս, սպիտակ գունանյութ, կերամիկայի, ճենապակու, հախճապակու, հրակայուն և թթվակայուն նյութերի, լաբ ու ներկի, ծեփամածիկների, կոմպոզիտային պլիմերների, պլաստմասսաների, մեկուսիչ կերամիկական նյութերի, թղթի բաղադրամաս [43-51, 93-100], բժշկական պրոտեզավորման (արհեստական հոդեր, պլոմբներ) համար, հումք կենսաբանական ակտիվ նյութերի սինթեզի պրոցեսում [51, 66, 99, 102–107], մետալուրգիայում, ասբոցեմենտի, ռետինատեխնիկական իրերի արդյունաբերությունում, որպես իներտ կրիչներ կատալիզատորների, դեղագործական պրեպարատների, սորբենտների արդյունաբերությունում և այլուր [66, 78, 96]: Հարկավոր է նշել նաև, որ β -վոլաստոնիտի մի զգալի մաս օգտագործվում է որպես քաղցկեղային ասբեստային միներալների՝ քրիզոտիլի, ամոզիտի, կրոկիդոլիտի, անտոֆիլիտի, տրեմոլիտի, ակտինոլիտի, ինչպես նաև տալկի փոխարինիչ [66, 75, 96, 108–110]: Վոլաստոնիտը բարձր որակի փոխարինիչ է հանդիսանում նաև ներկանյութերում կառլինիտի, կալճի և թանկարժեք տիտանի երկօքսիդի համար [66]: Նրա բարձր քիմիական և ջերմային կայունությունը թույլ էն տալիս ստանալ ու ներկեր, որոնք օգտագործվում են ագրեսիվ միջավայրերում: Ընդ որում, մինչև 1200 °C ջերմաստիճանում օքսիդիչ միջավայրում տաքացման ժամանակ վոլաստոնիտը չի կորցնում իր սպիտակ գույնը [66, 111].

Որպես օրինակ, նկ. 1.8-ում «Industrial Minerals»-ի տվյալների հիման վրա ներքոբերյալ դիագրամի տեսքով ներկայացվում է վոլաստոնիտի կիրառությունը ԱՄՆ-ում [112]:

Հարկավոր է նշել, որ վոլաստոնիտի առջև դրված պահանջները կախված են նրա օգտագործման բնագավառից: Այսպես, որպես

բաղադրամաս հաշված քանակությամբ մաքուր վոլաստոնիտի ավելացումը կարող է մեծացնել որոշելանյութերի ամրությունը մինչև 100 անգամ [50, 66, 78, 113]: Իսկ կերամիկայի արտադրության մեջ կարող է օգտագործվել նրա խտանյութը, որում β -վոլաստոնիտի չափաբաժինը կարող է լինել 80 % և ավելի [50, 66, 78]:



Նկ. 1.8. Վոլաստոնիտի կիրառության դիագրամը ԱՄՆ-ում [112]:

§ 1.7. Կապիտալի սիլիկատների ստացման եղանակները

Երկրակեղևում β -վոլաստոնիտի բնական պաշարները սահմանափակ են, առավել ևս, մեծ հանքավայրեր հանդիպում են խիստ հազվադեպ: Ինչպես արդեն նշվեց, դրանք բոլորն էլ շաղախված են տարբեր միներալային խառնուրդներով, որոնցից ազատվելը տեխնոլոգիապես բարդ, էներգատար և ծախսատար պրոցես է: Սակայն վոլաստոնիտի կիրառության կարևորությունը և օր-օրի աճող պահանջարկը ստիպում է, որ, բացի արտադրական մշակման ենթարկվող հարուստ և նույնիսկ աղքատ հանքավայրերից, վոլաստոնիտ ստանան նաև արհեստական ճանապարհով: Այդ է պատճառը, որ մի շարք

Երկրներում չեն դադարում աշխատանքները արհեստական ճանապարհով β -վոլ աստոնիտստանալ ու ուղղությամբ [66, 78, 92, 112]:

Ներկայումս գոյություն ունի վոլ աստոնիտի ստացման մի քանի եղանակներ.

1. պնդաֆազ սինթեզի եղանակներ;
2. բարձր ջերմաստիճանային պնդաֆազ սինթեզ;
3. հալույթից բյուրեղացման եղանակով սինթեզ;
4. ԲԻՍ պրոցես (բարձր ջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզ);
5. Երկփուլ հիդրոթերմալ սինթեզ;
6. միկրոալիքային սինթեզ;
7. նստեցման եղանակով սինթեզ:

Սակայն հարկավոր է նշել, որ գործնականում ամենատարածված եղանակներն են բարձր ջերմաստիճանային պնդաֆազ և երկփուլ հիդրոթերմալ սինթեզները:

§ 1.7.1. Պնդաֆազ սինթեզի եղանակներ

Կալցիումի սիլիկատների բարձր ջերմաստիճանային սինթեզը իրականացվում է 1000-1300°C ջերմաստիճանային միջակայքում: Ներկայացնենք արհեստական կալցիումի սիլիկատների ստացման ամենատարածված եղանակները:

§ 1.7.2. Բարձր ջերմաստիճանային պնդաֆազ սինթեզ

Արհեստական կալցիումի սիլիկատների ստացման ամենատարածված եղանակներից է բարձր ջերմաստիճանային պնդաֆազ սինթեզը՝ կալցիում- և սիլիցիում- պարունակող հումքի եռակալումը տարբեր հալելանյութերի ներկայությամբ կամ բացակայությամբ [64, 92]:

Նշված եղանակով վոլ աստոնիտի ստացման հիմքում գերանցապես ընկած է (1) ռեակցիան: Սակայն նշված ռեակցիայով իրականացվող սինթեզները բավականին էներգատար են (սովորաբար

քանակաչափական բովախարհունորդը շիկացնում են 1050 °C մինչև 1300 °C ջերմաստիճաններում, 1-3 ժամ տևողությամբ) և ոչ միշտ են առաջանում ցանկալի ասեղնաձև բյուրեղներով վերջանյութ, որն անհրաժեշտ է ներկանյութերում, հակակոռոզիոն կոմպոզիտներում և այլուր որպես հավելանյութ օգտագործելու համար: Այդ պատճառով որոշ դեպքերում օգտագործում են այս կամ այն հավելանյութը կամ հավելանյութերի խումբը ապահովելու համար կամ բյուրեղագոյացման ջերմաստիճանի նվազեցումը, կամ ժամանակի խնայողությունը [86, 87, 103, 114–121]:

Հարկավոր է նշել, որ արհեստական կալցիումի սիլիկատների ստացման հումքային բազան գործնականորեն անսահմանափակ է, քանի որ կալցիում և սիլիցիում պարունակող միացությունները լայնորեն տարածված են բնության մեջ, բացի այդ պարունակվում են բազմաթիվ տեխնոգեն մնացորդներում:

Կալցիումի սիլիկատների սինթեզի համար որպես սիլիցիում պարունակող բնական հումք կարելի է օգտագործել դիատոմիտ, քվարց, կլինոպտիլոլիտ, մոնտմորիլոնիտ, քվարցային ապակի և այլն: Որպես կալցիում պարունակող բաղադրամաս հնարավոր է գիպսի, կալցիտի, կալցիումի օքսիդի, կավճի, մարմարի, կրաքարի, կալցիումի հիդրօքսիդի և այլնի օգտագործումը: Հարկավոր է նշել, որ կալցիում- և սիլիցիում- պարունակող հումքի յուրաքանչյուր համակցության դեպքում ընտրվում են սինթեզի իրականացման ամենաբարենպաստ պարամետրերը, որոնք որոշվում են փորձնական ճանապարհով: Օրինակ աշխատանք [121]-ում բերված են այն պարամետրերը, որոնցով բարձր ջերմաստիճանային պնդաՖազ սինթեզի արդյունքում ապահովվում են դիատոմիտից և կավճից մեծել քերով վոլաստոնիտի ստացումը:

ՊնդաՖազ ռեակցիաների ընթանալու հիմնական պայմանը հանդիսանում է զանգվածափոխանակության առկայությունը փոխազդող պինդ նյութերի միջև ի հաշիվ դիֆուզիայի պրոցեսի: Կարևորագույն գործոնները, որոնք ազդում են պնդաՖազ սինթեզի պրոցեսի արագության վրա, հանդիսանում են ելանյութերի քիմիական կազմը, հատիկավորված մասնիկների չափսը, ճնշումը և ջերմաստիճանը (ընդ որում, կիրառում են այնպիսի

ջերմաստիճաններ, որոնք ցածր են հիմնական բաղադրամասերի հալման ջերմաստիճանից): Բաղադրամասերի մասնիկների չափերի փոքրացումը մեծացնում է վերջիններիս տեսակարար մակերեսը, հատիկների մակերևութային էներգիան և փոքրացնում է ներքին դիֆուզիայի միջին ճանապարհը, որը բերում է պրոցեսի արագության մեծացման, վերջնանյութի ելքի մեծացման, նրա որակի լավացման, ինչպես նաև կարող է որոշ չափով իջեցնել ջերմաստիճանը և էներգիայի տեսակարար ծախսը եռակալման ժամանակ [66, 92, 86, 87, 103, 114–121]:

§ 1.7.3. Բարձր ջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթետիկ եղանակ

Ուսումնասիրվել է վոլաստոնիտի ստացման հնարավորությունը բարձր ջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթետիկ եղանակով (ԲԻՍ պրոցես) [66, 122]:

Վոլաստոնիտի սինթետիկ համար օգտագործվել է հատիկավորված $\text{CaO}+\text{SiO}_2$ խառնուրդ, որը համակցել են որպես վերականգնիչ ալյումինի, մագնեզիումի կամ ցիրկոնիումի, և որպես օքսիդիչ Fe_3O_4 -ի կամ Fe_2O_3 -ի քանակաչափական խառնուրդներով: Ցույց է տրվել, որ ամորֆ SiO_2 -ի դեպքում սինթեզն ավելի լիարժեք է ընթանում, ապահովելով վոլաստոնիտի 89,2-90,1 % ելք [66]: Ընդ որում, ստացվում է α -վոլաստոնիտի բյուրեղներ, որոնցում բյուրեղի երկարության և տրամագծի հարաբերակցությունը 13.2:4.7 է:

§ 1.7.4. Հալույթից բյուրեղացման եղանակ

Վոլաստոնիտ ստանալու համար հալույթից բյուրեղացման եղանակը եղել է առաջինը, որը կիրառվել է XIX դարում $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ համակարգի համար: Առաջին աշխատանքները, որոնք ուղղված էին սիլիկատային հալույթներից վոլաստոնիտի բյուրեղացման պրոցեսների օրինաչափությունների բացահայտմանը, կապված էին մետալուրգիական թափոնների վրա հիմնված ապակիների ստացման և ֆիզիկաքիմիական հատկությունների հետազոտությունների հետ

[66, 82, 123]: Եղանակը ներառում է երկու հիմնական փուլ . կալցիումի սիլիկատի բարձր ջերմաստիճանային սինթեզ և հալում, որից հետո հալույթից սիլիկատի բյուրեղացում [66, 123]: Դրա համար մանրացված բաղադրամասերից կազմված խառնուրդը՝ $v(\text{CaO})/v(\text{SiO}_2) = 1:1$ հարաբերակցությամբ, հարուցող հալելանյութով տաքացվում է մինչև կալցիումի սիլիկատի սինթեզի ջերմաստիճանը և դրան հաջորդող մինչև 1400 °C ջերմաստիճան տաքացումով, որի արդյունքում գոյանում է հալույթը: Շնորհիվ հալելանյութերի օգտագործման հալույթի գոյացման ջերմաստիճանը ցածր է, քան մաքուր վոլաստոնիտի հալման ջերմաստիճանն է (1540 °C): Բյուրեղացումը կատարվում է 1000-1070 °C ջերմաստիճանում 20-60 րոպեի ընթացքում: Հնարավոր է նաև հալույթի արագ բյուրեղացում, օրինակ ջրում, ջերմային մշակումով 720-1010 °C ջերմաստիճանում 80-180 րոպեի ընթացքում [74]: Որպես հարուցող հալելանյութ օգտագործվում է վանադիումային քվարցիտ, որը պարունակում է CaF_2 , BaSO_4 , V_2O_5 , կամ ծծումբ, ածխածին, կալցիումի ֆոսֆատ և ցինկի սուլֆատ [66]:

Սիլիկատային հալույթներից վոլաստոնիտի բյուրեղացման ժամանակ առաջանում է բարձր ջերմաստիճանային ձևափոխություներ՝ պսևդովոլաստոնիտը, որի ջերմաստիճանը միներալագոյացողների օգտագործմամբ իջեցնելով, բերվում է ցածր ջերմաստիճանային ձևի՝ β-վոլաստոնիտի [123]:

Հալույթներից բյուրեղացման ճանապարհով β-վոլաստոնիտի ստացման համար պահանջվում են բարձր ջերմաստիճաններ և բարդ սարքավորումներ, այդ պատճառով նրա գործնական կիրառումը սահմանափակ է:

§ 1.7.5. Երկփուլ հիդրոթերմալ սինթեզ

Արհեստական կալցիումի սիլիկատների ստացման արդյունավետ և էկոլոգիապես անվնաս եղանակներին կարելի է վերագրել այն եղանակները, որոնք հիմնված են ջրային միջավայրում ելային բաղադրիչների փոխազդեցության վրա pH-ի որոշակի արժեքների դեպքում, ներառելով ճնշման և ջերմաստիճանի որոշակի պայմաններ [124–126]: Ի տարբերություն բարձր ջերմաստիճանային

եղանակների, ջրային միջավայրում սինթեզի եղանակը թույլ է տալիս ստանալ ու կալցիումի հիդրոսիլիկատներ, որոնք օժտված են լինում բարձր տեխնոլոգիական բնութագրերով և շատ դեպքերում հանդիսանում են սինթեզի նպատակային վերջնանյութ: Միևնույն ժամանակ որոշակի քանակաչափական հարաբերակցությամբ կալցիումի հիդրոսիլիկատների առաջացումը, օրինակ՝ քսոնոտլիտի ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$) կամ տոբերմորիտի ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ կամ $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), հանդիսանում է անջուր կալցիումի սիլիկատի (օրինակ՝ β -վոլաստոնիտի) սինթեզի հիմնական փուլը [66, 88–91, 127–133]: Հիդրոթերմալ սինթեզը ներառում է նաև բյուրեղային կալցիումի հիդրոսիլիկատների ստացում:

Այս եղանակը հիմնված է ջրային լուծույթների հատկությունների վրա՝ լուծել ու բարձր ճնշման և ջերմաստիճանի պայմաններում դժվար լուծվող միացությունները (որոշ օքսիդներ, կորբոնատներ, սուլֆատներ, սուլֆիդներ և այլն):

Գործնականում հիդրոթերմալ սինթեզը իրականացվում է բարձր ճնշման և ջերմաստիճանի պայմաններում, օգտագործելով ավտոկլավային սարքավորումներ [66, 88–91, 127–133]: Լուծիչների ընտրությունը չի սահմանափակվում միայն ջրով և ջրային լուծույթներով: Այն ներառում է նաև այլ բևեռային կամ ոչ բևեռային լուծիչներ, ինչպիսիք են տոլուոլը, բենզոլը, սաիրտը և այլն (սուլֆաթերմալ սինթեզ), իսկ մշակման տևողությունը կարող է փոխվել 10 րոպեից մինչև 24 ժամ:

Կալցիումի հիդրոսիլիկատների հիդրոթերմալ սինթեզը հաճախ իրականացվում է դժվար լուծելի կալցիում- և/կամ սիլիցիում-պարունակող հումքից (օրինակ՝ գիպս, կավիճ, կալցիտ, քվարց, քվարցային ապակի, դիատոմիտ և այլն): Մեծ ճնշումները մեծացնում են համակարգի եռման ջերմաստիճանը, որի պատճառով պրոցեսը տեղի է ունենում ավելի բարձր ջերմաստիճաններում, քան մթնոլորտային ճնշման պայմաններում: Իր հերթին ջերմաստիճանի բարձրացումը հանգեցնում է ինչպես ելանյութերի, այնպես էլ ռեակցիայի վերջնանյութերի լուծելիության մեծացմանը, որը հնարավորություն է ընձեռում, որպեսզի հեղուկ ֆազից կալցիումի հիդրոսիլիկատների բյուրեղացումը տեղի ունենա

ավելի դանդաղ, քան սովորական պայմաններում էր դալիսում: Դա հնարավորություն է ստեղծում նպատակային վերջնանյութերը ստանալու մանրաբյուրեղ, մոնոդիսպերս նանոփոշիների տեսքով:

Քիմիական այն պրոցեսները, որոնք տեղի են ունենում նորմալ մթնոլորտային ճնշման և ջրային լուծույթների տաքացման պայմաններում, կարող են օգտագործվել ինչպես լավ լուծվող, այնպես էլ վատ լուծվող միացությունների համար: Նշենք սակայն, որ վատ լուծվող հումք օգտագործելիս հիմնական ուղարկությունը բևեռվում է հարուցող այնպիսի հավելանյութերի ընտրության վրա, որոնց ներկայությունը ազդում է ինչպես ելանյութերի լուծման պրոցեսի, այնպես էլ նպատակային վերջնանյութերի ելքի վրա:

Կալցիումի հիդրոսիլիկատների սինթեզի պրոցեսի կինետիկայի վերաբերյալ ուսումնասիրությունները ներկայացված են աշխատանք [128]-ում: Այնտեղ նշվում է, որ անհրաժեշտ է դիտարկել ինչպես այն պարամետրերը, որոնք ազդում են քիմիական ռեակցիայի արագության վրա, այնպես էլ նրանք, որոնք ազդում են զանազված ատեղափոխության արագության վրա, ինչպիսիք են $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ի և SiO_2 -ի լուծելիությունը հիդրոթերմալ պայմաններում, ելային սիլիկատի տեսակարար մակերեսը, ռեակցիոն միջավայրում SiO_2 -ի և Ca^{2+} իոնների փոխադարձ դիֆուզիայի արագությունը և այլն:

Հայտնի է, որ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ի լուծելիությունը ջրում փոքրանում է, իսկ SiO_2 -ի լուծելիությունը՝ ընդհակառակը մեծանում է ջերմաստիճանի և միջավայրի pH-ի բարձրացման հետ: Ավելացնենք, որ SiO_2 -ի լուծելիությունը կախված է նաև մասնիկների չափսերից, սիլիկատի ձևափոխությունից, նրանում ամորֆ ֆազի մասնաբաժնից [66, 92, 128, 131]: Աշխատանք [128]-ում նշվում է, որ լուծույթում CaO -ի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ SiO_2 -ի լուծելիությունը արագ նվազում է: Բացի այդ սինթեզի վերջնանյութի ֆազային բաղադրության վրա զգալի ազդեցություն է թողնում ելային բաղադրիչների դիսպերսայնությունը: Հաստատված է նաև, որ հիդրոթերմալ պայմաններում հիդրոսիլիկատների առաջացման պրոցեսը սովորաբար տեղի է

ունենում երկու փուլով. սկզբում առաջանում են կալցիումի օքսիդով առավել հարուստ ֆազերը, այնուհետև դանդաղ անցում է կատարվում ավելի փոքր հարաբերակցությամբ պայմանավորված ֆազերի ուղղությամբ, մոտենալով սկզբնական $v(\text{CaO})/v(\text{SiO}_2) = 1:1$ հարաբերությանը: Այս պրոցեսը պայմանավորված է սինթեզի ընթացքում $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ի կոնցենտրացիայի նվազմամբ և լուծույթում հարաբերականորեն SiO_2 -ի կոնցենտրացիայի մեծացմամբ: Նշվում է նաև, որ հիդրոթերմալ մշակման ջերմաստիճանի բարձրացումով կրճատվում է միջանկյալ ֆազերի գոյության ժամանակը և անցումը վերջնանյութի կողմը կատարվում է ավելի արագ [66, 131, 132]:

Առկա են մի շարք աշխատանքներ, որոնցում հիդրոթերմալ պայմաններում սինթեզվել են $v(\text{CaO})/v(\text{SiO}_2) = 1:1$ քանակաչափական հարաբերակցությամբ կալցիումի հիդրոսիլիկատներ տարբեր կալցիում- և սիլիցիում- պարունակող հումքերից: Այդ աշխատանքներում նշվում է, որ ընդհանուր առմամբ հիդրոսիլիկատների դեհիդրատացումը և β -վոլաստոնիտի առաջացումը տեղի է ունենում ավելի ցածր ջերմաստիճաններում, քան պնդաֆազ սինթեզի ժամանակ:

Նշենք այդ աշխատանքներից մի քանիսը.

1. Նատրիումի մետասիլիկատի և կալցիումի հիդրօքսիդի փոխազդեցությամբ քսոնոտլիտի ստացում 2 ժամ տևողությամբ 260°C ջերմաստիճանում, որի թրծումը կատարվում է 800°C ջերմաստիճանում նույնպես 2 ժամ տևողությամբ [88];
2. անօրգանական աղերի փոխազդեցությամբ մանրադիսպերս քսոնոտլիտի ստացում 24 ժամ տևողությամբ 200°C ջերմաստիճանում, որը 80°C ջերմաստիճանում չորացնելուց հետո 2 ժամ հետագա թրծմամբ 800°C ջերմաստիճանում ում բերում է β -վոլաստոնիտի առաջացման [90];
3. քվարցի և կալցիումի հիդրօքսիդի փոխազդեցությամբ մանրադիսպերս քսոնոտլիտի ստացում 12 ժամ տևողությամբ $130\text{-}200^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանում, որի թրծումը կատարվում է 1000°C ջերմաստիճանում 5 ժամ տևողությամբ [131, 132]:

§ 1.7.6. β -վոլաստոնիտի ստացումը միկրոալիքային եղանակով

[134, 135] աշխատանքներում ուսումնասիրվել է β -վոլաստոնիտի ստացումը միկրոալիքային եղանակով: Սկզբում ստացել են քսոնոտլիտի նանոթելեր: $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ -ի նանոթելերը սինթեզվել են հիդրոթերմալ սինթեզի եղանակով միկրոալիքային ներգործությամբ 180°C ջերմաստիճանում 90 րոպե տևողությամբ, օգտագործելով $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ և $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -ի ջրային լուծույթներ $0.8 \leq v(\text{CaO})/v(\text{SiO}_2) \leq 3.0$ մոլային հարաբերակցության միջակայքում: Բյուրեղային β -վոլաստոնիտի նանոթելերը ստացվել են $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ -ի նանոթելերի միկրոալիքային ջերմային փոխակերպումով 2 ժամ տևողությամբ 800°C ջերմաստիճանում [135]:

§ 1.7.7. β -վոլաստոնիտի ստացումը լուծույթից նստեցման եղանակով

[136–139] աշխատանքներում ուսումնասիրվել է ծակոտկեն β -վոլաստոնիտի ստացումը <<ալիմերային լուծույթի>> տեխնիկայով (CaSiO_3 -ի մասնիկները ստացվել են լուծույթից համանստեցման եղանակով (co-precipitation method), իսկ բյուրեղացումը ընթանում է հալման ջերմաստիճանից ցածր ջերմաստիճաններում: Օրինակ, համանստեցման եղանակով β -վոլաստոնիտի ստացման համար օգտագործում են էթանոլի լուծույթ, կալցիումի նիտրատ, տետրաէթոքսիսիլան: β -վոլաստոնիտը սինթեզվում է երկու ժամում 1000°C ջերմաստիճանում և ստացվում է 1 մկմ չափով և մի քանի նանոմետր տրամագծով մասնիկներ: Եղանակի էությունը կայանում է հետևյալում. սիլիկահողի գուլը և կալցիումի նիտրատը լուծում են դեիոնիզացված ջրում, իսկ ալիմերի կոհուլը ավելացնում են որպես <<ալիմերի>> կրող: Թրծման պրոցեսում պայթունային էկզոթերմ ռեակցիան բերում է ծակոտկեն մասնիկների առաջացման: Կալցինացված մասնիկների բյուրեղային զարգացող կառուցվածքը և տեսակարար մակերեսը կախված են ալիմերի պարունակությունից և սիլիկահողի գուլից: Ծակոտկեն մասնիկները փոխակերպվում են β -վոլաստոնիտի համեմատաբար ցածր ջերմաստիճաններում (900°C) [139]:

§ 1.8. Հետազոտության խնդրի ձևակերպումը

Ընդհանրացնելով նախորդ պարագրաֆներում ներկայացրածը կարելի է ասել, որ կալցիումի հիդրոսիլիկատների՝ քսոնոտլիտի և տոբերմորիտի սինթեզը վերը նշված պայմաններում և դրանցով պայմանավորված ասեղնաձև β -վոլաստոնիտի ստացումը առայսօր գտնվում է հետազոտողների ուշադրության կենտրոնում: Հետևաբար շարունակվում է β -վոլաստոնիտի ինչպես բնական, այնպես էլ տեխնոգեն հումքով սինթեզի առավել բարենպաստ պայմանների փնտրտուքը, նպատակ ունենալով սինթեզը դարձնել պակաս ծախսատար և առավել մատչելի:

ՀՀ ԳԱԱ Ընդհանուր և անօրգանական քիմիայի ինստիտուտում նոր մոտեցումով սերպենտինացված ուլտրահիմնային ապարների քիմիական մշակումը հնարավորություն է տվեց ստանալ ու տեքստուրայով իրարից տարբերվող երկու՝ «շերտային» և «հատիկային» սիլիկատիդեր: Դրանք ի սկզբանե էկոլոգիապես անվնաս, մանրադիսպերս, նանոչափսերի հասնող, և քիմիապես շատ ակտիվ սիլիկատիդեր են: Իրենց կառուցվածքում ունենալով և՛ հագեցած, և՛ չհագեցած սիլօքսանային Si-O(Si) կապեր նրանք նախապայման են ստեղծում այլ նյութերի հետ ակտիվ փոխազդեցության:

Նկատի ունենալով նրանց ակտիվ ռեակցիոնունակ վիճակը մեր կողմից խնդիր դրվեց նրանց օգտագործելու մի շարք նյութերի՝ այդ թվում նաև β -վոլաստոնիտի սինթեզում:

Մյուս կողմից հետազոտական աշխատանքների կատարման ընթացքում պարզ դարձավ, որ այդ սիլիկատիդերը միանման մոտեցում չեն ցուցաբերում փոխազդեցության ներքին ժամանակ:

Հիմնվելով շարադրվածի վրա տվյալ ատենախոսական աշխատանքի շրջանակում հետազոտության հիմնական խնդիրները ձևակերպվեցին հետևյալ կերպ.

- ուսումնասիրել սերպենտիններից ստացված «շերտային» և «հատիկային» սիլիկատիդերի և կալցիումի հիդրօքսիդի փոխազդեցության պայմանները β -վոլաստոնիտի ստացման համար;
- ֆիզիկաքիմիական եղանակներով ուսումնասիրել և պարզաբանել սիլիկատիդերի կառուցվածքային

առանձնահատկությունների ազդեցությունը կապի ու մի սիլիկատային միացությունների սինթեզի պայմանների վրա;

- ուսումնասիրել սինթեզվող β -վոլաստոնիտի ելքերի կախվածությունը ելնելով «շերտային» և «հատիկային» սիլիկատների ֆիզիկաքիմիական առանձնահատկություններից:

- մասնավորապես պարզել, թե ինչպիսի վարքագիծ կդրսևորեն պլուտոնային մետասիլիկատային շղթաներում առկա ամուր և դրանց հետ համատեղ գոյություն ունեցող հիդրոթերմալ պայմաններում առաջնային օրթոսիլիկատային անիոնների մասնակցությամբ ձևավորված համեմատաբար ոչ ամուր սիլօքսանային կամրջակները սինթեզի ժամանակ:

ԳԼՈՒԽ 2.

ՓՈՐՁԱՐԱՐԱԿԱՆ ՄԱՍ

§ 2.1. Փորձերի նկարագրությունը

Հարկավոր է նշել, որ ատենախոսության շրջանակներում կատարված հետազոտության համար ջերմաթթվային մշակման են ենթարկվել Հայաստանի Շորժայի սերպենտինացված ուլտրահիմնային ապարների հանքավայրի կենտրոնական և հյուսիս-արևմտյան հատվածից վերցրած փորձանմուշներ [32, 33, 140, 141]: Նրանց միջինացրած խառնուրդն ունի ներքոբերյալ քիմիական բաղադրությունը (աղ. 2.1), իսկ ապարում առկա սերպենտինը հիմնականում պատկանում է լիզարդիտ տեսակին (քարտ № 84–1391) (նկ. 2.1) [142]: Կարելի է ավելացնել նաև, որ այդ հատվածների սերպենտինները ձևավորվել են համապատասխանաբար դունիտային և պերիդոտիտային ապարներից [32, 33]:

Աղյուսակ 2.1

Սերպենտինացված ուլտրահիմնային ապարների փորձանմուշի քիմիական բաղադրությունը

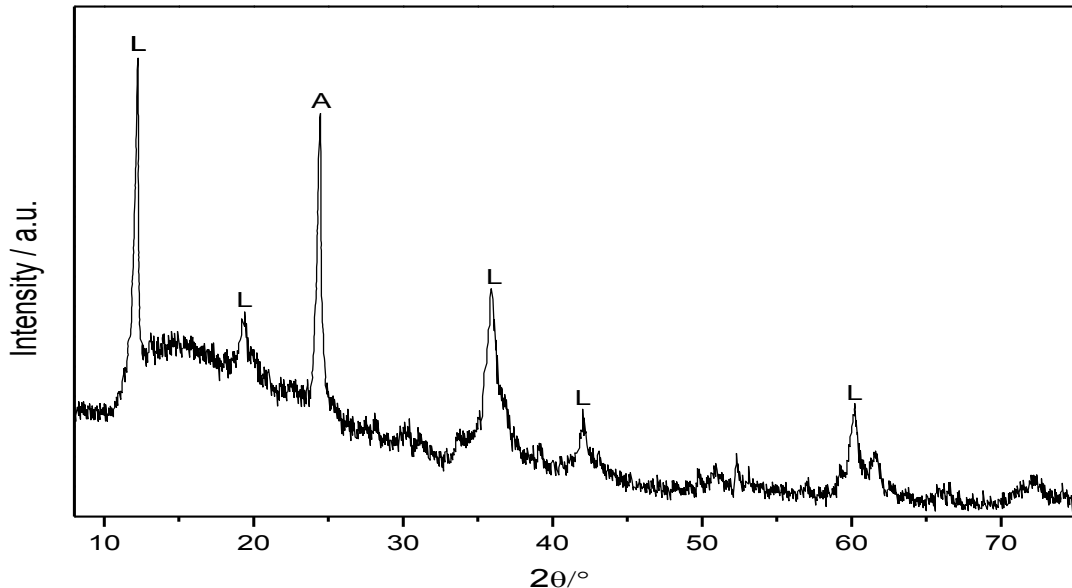
ապարում առկա նյութերի քանակությունը, %				գումար, %
SiO ₂	Me ₂ O ₃ ¹	MgO	շ. կ.	
36.28	9.50	39.12	14.68	99.58

Սերպենտինացված ուլտրահիմնային ապարների փորձանմուշի ջերմաթթվային մշակման արդյունքում լուծույթ անցած սիլիկաթթուներից ձևավորվում է ՀՍ-ը, իսկ կախույթից ստացվում է ՇՍ-ը:

§ 2.1.1. Շերտային սիլիկատի ստացումը

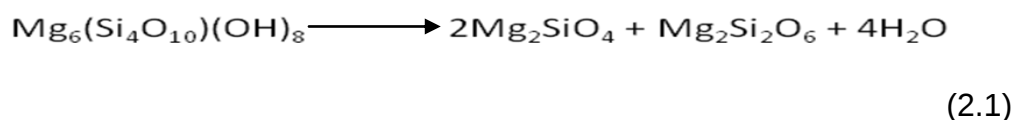
¹ Me₂O₃-ը ներկայացնում է երկաթի և ալյումինի օքսիդների միասնական գանգվածային բաժինը:

Ինչպես նշվեց, շերտային սիլիկատների ստացման համար վերցվել են դուռնիտային և պերիդոտիտային սերպենտինիտների փորձանմուշներ:

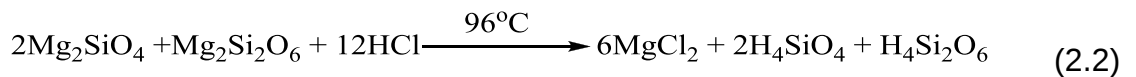


Նկ. 2.1. Սերպենտինացված ուլտրահիմնային ապարների փորձանմուշի դիֆրակտոգրամը: L-լիզարդիտ, A-անտիգորիտ:

Դրանցից որոշ քանակությամբ մանրացվել է գնդադաշտով և անց է կացվել մաղով 2 մմ և ավելի տրամագծով մասնիկներից ազատվելու համար: Մանրացված փոշին 1-2 ժամ տևողությամբ պահվել է վառարանում 750 °C ջերմաստիճանում [38, 39]: Այդ ժամանակ սերպենտինների բյուրեղավանդակներում տեղի են ունենում արմատական կառուցվածքային փոփոխություններ, այն է՝ «բրուսիտային» շերտերի դեհիդրոքսիլացում և ջրահեռացում, «տրիդիմիտային» սիլիկատային շերտերի մասնատում՝ օրթո-, դի- և այլ սիլիկատային անիոնների առաջացումով, ինչպես նաև համեմատաբար փոքր չափերի սերպենտինային բեկորների առաջացում [32–34]: Այս պրոցեսը բացի սերպենտինների բյուրեղավանդակի ամորֆացումից, հանգեցնում է նաև նոր ֆազերի՝ ֆորստերիտի և էնստատիտի առաջացման: Այն պարզեցված կարելի է ներկայացնել հետևյալ հավասարումով.



Այնուհետև ջրազրկված և կառուցվածքային փոփոխության ենթարկված հանքաքարի նմուշը մշակվել է նոսր՝ մինչև 8 %-ոց աղաթթվով: Մշակման համար նոսր աղաթթուն լցվել է երկանցք կլորահատակ կոլբայի մեջ, որին հարմարեցված է թիակավոր էլեկտրական խառնիչ և հետադարձ սառնարան: Աղաթթվի լուծույթի եռման ու խառնման պայմաններում ավելացվել է սերպենտինիտի նախօրոք շիկացված այնքան նմուշ, որ ապահովվի պինդ/հեղուկ = 1/15 զանգվածային հարաբերությունը, և մինչև 10 րոպե տևողությամբ շարունակվել է խառնման պրոցեսը: Այդ ժամանակ ընթանում է իոնափոխանակային ռեակցիա ինչպես ամորֆ զանգվածի, այնպես էլ թույլ սիլիկաթթուների աղերի (\$որստերիտի և էնստատիտի) և ուժեղ թթվի միջև, որը կարելի է ներկայացնել հետևյալ պարզեցված հավասարումով.



Կոլբայում առաջացած ապարախյունը ձեռքով թեթևակի խառնելով և սերպենտինիտի չփոխազդած մասը, որը հիմնականում ոչ սերպենտինային խառնուրդ է, տարանջատելով մայր լուծույթում առկա կախույթից, լուծույթն արագ դեկանտվել է: Այնուհետև առանձնացրած մայր լուծույթը կախույթից լուծազատվել է: Արդյունքում առաջացել է իրական լուծույթ, որում գերազանցապես առկա են MgCl_2 -ի և FeCl_3 -ի աղերը, ինչպես նաև օրթո-, դի- և օլիգոսիլիկաթթուները, իսկ ֆիլտրի թղթի վրա մնացած պինդ զանգվածը իրենից ներկայացնում է սերպենտինի բյուրեղավանդակներից և սիլիկատային շերտերից մասնատված, մասամբ կատիոնազրկված փոքրացված չափսերով «սերպենտինային» բեկորներ [31, 38, 39]:

Այդ բեկորները պարունակում են օքսիդների վրա հաշված մինչև 17 % զանգվածային բաժնով MgO , FeO և Fe_2O_3 : Նշված մետաղների կատիոնները գերազանցապես գտնվում են ջերմամշակված սերպենտինների չխարխված բեկորների միջփաթեթային տարածքներում, քանզի սերպենտինների ամորֆացած զանգվածը նոսր թթուներով կարճաժամկետ փոխազդեցության ենթարկելիս նրանք անմասն են մնում թթվի հետփոխազդելուց:

Միջփաթեթային տարածքները նշված կատիոններից ազատելու համար պինդ զանգվածը ենթարկվել է հալելյալ ջերմային, այնուհետև խիտ՝ 18-20 %-ոց աղաթթվային մշակման մինչև 1 ժամ տևողությամբ: Որից հետո այն լվացվել և մաքրվել է CF իոններից: Վերջինիս բացակայությունը ստուգվել է AgNO_3 -ի լուծույթով: Արդյունքում ստացվել է ռենտգեն ամորֆ սիլիկահող, որում մետաղների օքսիդների զանգվածային բաժինը չի գերազանցել 2-3 %-ը: Այն օգտագործելուց առաջ մասամբ ջրազրկվել է, 60-80 °C ջերմաստիճանում 24 ժամ տևողությամբ պահելով չորացնող պահարանում: Տեքստուրայից ելնելով այն պայմանականորեն անվանել ենք «շերտային» սիլիկահող (ՇՍ): Մի քանի անգամ FeS -ի եղանակով որոշված նրա տեսակարար մակերեսը տատանվում է 230-280 մ²·գ⁻¹ սահմաններում [31]:

§ 2.1.2. Հատիկային սիլիկահողի ստացումը

Ինչպես վերը նշվեց, նկարագրված փորձի արդյունքում ստացված իրական լուծույթում առկա են օրթո-, դի- և օլիգոսիլիկաթթուներ: Մայր լուծույթի մասամբ գոլորշիացումը հանգեցնում է վերջիններիս կոնդենսացմանը և ժելագոյացմանը: Այն լուծույթից առանձնացնելու և մաքրելու համար ժելագոյացած ընդհանուր զանգվածին մի քանի անգամ ավելացրել ենք թորած ջուր և լուծազատել: Այդ վիճակում ժելը պարունակում է օքսիդների վրա հաշված 2-3 % զանգվածային բաժնով MgO և Fe_2O_3 : Նշված մետաղների կատիոնների պարունակությունը ավելի իջեցնելու համար ժելը սառեցվել է և նորից լվացվել ու մասամբ ջրազրկվել է 60-80 °C ջերմաստիճանում: Արդյունքում ստացվում է 0.2-0.3 % զանգվածային բաժնով խառնուրդներ պարունակող սիլիկահող, որը տեքստուրայից ելնելով պայմանականորեն անվանել ենք «հատիկային» սիլիկահող (ՀՍ) [38, 39]:

FeS -ի եղանակով որոշված նրա տեսակարար մակերեսը տատանվում է 450-700 մ²·գ⁻¹ սահմաններում [31, 39]: Ենթադրվում է, որ տեսակարար մակերեսի այդպիսի մեծ արժեքը, ամենայն հավանականությամբ, կախված է ՀՍ-ի մանրացվածության աստիճանից (նշենք, որ ՀՍ-ը առաջանում է նանոչափս ազլոմերացված

մասնիկների ձևով), իսկ տեսակարար մակերեսի արժեքների այդպիսի լայն միջակայքը իր հերթին կախված է սերպենտինների ծագումնաբանությունից և նրանում սիլիկատային շերտերի ձևավորմանը մասնակցած առաջնային օրթո- և մետասիլիկատային անիոնների չափաբաժիններից և բաշխվածության աստիճանից:

Հարկավոր է ավելացնել, որ սիլիկաժելի սառեցումը ինքնանպատակ չէ: Վերը նշված 2-3 % զանգվածային բաժնով ոչ ցանկալի նյութերից սիլիկահողի մաքրումը մեզ այլ կերպ չի հաջողվել:

§ 2.1.3. Կրակաթի և սիլիկահողերի փոխազդեցության փորձերի նկարագրությունը

Նախնական փորձերի արդյունքում պարզվել է, որ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{սիլիկահողեր} + \text{H}_2\text{O}$ խառնուրդների սուսպենզիաները առանձին վերցրած, իսկ որոշ դեպքերում հավելանյութի՝ NaOH -ի առկայությամբ, առանց հատուկ՝ ավտոկլավային պայմանների օգտագործման, մթնոլորտային ճնշման և սուսպենզիայի եռման ջերմաստիճանում (ասվածը կարելի է ընդունել որպես մեղմ հիդրոթերմալ պայման) փոխազդում են միմյանց հետ առաջացնելով որոշակի բաղադրության հիդրատացված կալցիումի սիլիկատներ: Նրանք իրենց հերթին ջերմային մշակման ենթարկելիս գրեթե միշտ հանգեցնում են այս կամ այն չափով ցածր ջերմաստիճանային՝ β -վոլաստոնիտի առաջացմանը: Այդ իսկ պատճառով բոլոր փորձերը, անկախ CaO/SiO_2 հարաբերությունից և սիլիկահողի տեսակից, ինչպես նաև հավելանյութի առկայության կամ բացակայության անհրաժեշտությունից, կատարվել են մթնոլորտային ճնշման և սուսպենզիայի եռման ջերմաստիճանում:

Յուրաքանչյուր փորձի համար ելանյութ հանդիսացող “մաքուր” մակնիշի CaO -ը 30 րոպե տևողությամբ պահվել է 1000°C ջերմաստիճանում, ազատվելով համար մնացորդային կալցիումի կարբոնատից: Այնուհետև որոշված քանակություներ կշռվել է և թորած ջուր ավելացնելով պատրաստվել է կրակաթ: Որից հետո որոշակի ցանկալի CaO/SiO_2 հարաբերությունով պատրաստվել է ամորֆ սիլիկահող, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ և H_2O սուսպենզիան այնպես, որ

հեղուկ/պինդ հարաբերությունը լինի մոտ 15: Ստացված սուսպենզիան տեղավորելով երկանցք կլորահատակ կոլբայի մեջ, որին հարմարեցված է թիակավոր էլեկտրական խառնիչ և հետադարձ սառնարան, տաքացվել է մինչև եռման ջերմաստիճան ($\sim 95^{\circ}\text{C}$) և որոշակի սահմանված ժամանակահատվածում պահվել է այդ ջերմաստիճանում: Առաջացած խյուսը լուծազատվել և լվացվել է թորած ջրով: Պինդ զանգվածը 24 ժամ տևողությամբ պահվել է չորացնող պահարանում $60-80^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճանում: Այնուհետև օդի միջավայրում ստացվել է մասամբ ջրազրկված յուրաքանչյուր նմուշի դերիվատոգրամը, վերջինիս ջերմաստիճանը 10° /րոպե արագությամբ հասցնելով մինչև 1000°C : Որից հետո սենյակային ջերմաստիճանում ստացվել է 1000°C շիկացրած նմուշների դիֆրակտոգրամը, H_4 կլանման սպեկտրը և միկրոկառուցվածքային պատկերը:

Համակարգ NaOH -ի ներմուծման ժամանակ ամեն անգամ սիլիկահողը սկզբում 15 րոպե տևողությամբ փոխազդեցության մեջ է դրվել NaOH -ի լուծույթի հետ, որից հետո ավելացվել է կրակաթը, ապահովելով վերջնական խառնուրդում մոտ 15-ի հավասար հեղուկ/պինդ հարաբերությունը:

§ 2.2. Ֆիզիկաքիմիական ու սումնասիրության եղանակները

Ելային և ջերմամշակված փորձանմուշների բնութագրերի մեկնաբանությունը կատարվել է դիֆերենցիալ ջերմային, ռենտգենաֆազային, H_4 սպեկտրոսկոպիական և ՍԷՄ եղանակներով ստացված արդյունքներից, իսկ սիլիկահողերում խոնավության, խառնուրդների, երբեմն էլ լուծազատման ժամանակ լուծույթ անցած միացությունների քանակական որոշման համար կիրառվել են քիմիական անալիզի որոշ հայտնի եղանակներ:

§ 2.2.1. Դիֆերենցիալ ջերմային անալիզ

Դիֆերենցիալ ջերմային անալիզը կատարվել է օդի միջավայրում «Պաուլիկ-Պաուլիկ Էրդեյ» համակարգ ունեցող MOM

ֆիրմայի (Յուկատրիա) DERIVATOGRAPH Q-1500 D դերիվատոգրաֆի օգնությամբ [143]:

Յուրաքանչյուր անգամ նմուշների կշռված 300 մգ զանգվածը տաքացվել է ալատինե հալամանում 20–1000 °C ջերմաստիճաններում, 10 °/րոպե արագությամբ: Որպես էտալոնային նմուշ վերցվել է 1500 °C ջերմաստիճանում շիկացրած Al_2O_3 : Ջերմաստիճանը չափվել է ալատին – ալատինոդիումային թերմոզոլյոդով: Ստացված արդյունքները վերծանվել են օգտվելով [143–147] աշխատանքների:

§ 2.2.2. Ռենտգենաֆազային անալիզ

Ռենտգենաֆազային հետազոտության եղանակը հիմնված է նյութի բյուրեղական ցանցից ռենտգենյան ճառագայթների դիֆրակցիայի սկզբունքի վրա [148]: Դիֆրակցիոն անդրադարձումները տեղի են ունենում այն դեպքում, երբ բավարարվում է Վուլֆ-Բրեգի պայմանը.

$$2d \cdot \sin\Theta = n\lambda, \quad (2.3)$$

որտեղ d -ն բյուրեղային նյութում միջատոմային հեռավորությունն է, Θ -ն՝ «Բրեգի» անկյունը, λ -ն՝ ռենտգենյան ճառագայթի ալիքի երկարությունը, իսկ n -ը ամբողջ թիվ է:

Մանրացված՝ 220-240 մգ նմուշների ռենտգենաֆազային անալիզը իրականացվել է DPOH-3 (ՌԴ) դիֆրակտոմետրի օգնությամբ, օգտագործելով $CuK\alpha$ -ճառագայթում և նիկելե ֆիլտր հետևյալ ռեժիմով՝ արումը 25 կՎ, հոսանքը 10 մԱ, ժամանակի հաստատունը 1000 վրկ, գրանցման արագությունը 420 մմ·ժամ⁻¹: Դիֆրակտոգրամները ստացվել են $2\theta = 8^\circ\text{--}80^\circ$ անկյունների միջակայքում օդում, 22 °C ջերմաստիճանում: Հաշվիչի շարժման արագությունը եղել է՝ 2 աստ.րոպե⁻¹: Բոլոր անդրադարձման ռեֆլեքսները վերծանվել և նույնականացվել են JCPDS-ICDD 2004թ. համակարգչային տվյալների բազայի օգնությամբ [143]:

§ 2.2.3. ԻԿ սպեկտրոսկոպիական հետազոտություն

Մինչև 1000 °C ջերմաստիճանը շիկացրած արգասիքների ԻԿ կլանման սպեկտրները ստացվել են Ֆուրյե փոխակերպումով

(Ֆուրյե-ԻԿՍ) Nicolet / NEXUS (ԱՄՆ) ԻԿ սպեկտրոմետրով 1600-650 սմ⁻¹ հաճախականությամբ տիրույթում: ԻԿ սպեկտրների վերծանման համար օգտվել ենք [13, 149-151] աշխատանքներից:

§ 2.2.4. Միկրոկառուցվածքային հետազոտություն

Մինչև 1000 °C ջերմաստիճանը շիկացրած արգասիքների միկրոկառուցվածքային ուսումնասիրություններն իրականացվել են Tesla BS-300 (Չեխիա) լուսածրային էլեկտրոնային մանրադիտակով:

§ 2.3. Քիմիական անալիզի եղանակները

Սիլիկատոլի ընդհանուր պարունակության որոշումը [152]

SiO₂-ի որոշումը փորձամուշներում կատարվել է այն բանից հետո, երբ փորձամուշներից նախապես ստացված հալույթը աղաթվի օգնությամբ տեղափոխվել է լուծույթ: Այդ կշռանքում բացի SiO₂-ից հաջորդաբար որոշվել է Me₂O₃-ի (երկաթի ընդհանուր պարունակությունը Fe₂O₃-ի ձևով և Al₂O₃-ը), MgO-ի և CaO-ի քանակությունները:

Me₂O₃ խմբում բաղադրամասերի պարունակության որոշումը [152]:

Ժել ագոյացված արլիսիլիկաթվի առանձնացումից հետո հետազոտվող նմուշում որոշվել է Me₂O₃-ի պարունակությունը: Երկաթի օքսիդի ընդհանուր պարունակությունը որոշվել է տիտրման եղանակով, իսկ ալյումինի օքսիդի պարունակությունը որոշվել է ըստ հետևյալ տարբերության՝

$$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = \omega(\text{Me}_2\text{O}_3) - \omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (2.4)$$

Կալցիումի և մագնեզիումի պարունակության որոշումը [152]:

Կալցիումի և մագնեզիումի օքսիդների պարունակությունը որոշվել է դասական եղանակով, որը նկարագրված է [152] գրքում:

Հիդրոսկոպիկ ջրի՝ H₂O, պարունակության որոշումը [152]:

Հիդրոսկոպիկ ջրի՝ H₂O պարունակությունը որոշվել է դասական եղանակով, այն է՝ փորձամուշի կշռանքը չորացվել է 110 – 120 °C ջերմաստիճանում մինչև հաստատուն կշռի գալը:

Շիկացման կորստի որոշումը [152]:

Շիկացման կորստի որոշումը իրականացվել է փորձամուշի կշռանքի շիկացումով պլատինե հալամանում մոտ 1000 °C ջերմաստիճանում մինչև հաստատուն զանգվածի գալը:

Ատենախոսության շրջանակներում ներկայացվելու են $\text{Ca(OH)}_2\text{--SiO}_{2(2\text{ Երտայիև})\text{--H}_2\text{O}}$, $\text{NaOH--Ca(OH)}_2\text{--SiO}_{2(2\text{ Երտայիև})\text{--H}_2\text{O}}$ (III գլուխ), $\text{Ca(OH)}_2\text{--SiO}_{2(\text{հատիկայիև})\text{--H}_2\text{O}}$ և $\text{NaOH--Ca(OH)}_2\text{--SiO}_{2(\text{հատիկայիև})\text{--H}_2\text{O}}$ (IV գլուխ) համակարգերում ընթացող պրոցեսների ուսումնասիրության ներքին, կապված 2 Երտայիև և հատիկայիև սիլիկահողերի կառուցվածքային առանձնահատկությունների հետ: Առաջ անցնելով հարկավոր է նշել, որ NaOH հալելանյութի ներգրավումը պայմանավորված է նրանով, որ ի տարբերություն $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_{2(2\text{ Երտայիև})} + \text{H}_2\text{O}$ սուսպենզիայում Ca(OH)_2 -ի և 2 Երտայիև սիլիկահողի (ՇՍ) անմիջական ակտիվ փոխազդեցությանը, նույն պայմաններում այն մասամբ է տեղի ունենում $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_{2(\text{հատիկայիև})} + \text{H}_2\text{O}$ սուսպենզիայում, չնայած համատարած սիլոքսանային ոչ ամուր Si--O(Si) կապերի առկայությանը հատիկայիև սիլիկահողում (ՋՍ) և միայն ալկալու ներգործությամբ է հնարավոր լինում լիարժեք իրականացնել նշված փոխազդեցությունը: Այդ պատճառով առաջադրված խնդրին ամբողջական մոտեցում ցուցաբերելու և ընթացող պրոցեսներին արժանահավատ բացատրություն տալու համար հարկ համարեցինք ուսումնասիրել նաև $\text{NaOH--Ca(OH)}_2\text{--SiO}_{2(2\text{ Երտայիև})\text{--H}_2\text{O}}$ համակարգում ընթացող պրոցեսները, պարզելու NaOH -ի մասնակցության բնույթը (եթե այն տեղի ունի) նաև $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_{2(2\text{ Երտայիև})} + \text{H}_2\text{O}$ սուսպենզիայի փոխազդեցության ժամանակ:

ԳԼՈՒԽ 3

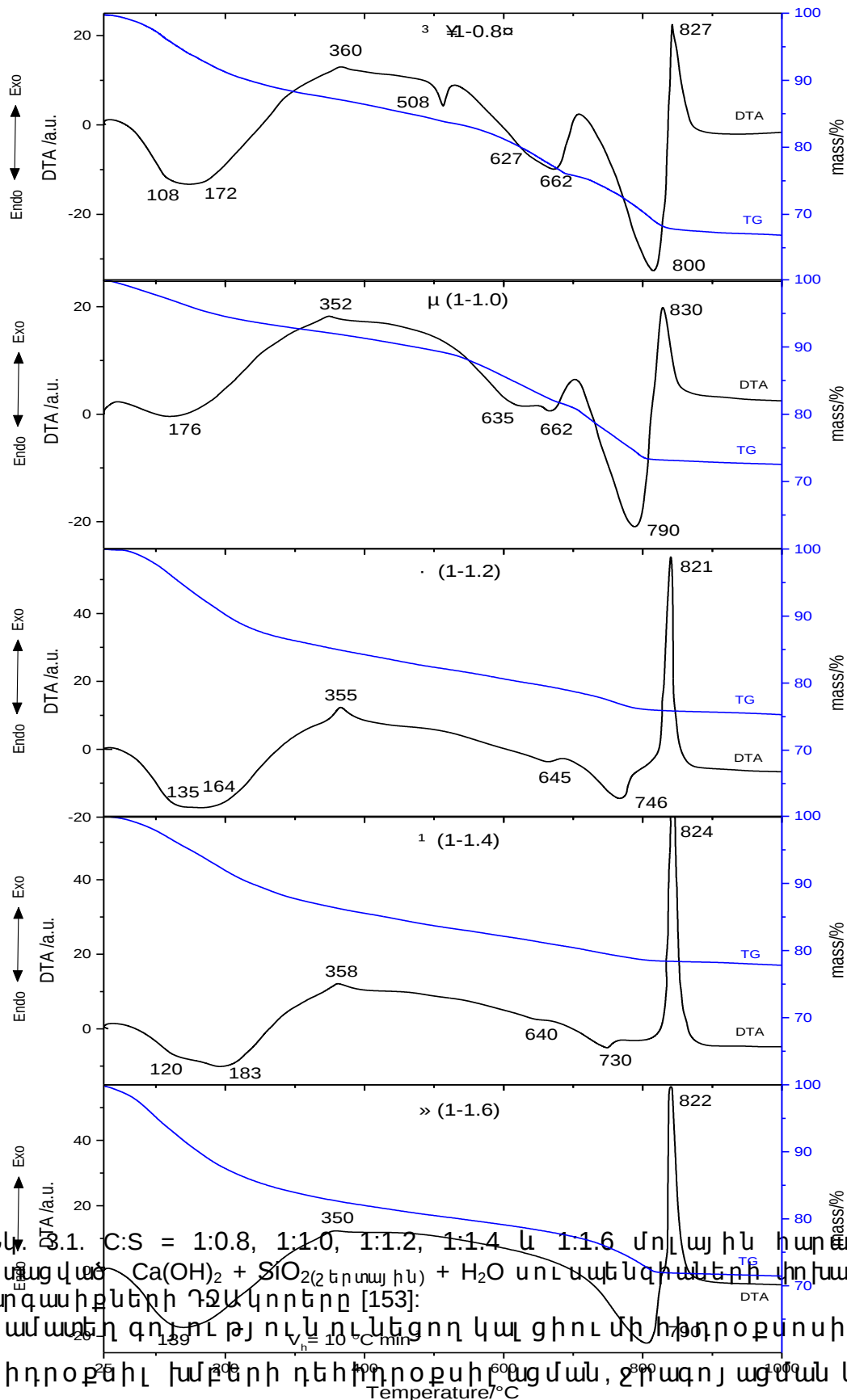
$\text{Ca(OH)}_2\text{--SiO}_{2(2\text{ էրապիլ})}\text{--H}_2\text{O}$ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒ ՄԸՆԹՅՈՂ ՊՐՑԵՍՆԵՐԻ ՈՒ ՍՈՒ ՄՆԱՍԻՐՈՒ ԹՅՈՒՆԸ ԵՎ NaOH-Ի ԱՁԴԵՏՈՒ ԹՅՈՒՆԸ ԱՅՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒ ՄԸՆԹՅՈՂ ՊՐՑԵՍՆԵՐԻ ՎՐԱ

§ 3.1. $\text{Ca(OH)}_2\text{--SiO}_{2(2)}\text{--H}_2\text{O}$ համակարգում ընթացող պրոցեսների ուսու մնասիրությունը

$\text{Ca(OH)}_2\text{--SiO}_{2(2)}\text{--H}_2\text{O}$ համակարգի ուսու մնասիրությունը ներառում է $\text{u(CaO)/u(SiO}_2\text{)}$ (այսուհետ C:S) հինգ տարբեր՝ 1:0.8, 1:1.0, 1:1.2, 1:1.4 և 1:1.6 մոլային հարաբերություններով պայմանավորված սուսպենզիաներ, որոնցում հեղուկ/պինդ հարաբերությունը միշտ եղել է ~ 15: Սուսպենզիաները անընդհատ խառնելով բերվել են եռման ջերմաստիճանի՝ 95 °C-ի: Որից հետո այդ ջերմաստիճանում խառնման պրոցեսը շարունակվել է 2 ժամ: Այնուհետև կատարվել է այն, ինչը նկարագրված է փորձարարական մասի § 2.1.3-ում:

Հենց սկզբից նշենք, որ բոլոր մոլային հարաբերությունների համար փորձից հետո ստացված պինդ զանգվածի լուծազատումը կատարվում է շատ արագ և լուծույթի անալիզը ցուց է տվել, որ կալցիումը միացությունների ձևով ամբողջովին մնացել է պինդ զանգվածում:

Բոլոր մոլային հարաբերություններից ստացված պինդ զանգվածների համար առաջին հայացքից ուշադրության է արժանի այն իրողությունը, որ դրանց դիֆերենցիալ ջերմային անալիզի (ԴՋԱ) կորերում (նկ. 3.1ա-ե) առկա են զանգվածի կորստով ուղեկցվող էնդոթերմ էֆեկտների երկու տիրույթներ. համեմատաբար ցածր՝ 80-210 °C ջերմաստիճանային տիրույթ, որն ակնհայտորեն առնչվում է մասամբ ադսորբված և տարբեր բաղադրության կալցիումի հիդրոսիլիկատային ջրերի հեռացման հետ, և համեմատաբար բարձր՝ 600-800 °C ջերմաստիճանային տիրույթ, որն ամենայն հավանականությամբ կապված է կալցիումի հիդրոսիլիկատների հետ



Նր. 3.1. C:S = 1:0.8, 1:1.0, 1:1.2, 1:1.4 և 1:1.6 մոլային հարաբերությամբ ստացված $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2$ (2 երային) + H_2O սուսանդանների խիստացման արգահիքների ԴՏԱ կորերը [153]:

համապատասխանում է իրականացվող կալցիումի հիդրօքսիլիկատների հիդրօքսիլ խմբերի դեհիդրօքսիլացման, ջրագոյացման և հեռացման հետ: Կարելի է նշել, որ ֆիլոսիլիկատների՝ սերպենտիններ, տալկ, կաոլինիտ, մոնտմորիլոնիտ, գալուազիտ, պիրոֆիլիտ և ուր., դեհիդրօքսիլացման պրոցեսն ընթանում է 500-900 °C

ջերմաստիճաններում [32–34, 62–64]: Ընդ որում, կախված C:S մոլային հարաբերությունից էնդոթերմ էֆեկտները որոշ դեպքերում իրարից տարբերվում են ինչպես ինտենսիվություններով, այնպես էլ ջերմաստիճանային մինիմումներին համապատասխանող արժեքներով: Այսինքն՝ սուսպենզիաներում, կախված C:S մոլային հարաբերություններից, չկա որոշակիորեն կանոնակարգված, օրինակ՝ քսոնոտլիտի և/կամ տոբերմորիտի միացություններ կայացնող կալցիումի հիդրօքսոսիլիկատների առաջացում [153, 155]: Ստացվում է, որ բոլոր C:S մոլային հարաբերություններում $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ը և ՇՍ-ը ոչ միայն կարճ ժամանակահատվածում ենթարկվում են անմիջական փոխազդեցության, առաջացնելով կալցիումի տարբեր բնույթի հիդրոսիլիկատներ, այլև ստեղծված ամորֆ կառույցներում առաջացնում են տարբեր բնույթի կալցիումի հիդրօքսոսիլիկատային խմբավորումներ:

Ուշագրավ է նաև այն փաստի արձանագրությունը, որ բոլոր C:S մոլային հարաբերությունների ժամանակ հիդրօքսիլ խմբերի հեռացումից հետո, այսինքն՝ պինդ զանգվածի լիարժեք ջրազրկումից հետո, 800-835 °C ջերմաստիճանային միջակայքում ի հայտ է գալիս վառ արտահայտված էկզոթերմ էֆեկտ, որը սակայն՝ կախված C:S մոլային հարաբերությունից, որոշակիորեն փոխում է ինչպես ինտենսիվությունը, այնպես էլ որոշ չափով ջերմաստիճանային մաքսիմումին համապատասխանող արժեքը [153, 154]:

10 °C/րոպե արագությամբ մինչև 1000 °C շիկացրած և հետո մինչև սենյակային ջերմաստիճան սառեցված պինդ զանգվածների դիֆրակտոգրամներում տեղ գտած ռեֆլեքսները ցույց են տալիս, որ բոլոր հինգ շիկացրած նմուշներում սինթեզված կալցիումի հիդրո- և հիդրօքսոսիլիկատները, տարբեր հարաբերակցությամբ փոխակերպվել են հիմնականում մոնոկլինային և տրիկլինային β -վոլաստոնիտի ($\beta\text{-CaSiO}_3$) (համապատասխանաբար քարտ № 84–0654 և № 84–0655) և մոնոկլինային լարնիտի (Ca_2SiO_4) (քարտ № 83–0460) (նկ. 3.2ա-ե) [142, 153, 154]: Ընդ որում, C:S = 1:0.8 և 1:1.0 մոլային հարաբերությունների ժամանակ առաջացած β -վոլաստոնիտի քանակությունը ավելի պակաս է, իսկ լարնիտի քանակությունը

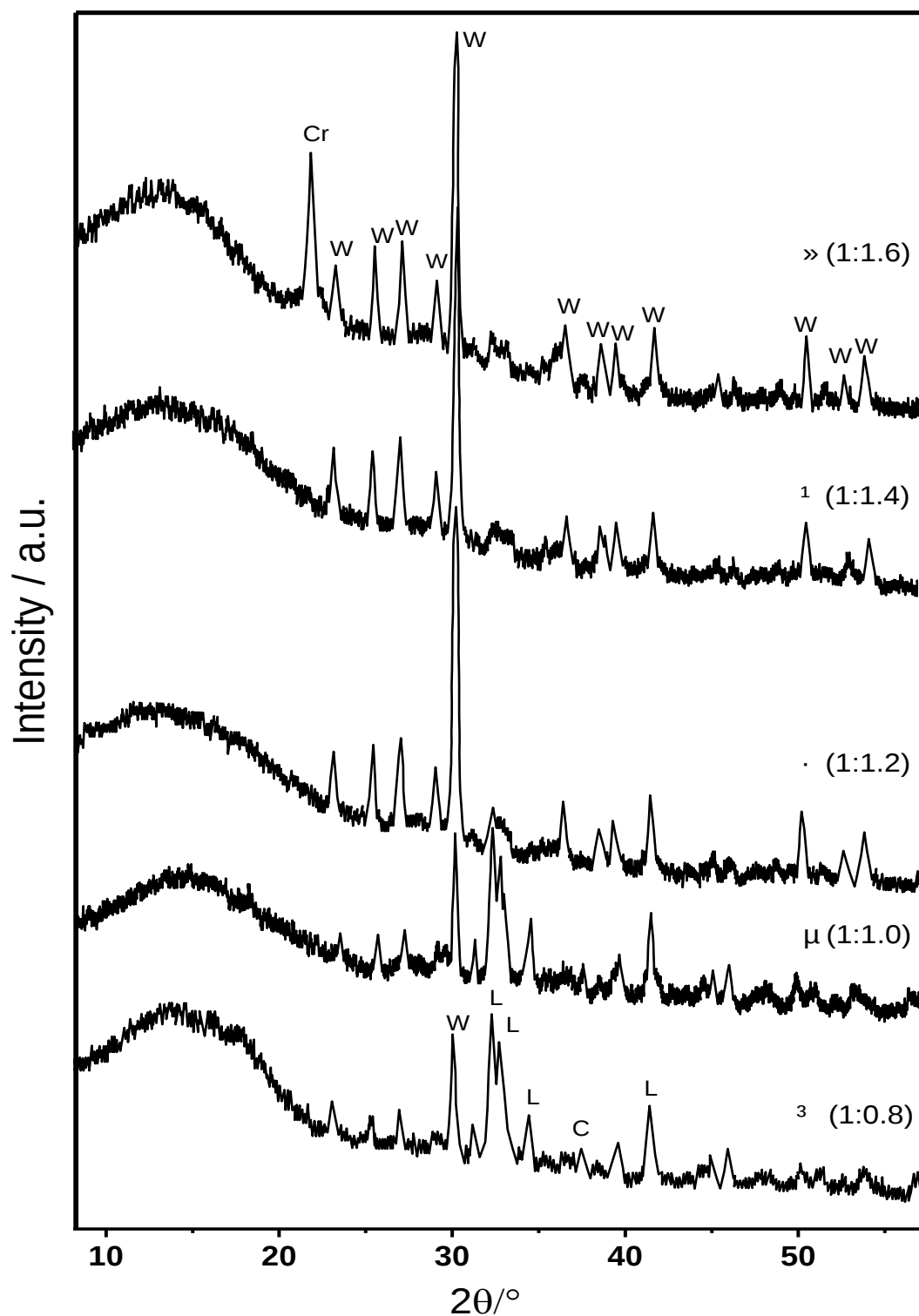
ավելի զգալի է (նկ. 3.2ա, բ), քան մյուս երեք մոլային հարաբերությունների դեպքում (նկ. 3.2գ-ե): Դրա հետ մեկտեղ այդ նմուշների ԴՋԱ կորերում էկզոթերմ էֆեկտների ինտենսիվությունները ցածր են, իսկ ջերմաստիճանային մաքսիմումները մոտ 10°C -ով բարձր են մյուս երեք նմուշների՝ $\text{C:S} = 1:1.2, 1:1.4$ և $1:1.6$, մոլային հարաբերություններով պայմանավորված կալցիումի հիդրո- և հիդրօքսոսիլիկատների ԴՋԱ կորերում առկա էկզոթերմ էֆեկտների ինտենսիվություններից և ջերմաստիճանային մաքսիմումների համապատասխան արժեքներից (նկ. 3.1ա-ե): Բացի այդ, վերջին երեք C:S մոլային հարաբերություններով պայմանավորված շիկացրած նմուշների դիֆրակտոգրամներում լարնիտի և վոլաստնիտի ռեֆլեքսների ինտենսիվությունների հարաբերակցությունը ցույց է տալիս, որ խառնուրդում գերակշռողը ակնհայտորեն վոլաստնիտն է (նկ. 3.2գ-ե) [153, 154]:

Համեմատելով հինգ ԴՋԱ կորերում առկա էկզոթերմ էֆեկտների ինտենսիվությունները առաջացած վոլաստնիտի և լարնիտի հարաբերական քանակությունների հետ (նկ. 3.2 ա-ե) պարզ է դառնում, որ այդ էֆեկտները անմիջականորեն առնչվում են վոլաստնիտի բյուրեղավանդակի առաջացման հետ և մասամբ հուշում են վոլաստնիտի և լարնիտի մոտավոր քանակների մասին: Այսինքն, որ նմուշում նշված էկզոթերմ էֆեկտի ինտենսիվությունը համեմատաբար ցածր է, պետք է ենթադրել, որ համեմատաբար քիչ է վոլաստնիտի քանակությունը և զգալի է լարնիտի քանակությունը և հակառակը: Մյուս կողմից, ինչպես մենք ենք ենթադրում, ցածր ինտենսիվությամբ էկզոթերմ էֆեկտները իրենց մեջ ներառելով զգալի քանակությամբ լարնիտի բյուրեղացանցի առաջացման ջերմանջատումը, մասամբ բարձրացրել են ջերմաստիճանային մաքսիմումի արժեքը (նկ. 3.1ա, բ) [153]:

Ինչու՞ ենք այսքան կարևորում էկզոթերմ էֆեկտի առկայությունը:

Նախ հիշեցնենք, որ այլ բնույթի սիլիկատներով (քվարց, դիատոմիտ, քիմիական արդյունաբերության սիլիկատային թափոններ և այլն) և Ca(OH)_2 -ով վոլաստնիտի սինթեզին առնչվող մի

շարք աշխատանքներում բերված հիդրոթերմալ պայմանները պահանջում են ավտոկլավային սարքավորումներ, առավել էներգատար և ծախսատար են (մթնոլորտայինից ավելի մեծ ճնշումներ, մինչև 250-300 °C-ին հասնող ջերմաստիճաններ, պրոցեսի երկար ընթացք) [88–91, 127–133]: Դրահետմեկտեղ



Նկ. 3.2. C:S = 1:0.8, 1:1.0, 1:1.2, 1:1.4 և 1:1.6 մոլային հարաբերությամբ ստացված $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2$ (շերտային) + H_2O սուսպենզիայի փոխազդեցությունն իջ հետո շիկացրած պինդ զանգվածի դիֆրակտոգրամները: W– վոլաստոնիտ, L– լարնիտ, C– CaO , Cr– կրիստոբալիտ [153]:

առաջացած ամորֆ կամ բյուրեղային կալցիումի հիդրօքսիլիկատների (քսոնոտլիտ, տոբերմորիտ և ուր.) փոխակերպումը վոլաստոնիտի կատարվում է մինչև 1150°C -ին հասնող ջերմաստիճաններում: Այդ ամենից հետո վերը բերված նյութերի մասնակցությամբ ավտոկլավային պայմաններում սինթեզված կալցիումի հիդրօքսիլիկատների ԴՋԱ կորեքում $600-1000^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային միջակայքում ընդհանրապես բացակայում են ինչպես բարձր ջերմաստիճանային էնդոթերմ, այնպես էլ էկզոթերմ էֆեկտները:

Տրամաբանական հարց է առաջանում.

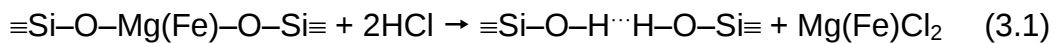
Ինչու՞ են տեղի ունենում սերպենտիններից կորզված ՇՍ-ի և $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ի բնույթով հիդրոթերմալ, սակայն ոչ ավտոկլավային, բավական մեղմ պայմաններում (մթնոլորտային ճնշում և 95°C ջերմաստիճան) ընթացող փոխազդեցություններ: Ընդ որում, այդ ժամանակ առաջանում են տարբեր բաղադրության ամորֆ կալցիումի հիդրօքսիլիկատներ, ինչպես նաև հիդրօքսիլիկատային խմբավորումներ, որոնք $600-800^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային տիրույթում հանգեցնում են էնդոթերմ էֆեկտներով արտահայտված դեհիդրօքսիլացման, ջրազոյացման և հեռացման երևույթների: Իսկ լիարժեք ջրազրկումից հետո՝ $800-820^\circ\text{C}$ -ից սկսած ինտենսիվ էկզոթերմ էֆեկտով առաջացնում են β -վոլաստոնիտ և լարնիտ [153–155, 157–162]:

Հարցադրմանը բացատրություն տալու համար մեկ անգամ ևս անդրադառնանք սերպենտինների սիլիկատային շերտերի (ՍՇ-երի) ծագումնաբանությանը և փորձենք ներկայացնել $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – SiO_2 (շերտային)– H_2O համակարգում ընթացող պրոցեսների մեխանիզմը:

Ինչպես արդեն նշվել է § 1.4-ում, սերպենտինների ՍՇ-երը առաջացել են միներալազոյացման համար բավականին մեղմ ջերմաստիճանային պայմաններում ($t < 500^\circ\text{C}$) [27] «սերպենտինացնող» լուծույթներում մագմայում արդեն ձևավորված և հետագայում փոփոխության չենթարկված ամուր սիլօքսանային կամրջակներով հիդրատացված մետասիլիկատային շղթաների և օրթոսիլիկատային

թթուների միակցմամբ (երկչափանի պոլիկոնդենսացում): Այս իրավիճակը հնարավորություն է ընձեռել սերպենտիններում ունենալու երկու տարբեր ամրության Si-O-Si կամրջակներով միահյուսված ՍՇ-եր [32–34]:

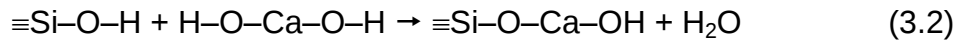
Արդյունքում, սերպենտինների ջերմային մշակման ժամանակ (նշենք, որ ուսումնասիրված ապարը շիկացվել է 750 °C ջերմաստիճանում 2 ժամ տևողությամբ) ոչ ամուր Si-O(Si) կապերի հաշվին ունենում ենք խզված սիլօքսանային կամրջակներ, իսկ թթվային մշակման ժամանակ լուծույթ անցած սիլիկաթթուներ և փոքրացված չափսերով մասամբ կատիոնազուրկ «սերպենտինային» բեկորներ, որոնց ՍՇ-երում են մնացել գերազանցապես ամուր Si-O(Si) կապերով հատկապես երկար մետասիլիկատային շղթաները [31–34, 38, 39]: Երբ բեկորների ՍՇ-երի միջփաթեթային տարածքներում մնացած Mg^{2+} և Fe^{2+} կատիոններից ազատվելու համար համեմատաբար երկար ժամանակով (~ 2 ժամ) իրագործվում է աղաթթվի խիտլուծույթով (15-20 %-ոց) հավելյալ թթվային մշակում, այդ ժամանակ սերպենտինային միջփաթեթային $\equiv Si-O-Mg(Fe)-O-Si \equiv$ խմբավորումները փոխարինվում են սիլանոլային $\equiv Si-O-H$ խմբերով համաձայն հետևյալ ռեակցիայի.



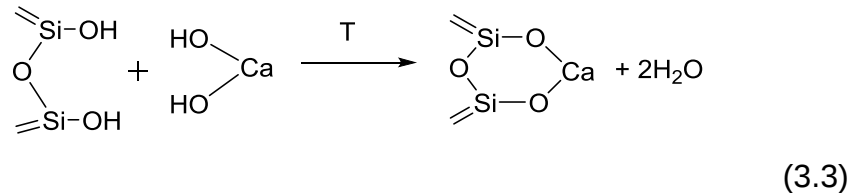
Կարելի է մեկ անգամ ևս նշել, որ «սերպենտինային» բեկորներում Mg^{2+} և Fe^{2+} կատիոններով պայմանավորված խառնուրդները այս ձևով 17 %-ից իջեցվում են մինչև 2-3 %-ի:

Ըստարված ենթադրության, ներկայացված ուրվագրից հետևում է, որ «սերպենտինային» բեկորների միջփաթեթային տարածքներում նորովի առաջանում են սիլանոլային խմբեր, այսինքն փորձերի համար օգտագործվող մաքրված ՇՍ-ը իրենից ներկայացնում է միջփաթեթային սիլանոլներով հարստացված և իրար վրա դասավորված «տրիդիմիտային» շերտեր: Մեղմ հիդրոթերմալ պայմաններում ՇՍ-ի և $Ca(OH)_2$ -ի սուսպենզիայի փոխազդեցության ժամանակ վերջինս, ներթափանցելով միջփաթեթային տարածքներ և իոնափոխանակային մեխանիզմով փոխարինելով սիլանոլային խմբերի թթվային H^+ իոններին վեցանկյունային «տրիդիմիտային» շերտերում առաջացնում է մի կողմի վրակողմնորոշված $\equiv Si-O-Ca-OH$

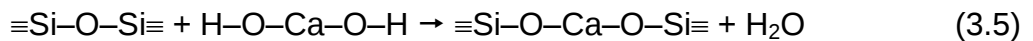
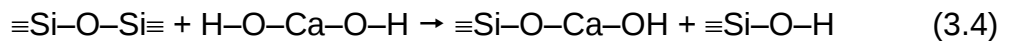
խմբեր նման $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Mg}-\text{OH}$ խմբերին, որոնցով պայմանավորված է սերպենտինների գոյությունը.



Սիլիցիումի ատոմների հարևանությամբ ձևավորված սիլանոլների առկայությունն պարագայում չի բացառվում նաև հետևյալ փոխազդեցությունը՝



Մյուս կողմից, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ը կարող է մասամբ փոխազդել նաև դեֆեկտավոր սիլոքսանային խմբերի հետ, խզելով $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ կամրջակները.



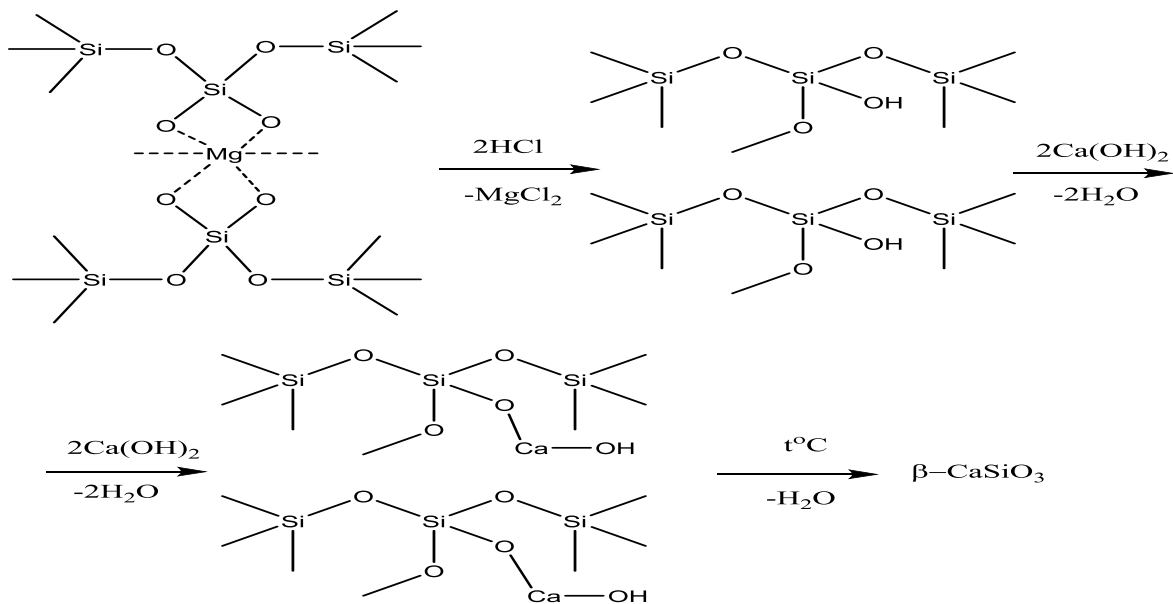
(Նշենք, որ (3.1)-(3.5) ուրվագրերը հարկավոր է դիտարկել որպես խիստ պարզեցված ենթադրյալ մոտեցումներ:)

Վերը բերված փոխազդեցությունները կարելի է ներկայացնել նկ. 3.3-ում բերված պարզեցված ուրվագրով:

Հավանաբար դա է պատճառը, որ մեղմ հիդրոթերմալ պայմաններում բոլոր փոխազդեցություններում, անկախ C:S մոլային հարաբերություններից, առաջանում են տարբեր քանակության, բաղադրության և բնույթի կալցիումի հիդրօքսոսիլիկատներ (չի բացառվում նաև քսոնոտլիտի և/կամ տոբերմորիտի միավորների առաջացումը), որոնք էլ 600-800 °C ջերմաստիճանային միջակայքի երեք տարբեր հատվածներում՝ 600-670; 730-750 և 790-800 °C-ում, ենթարկվում են դեհիդրօքսիլացման և ջրահեռացման: Նշենք, որ կալցիումի այս կամ այն հիդրօքսոսիլիկատի առաջացման պատճառները ներկա ուսումնասիրության փուլում չի քննարկվում [153]:

C:S = 1:0.8 և 1:1.0 մոլային հարաբերություններով նմուշներում 610-700 °C միջակայքում առկա են միջին ինտենսիվության երկու (մեկը ուսի տեսքով) և համապատասխանաբար 800 °C և 790 °C

չերմաստիճանային միևնույն մեներով ինտենսիվ էնդոթերմ էֆեկտներ (սկ. 3.1ա, բ): Այստեղ նաև պետք է նկատի ունենալ այն իրողությունը, որ

$$\text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_{2(2)} + \text{H}_2\text{O} \text{ սուսպենզիայի փոխազդեցության ժամանակ } \text{C:S} = 1:0.8 \text{ և } 1:1.0 \text{ մոլային հարաբերությամբ պայմանավորված նմուշներում մնացել է չնչին քանակությամբ փոխազդեցությանը}$$


Նկ. 3.3. Սերպենտինային բեկորներից առաջացած ՇՍ-ից β -վոլաստոնիտի ստացման արոցեսի պարզեցված տարբերակի ուրվագիրը [153]:

չմասնակցած Ca(OH)_2 , որի քայքայման էնդոթերմ էֆեկտներն ունեն համապատասխանաբար 508 և 500 °C չերմաստիճանային միևնույն մեներ (սկ. 3.1ա, բ) [153, 156]: Այդ նմուշների շիկացրած տարբերակների դիֆրակտոգրամներում առկա են բյուրեղային CaO-ի անդրադարձի ռեֆլեքսները (քարտ № 82–1690) (սկ. 3.2ա, բ) [142, 153]:

C:S = 1:1.2 և 1:1.4 մոլային հարաբերությունների ժամանակ, չնայած փոքր ինտենսիվություններին, ակնհայտորեն առկա են երկու էնդոթերմ էֆեկտներ (համապատասխանաբար 645; 746 °C և 640; 730 °C չերմաստիճանային միևնույն մեներով): Իսկ C:S = 1:1.6 մոլային հարաբերության ժամանակ առկա է մեկ ինտենսիվ էնդոթերմ էֆեկտ 790 °C չերմաստիճանային միևնույն մոլ [153]:

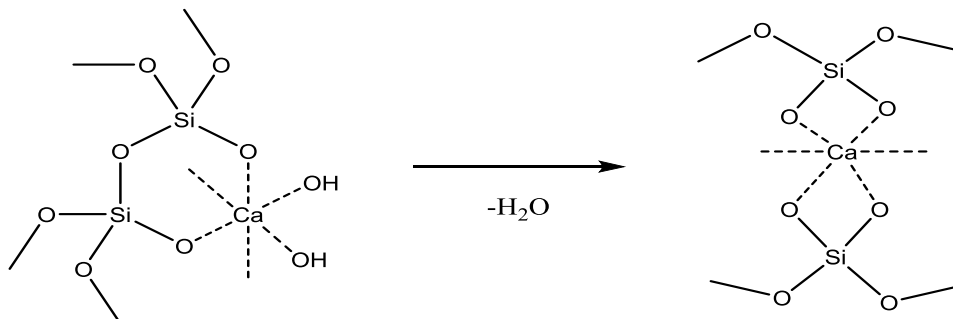
Ավելացնենք նաև, որ բոլոր ԴՁԱ կորերում 350-360 °C չերմաստիճանային միջակայքում նկատվում է թույլ արտահայտված էկզոթերմ էֆեկտ: Քանի որ այն անմիջապես հաջորդում է ադսորբված

և միջփաթեթային տարածքներում եղած կալցիումի հիդրոսիլիկատային ջրերի հեռացմանը, մենք այն կապում ենք ամորֆ զանգվածի խտացման հետ [153]:

Նշենք սակայն, որ $C:S = 1:1.2; 1:1.4$ և $1:1.6$ մոլային հարաբերությունների հիդրատացված և միաժամանակ տարբեր բնույթի հիդրօքսիլ խմբերով պարունակված ամորֆ կալցիումի սիլիկատների գոյությունը ընդհանուր առմամբ չեն ազդում վոլաստոնիտի առաջացման ելքերի վրա: Նշված մոլային հարաբերությունների համար այն մոտավորապես մնում է նույնը (նկ. 3.3 գ-ե) [153]:

Այն հարցին, թե ինչու է վոլաստոնիտի առաջացումն ուղեկցվում վառարտահայտված էկզոթերմ էֆեկտով, որը չի երևում տարբեր հեղինակների համանման աշխատանքների ԴՋԱ կորերում, որտեղ վերցվում են այլ սիլիկատային ելանյութեր, կարելի է տալ հետևյալ բացատրությունը:

600-800 °C ջերմաստիճանային միջակայքում, անկախ կալցիումի հիդրօքսոսիլիկատների առաջացման բնույթից և ձևից, դեհիդրօքսիլացման և ջրագոյացման ժամանակ տեղի են ունենում նաև ՍԾ-երի բեկորներում դեռևս առկա առաջնային SiO_4 խմբերի մասնակցությամբ ձևավորված ոչ ամուր $Si-O(Si)$ կապերով սիլօքսանային կամրջակների խզումներ այնպես, ինչպես սերպենտինների ջերմամշակման ժամանակ (նկ. 3.4), ստեղծելով մեկուսացված օրթո- և օլիգոսիլիկատային անիոնների նոր բաժիններ, անփոփոխ թողնելով մետասիլիկատային շղթաների $Si-O(Si)$ ամուր կապերը: Հավանաբար դրանով էլ



Նկ. 3.4. Կալցիումի հիդրօքսոսիլիկատի դեհիդրօքսիլացման ժամանակ սիլօքսանային կամրջակի խզման ու րվագիրը:

պայմանավորված է այն իրողությունը, որ տարբեր բնույթի հիդրօքսսիլիկատների առկայությունը չի ազդում վոլաստոնիտի առաջացման ելքերի վրա:

Չուգահեռաբար, այդ ջերմաստիճանում հիդրօքսիլ խմբերից առանձնացած Ca^{2+} կատիոնները ձերբագրված պատրաստի առաջնային մետասիլիկատային անիոնների տարանունն լիցքերի հավասարակշռությունը պահպանելու համար վերադասավորվում են, զբաղեցնելով համապատասխան տեղեր: Ca^{2+} կատիոնների «ավելցուկի» դեպքում համապատասխան տեղաբաշխում տեղի է ունենում նաև առանձնացված օրթո- և օլիգոսիլիկատային անիոնների շրջակայքում: Այդ ամենի համար, ինչ խոսք, պահանջվում է էներգիայի ծախս, որը համակարգը ստանում է պինդ զանգվածի ջերմամշակման ժամանակ: Արդյունքում, ջրազրկված ամորֆ զանգվածում ստեղծվում են ինչպես վոլաստոնիտի, այնպես էլ լարնիտի բյուրեղավանդակների առաջացման ռեալ նախապայմաններ:

Ասվածից հետևում է, որ և՛ վոլաստոնիտի, և՛ լարնիտի բյուրեղավանդակների ձևավորման վառ արտահայտված էկզոթերմ պրոցեսներում ընդամենը ներառնված է անհամեմատ քիչ էներգիայի ծախս պահանջող պատրաստի մետասիլիկատային շղթաների երկու սիլիցիումաթթվածնային քառանիստերի կրկնման պարբերությամբ պիրոքսենային ձևից անցումը երեք սիլիցիումաթթվածնային քառանիստերի կրկնման պարբերությամբ վոլաստոնիտային ձևին և Ca^{2+} կատիոնների մնացորդային տեղաշարժի շնորհիվ համընդհանուր CaO_6 ութանիստերի ձևավորումը և՛ միջմետասիլիկատային շղթաների, և՛ առանձնացված օրթոսիլիկատային անիոնների միջև: Բնական է ենթադրել, որ այս իրավիճակն էլ հանդիսանում է էկզոթերմ էֆեկտով համեմատաբար ցածր ջերմաստիճաններում վոլաստոնիտի և լարնիտի բյուրեղավանդակների առաջացման գլխավոր շարժառիթը: Սակայն հարկավոր է նշել, որ ելնելով էկզոթերմ էֆեկտների ինտենսիվությունների որոշակի տարբերությունից (համեմատել նկ. 3.2 ա, բ և 3.2 գ-ե) լարնիտի բյուրեղավանդակի առաջացումը ջերմանջատման քանակով զիջում է վոլաստոնիտի բյուրեղավանդակի առաջացման ջերմանջատմանը:

Տեղին է ավելացնել, որ այս երևույթն իր բնույթով նման է սերպենտինների դեհիդրոքսիլացված, ջրահեռացված և ամորֆացած զանգվածում $800-830^{\circ}\text{C}$ -ում վառ արտահայտված էկզոթերմ էֆեկտով ֆորստերիտի (Mg_2SiO_4), երբեմն էլ դրա հետ միասին էնստատիտի (MgSiO_3) բյուրեղավանդակի առաջացմանը [32–34, 140]: Այդ ժամանակ նույնպես ջրազրկված ամորֆ զանգվածից բյուրեղային ֆորստերիտի առաջացման ակնհայտ էկզոթերմ պրոցեսին միջոցով նախորդում է սերպենտինի դեհիդրոքսիլացման, ջրահեռացման, ոչ ամուր $\text{Si}-\text{O}(\text{Si})$ կապերով սիլոքսանային կամրջակների խզման, արդեն պատրաստի SiO_4^{4-} անիոնների շուրջ Mg^{2+} կատիոնների վերադասավորման և համընդհանուր MgO_6 ութանիստերի ձևավորման ինտենսիվ էնդոթերմ պրոցեսը:

Հատկանշական է նաև այն, որ $\text{C}:\text{S} = 1:0.8$ և $1:1.0$ մոլային հարաբերությամբ սուսպենզիաներում երկու ժամ տևած փորձում $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ի ավելցուկը չի նպաստել մետասիլիկատային շղթաներում առկա ամուր $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ կամրջակների խզմանը և այդ ճանապարհով $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}-\text{OH}$ խմբավորումների առաջացմանը, հետևաբար՝ լարնիտի ավելացմանը: Հակառակ դեպքում ռեակցիայի ավարտին $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ի ավելցուկ ընդհանրապես չէր լինի, քանզի 0.8 և 1.0 մոլ սիլիկահողերից միայն լարնիտ ստանալու համար տեսականորեն կպահանջվեր համապատասխանաբար 1.6 և 2.0 մոլ $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

Սամեկ անգամ ևս խոսում է այն մասին, որ

1. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ը լինելով ակտիվ հիմք փոխազդում է գերազանցապես միջփաթեթային տարածքում առկա թույլ թթվային սիլանոլային խմբերի հետ, առաջացնելով $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}-\text{OH}$ խմբեր: Հետևաբար $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ի ծախսը ուղղակիորեն կախված է սիլանոլների կոնցենտրացիայից, որոնք առաջանում են «սերպենտինային» բեկորների և խիտ թթվի փոխազդեցության ժամանակ: Ինչքան շատ լինեն սիլանոլային խմբերը, այնքան շատ $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}-\text{OH}$ խմբեր կառաջանան «տրիդիմիտային» շերտերում:

2. Սիլոքսանային կամրջակների խզումը տեղի է ունենում ջերմամշակման ընթացքում համակարգի դեհիդրոքսիլացման ժամանակ և խզվում են գերազանցապես սիլոքսանային կամրջակների ոչ ամուր $\text{Si}-\text{O}(\text{Si})$ կապերը: Հետևաբար ինչքան շատ լինեն $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}-\text{OH}$

խմբերը, այնքան շատ Si-O(Si) կապեր կխզվեն և ՍՇ-եր կմասնատվեն, հետևաբար և մեծ կլիներ վոլաստոնիտի և լարնիտի ելքերը:

Մյուս կողմից, $C:S = 1:1.2$ մոլային հարաբերությունում սիլիկահողի ավելացումը ակնհայտորեն ավելացրել է վոլաստոնիտի քանակությունը՝ նվազեցնելով լարնիտի բաժինը, և այդ վիճակը մոտավորապես մնացել է անփոփոխ $C:S = 1:1.4$ և $1:1.6$ մոլային հարաբերություններում: Փոխարենը $C:S = 1:1.6$ մոլային հարաբերության ժամանակ չփոխազդած սիլիկահողը, որն իր հերթին ամենայն հավանականությամբ հիմնականում ոչ ամուր կապերով սիլիկահող է, մինչև $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճանը փոխարկվել է ցածր ջերմաստիճանային կրիստոբալիտի (քարտ № 82–1232) [150]:

Սա էլ ամենայն հավանականությամբ խոսում է այն մասին, որ

1. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ը առաջնահերթ փոխազդում է մետասիլիկատային շղթաների վերջույթային կամ նրանց հարակից թթվածիններով պայմանավորված սիլանոլների հետ: Այդ պատճառով առաջացած $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}-\text{OH}$ խմբավորումների դեհիդրոքսիլացումը և ոչ ամուր Si-O(Si) կապերի խզումը նպաստում են հատկապես մետասիլիկատային շղթաների ձերբագատմանը, հեշտացնելով վոլաստոնիտի հետագա առաջացումը:

2. $800\text{--}850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճանային տիրույթը այն է, որի ժամանակ տեղի ունենար նոր մետասիլիկատային շղթաների ձևավորում օրթո- և օլիգոսիլիկատային խմբավորումներից:

Այս տեղից կարելի է բխեցնել, որ մեղմ հիդրոթերմալ պայմաններում $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2(\text{շերտային}) + \text{H}_2\text{O}$ սուսպենզիայի փոխազդեցության ընթացքում սինթեզվող կալցիումի հիդրո- և հիդրօքսոսիլիկատներից առաջացող վոլաստոնիտի ելքը ուղղակիորեն կախված է շերտային սիլիկահողում առկա առաջնային մետասիլիկատային շղթաների քանակությունից: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ի ճիշտ ընտրված քանակությունների դեպքում կառաջանա այնքան վոլաստոնիտ, որքան առկա են մետասիլիկատային շղթաներ տվյալ սիլիկահողում, իսկ օրթո- և օլիգոսիլիկատային խմբավորումները, եթե քիչ են և ցրված կմնան ամորֆ վիճակում, իսկ բավարար քանակությունների դեպքում կարող են վերածվել ցածր ջերմաստիճանային կրիստոբալիտի: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ի ավելցուկի դեպքում

արդեն կառաջանա լարնիտ, այն էլ այնքան, որքան դեհիդրոքսիլացման ժամանակ առաջացել են օրթոսիլիկատային անիոններ:

Այս տեսանկյունից, եթե դիտարկենք նկ. 3.2-ի դիֆրակտոգրամները, ապա կարելի է ասել, որ $C:S = 1:0.8$ և $1:1.0$ մոլային հարաբերությամբ սուսպենզիաներում ունենք $Ca(OH)_2$ -ի ավելցուկ և այդ պատճառով վոլաստոնիտի հետ միասին առաջացել է բավականին մեծ քանակությամբ լարնիտ և դեռ մնացել է չփոխազդած $Ca(OH)_2$ (նկ. 3.2ա, բ), $C:S = 1:1.2$ և $1:1.4$ մոլային հարաբերությունները մոտավոր ճիշտ ընտրված հարաբերություններ են, քանզի դրանցում լարնիտի քանակությունը անհամեմար քիչ է (նկ. 3.2գ, դ), իսկ $C:S = 1:1.6$ մոլային հարաբերությունում արդեն ՇՍ-ն է վերցված ավելցուկով: Այդ պատճառով $Ca(OH)_2$ -ի հետ փոխազդեցությունից դուրս մնացած օրթո- և օլիգոսիլիկատային խմբավորումները առաջացնում են ցածր ջերմաստիճանային կրիստոբալիտ (նկ. 3.2ե):

Ասվածից հետևում է, որ Շորժա հանքավայրի հյուսիս-արևմտյան հատվածի սերպենտինացված ու լտրահիմնային ապարների ջերմաթթվային մշակումից հետո առաջացած ՇՍ-ից առանց ակնհայտ կողմնակի նյութերի առաջացման β -վոլաստոնիտի առավելագույն քանակներ ապահովելու համար լիարժեքորեն բավարարեն $C:S = 1:1.2$ և $1:1.4$ մոլային հարաբերություններով սուսպենզիաները:

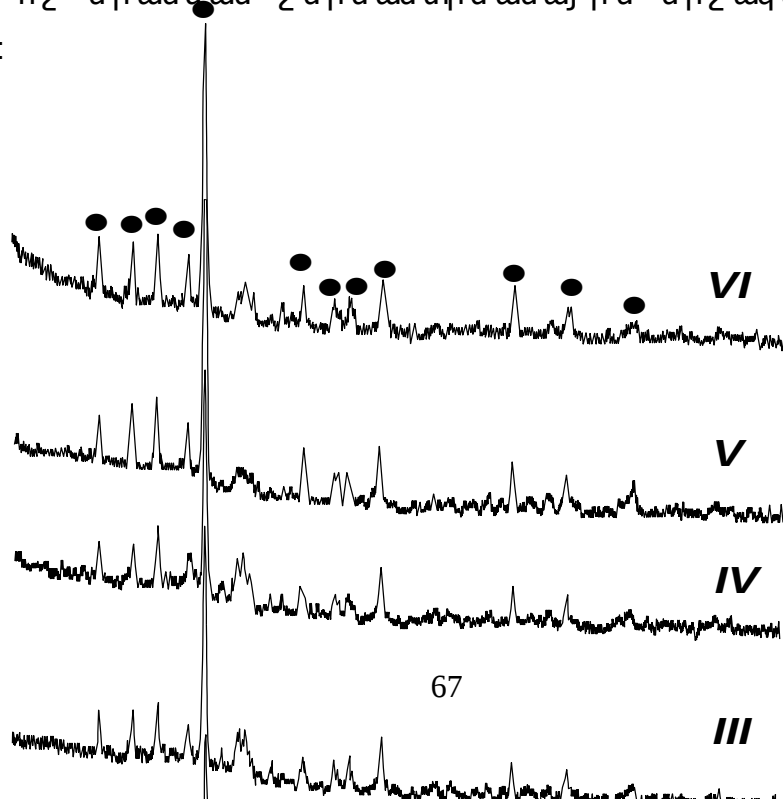
Նշենք նաև, որ ուսումնասիրվել է $C:S = 1:1.4$ մոլային հարաբերության համար $Ca(OH)_2 + SiO_{2(շերտային)} + H_2O$ սուսպենզիայի փոխազդեցության ժամանակի ազդեցության գործոնը $0.25-2.5$ ժամ միջակայքում: Ինչպես երևում է նկ. 3.5-ում բերված դիֆրակտոգրամներից, արդեն 0.25 ժամ տևած խառնման պրոցեսի արդյունքում առաջացած նստվածքի շիկացումը $820^\circ C$ -ում հանգեցնում է որոշ քանակության վոլաստոնիտի և լարնիտի առաջացմանը: Կատարված ուսումնասիրություննը մեկ անգամ ևս ցույց է տալիս, որ ՇՍ-ի և $Ca(OH)_2$ -ի սուսպենզիայի փոխազդեցության ժամանակ բավականին արագ տեղի է ունենում կալցիումի հիդրո- և հիդրօքսսիլիկատների առաջացում, որոնք էլ ջերմամշակման ենթարկվելիս վերածվում են վոլաստոնիտի և լարնիտի: Հարկավոր է

նշել սակայն, որ վոլաստոնիտի ամենամեծ էլքերն ապահովվում են, երբ $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_2(\text{շերտային}) + \text{H}_2\text{O}$ սուսպենզիայի խառնման պրոցեսը տևում է 2 ժամ և ավելի (նկ. 3.5V, VI):

Ամբողջացնելու համար երևույթների մեկնաբանման շղթան հարկավոր է նշել նաև հետևյալի մասին:

Վոլաստոնիտի առավելագույն էլքը կախված է ոչ միայն ՍՇ-երում առկա պլուտոնային մետասիլիկատային շղթաների կոնցենտրացիայից, այլև, ինչպես հետևում է 3.2 և 3.3 ուրվագրերից, կախված է նաև սիլանոլների հագեցվածության աստիճանից: Այսինքն սերպենտինների ջերմամշակման ժամանակ ինչքան մեծ լինի ՍՇ-երի մասնատվածության աստիճանը, իսկ դրան հաջորդող թթվային մշակման ժամանակ համեմատաբար փոքր լինի լուծույթ անցնող մագնեզիումի (երկարժեք երկաթի) քանակությունները (սերպենտինային միջփաթեթային տարածքներում լինի բավարար քանակությամբ վերջիններիս կատիոններից), հավանականությունը, որ «սերպենտինային» բեկորների հետագա թթվային մշակման ժամանակ կառաջանան ավելի շատ սիլանոլային խմբեր՝ հետևաբար և ավելի լիարժեք կալցիումի հիդրո- և հիդրօքսսիլիկատային խմբավորումներ, կմեծանա:

Նշենք, որ սերպենտինների դեհիդրօքսիլացման, ջրահեռացման, սիլիկատային շերտերի քայքայման և վերջիններիս ամորֆացման պրոցեսները, կախված սերպենտինների տեսակից, ծագումնաբանությունից և որոշ այլ հանգամանքներից, տեղի են ունենում ոչ միանման ջերմաստիճանային միջակայքերում և ոչ միատեսակ:



Նկ. 3.5. Տարբեր ժամանակահատվածներում՝ I–0.25, II–0.5, III–1, IV–1.5, V–2 և VI–2.5 ժամ տևողությամբ $C:S = 1:1.4$ մոլային հարաբերությամբ ստացված $Ca(OH)_2 + SiO_{2(2 \text{ Երտային})} + H_2O$ սուսպենզիայի փոխազդեցությունից հետո շիկացրած պինդ զանգվածների դիֆրակտոգրամները: ● – β -վոլաստոնիտ; ■ – լարնիտ:

Ընդ որում, ինչպես ցույց են տրված [31–34] աշխատանքներում, որտեղ հետազոտվել են ԱՄՆ-ից և Յայաստանից փորձանմուշներ, այդ պրոցեսի ընթացքում լինում են այնպիսի ջերմաստիճանային միջակայքեր, երբ համեմատաբար պակաս քանակությամբ մագնեզիումի միացությունների հետ լուծույթ է անցնում առավելագույն քանակությամբ սիլիկաթթու:

Վերը նշվածը ցույց տալու համար ուսումնասիրության ենթարկեցինք Շորժա հանքավայրի կենտրոնական մասից վերցրած փորձանմուշ:

Որոշելու համար լուծույթ անցած սիլիկաթթուների և մագնեզիումի միացության քանակությունները փորձանմուշը ենթարկվել է ջերմաթթվային մշակման [34, 140]:

Փորձանմուշի քիմիական անալիզի տվյալներից երևում է (աղ. 3.1), որ «բրուսիտային» շերտում MgO -ի զանգվածային բաժինը կազմում է սերպենտինացված ապարի ընդհանուր զանգվածի 32.00 %-ը: Աղ. 3.2-ից երևում է, որ սկսած 600 °C-ում ջերմամշակված փորձանմուշից այդ քանակությունը սկսում է նվազել:

Սակայն, ինչպես երևում է սիլիկաթթուների և մագնեզիումի միացության ելքերի արժեքներից, հետազոտվող փորձանմուշի համար հնարավորինս լիարժեքորեն մասնատված և վերջինիս հետ միասին համեմատաբար ավելի քիչ լուծույթ անցած մագնեզիումի

միացույթյան համար, ամենահարմար ջերմաստիճանը 801 °C-ն է: Այդ ջերմաստիճանում ջերմամշակված նմուշից լուծույթ են անցնում 16.08 % SiO_2 -ին համարժեք սիլիկաթթուներ, այսինքն՝ այդ ջերմաստիճանում ՍԾ-երի մասնատման աստիճանը ամենամեծն է, 27.50 % MgO -ին համարժեք մագնեզիումի միացությունների լուծույթ անցման պարագայում [140]:

Այս տվյալները կարելի է համեմատել 702 °C ջերմաստիճանում ջերմամշակված և լուծույթ անցկացրած սիլիկաթթուների և մագնեզիումի միացությունների ելքերի հետ: Այս դեպքում սիլիկաթթուների և մագնեզիումի միացության ելքերի արժեքներից երևում է, որ Si-O(Si) կապերի խզման աստիճանն ավելի փոքր է, այսինքն՝ առկա են ծավալով ավելի մեծ «սերպենտինային» բեկորներ, այն դեպքում, երբ նրանց միջփաթեթային տարածքներում մնացել են ավելի քիչ մագնեզիումի կատիոններ [140]: Կատարված ուսումնասիրություններից կարևորվում է այն հանգամանքը, որ սերպենտինացված ուղտրահիմնային ապարների թթվային մշակումը հնարավոր է իրականացնել երկու փուլով:

Աղյուսակ 3.1

Սերպենտինիտային նմուշից կորզված հիմնական բաղադրիչների քիմիական անալիզի արդյունքները [140]

Արտունակությունը, %						
T, °C	Ճ փոխմաս, %	SiO_2	Me_2O_3	MgO	շ. կ., %	գումար, %
396	81.02	0.73	3.12	4.12	11.42	100.41
441	80.80	0.84	1.87	5.00	11.39	99.90
496	80.56	0.88	1.72	5.50	10.95	99.61
553	78.83	0.91	2.92	6.00	10.82	99.48
594	75.72	2.65	2.28	9.75	9.36	99.76
647	54.86	9.41	3.02	26.25	5.36	98.90
702	49.49	12.82	3.37	32.50	2.70	100.88
748	57.81	12.99	1.50	26.25	1.06	99.61
801	53.42	16.08	1.35	27.50	0.97	99.32
852	56.18	14.50	1.35	26.25	0.85	99.13
893	65.65	12.50	1.30	20.00	0.41	99.86

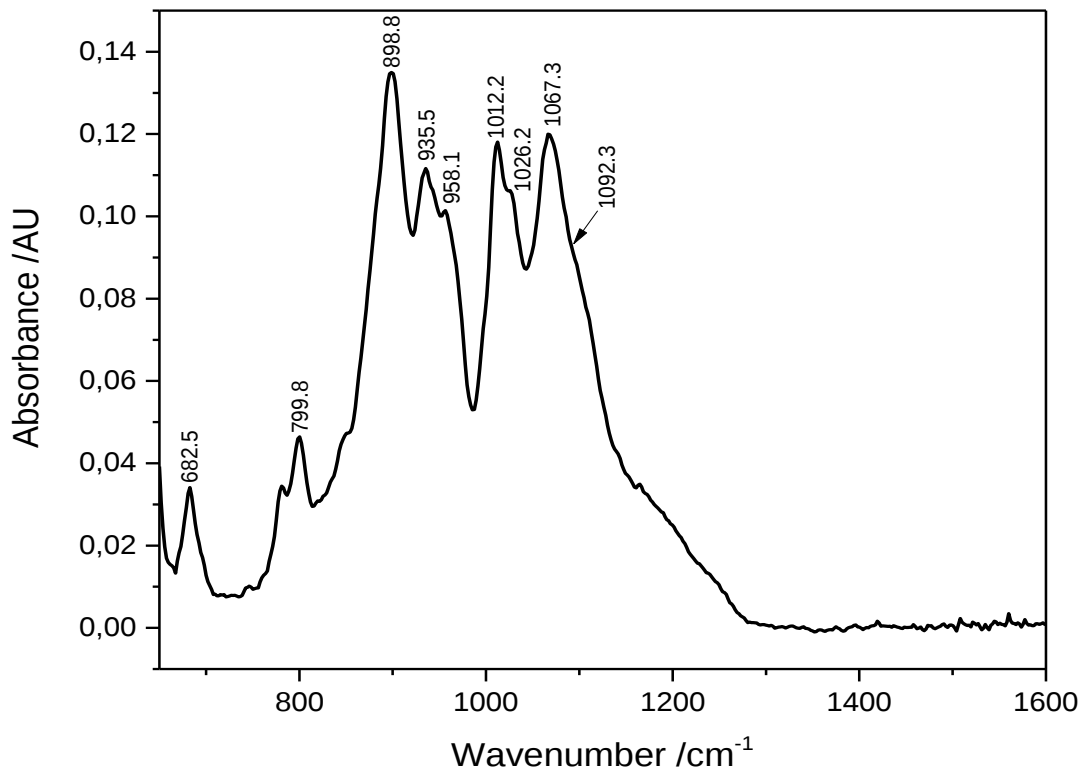
952	72.62	9.91	0.78	16.25	–	99.56
1000	93.52	1.44	0.21	4.50	–	99.67

Այդպիսի մոտեցումը հնարավորություն է կտասերաբենտինացված ուղի տրահիմնային ապարից 97-98 %-ով կորզելու ինչպես մագնեզիումը, այնպես էլ ջերմամշակման ժամանակ առաջացած «սերաբենտինային» բեկորներից ստանալու մեծ ելքերով β -վոլաստոնիտ:

Այս պարագրաֆի ավարտին ներկայացնենք $C:S = 1:1.4$ մոլային հարաբերությամբ սուսպենզիայից ստացված և մինչև 1000 °C ջերմաստիճանը շիկացրած պինդ զանգվածի՝ β -վոլաստոնիտի H_4 կլանման սպեկտրը 1600-650 սմ^{-1} տիրույթում (նկ. 3.6) և նրա ասեղնաձև բյուրեղների միկրոկառուցվածքը (նկ. 3.7):

Ինչպես երևում է H_4 կլանման սպեկտրից, առկա են վոլաստոնիտի 6 թույլատրելի Si-O-Si և O-Si-O վալենտային տատանումները 898.8; 935.5; 958.1; 1012.2; 1026.2 և 1067.3 սմ^{-1} ալիքային թվերով, ինչպես նաև 3 թույլատրելի դեֆորմացիոն տատանումներից երկուսը 682.5 և 650 սմ^{-1} ալիքային թվերով (երրորդ դեֆորմացիոն տատանման ալիքային թիվը 570 սմ^{-1} է, որը գտնվում է ուսումնասիրված տիրույթից դուրս) [13, 150, 151, 153]:

Սպեկտրում ուսի տեսքով առկա են նաև 1092.3 սմ^{-1} և միջին ինտենսիվությամբ 799.8 սմ^{-1} ալիքային թվերով պայմանավորված տատանումները, որոնք պատկանում են պինդ զանգվածի ջերմամշակման ժամանակ վոլաստոնիտի առաջացման պրոցեսից դուրս մնացած ամորֆ սիլիկատի համապատասխանաբար Si-O-Si ասիմետրիկ և սիմետրիկ վալենտական տատանումներին [13, 60]: Սամեկ անգամ ևս ցույց է տալիս,

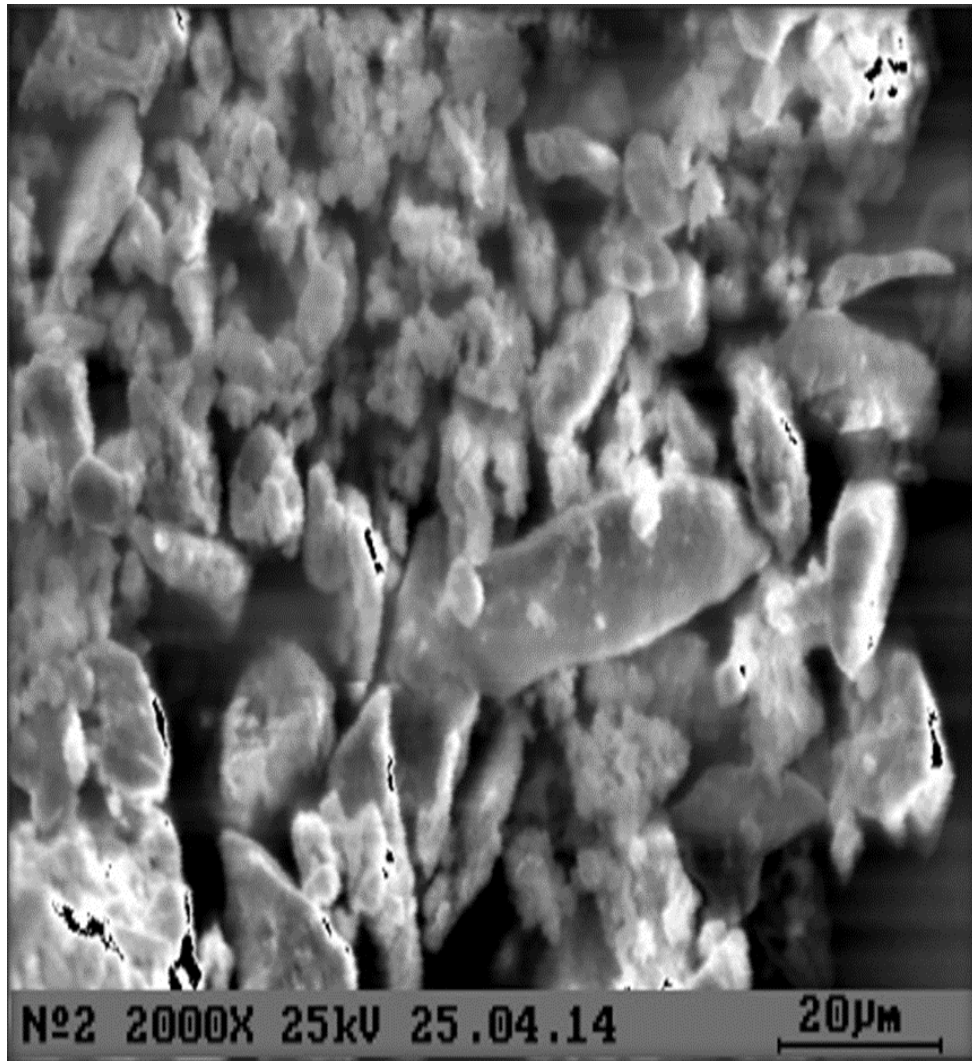


Նկ. 3.6. Մեղմ հիդրոթերմալ պայմաններում C:S = 1:1.4 մոլային հարաբերությամբ սուսպենզիայից ստացված և մինչև 1000 °C ջերմաստիճանը շիկացրած պինդ գանգվածի՝ β-վոլաստոնիտի ԻԿ կլանման սպեկտրը [153]:

որ Ca(OH)_2 -ը առաջին հերթին փոխազդում է մետասիլիկատային շղթաների վերջույնային սիլանոլների հետ, իսկ առաջնային օրթոսիլիկատային միավորների սիլանոլների հետ այն փոխազդում է դրանից հետո:

C:S = 1:1.4 մոլային հարաբերությունից ստացված β-վոլաստոնիտի ասեղնաձև բյուրեղների միկրոկառուցվածքի նկարում հստակ երևում են բավականին երկար տարբեր չափսի ասեղնաձև բյուրեղները, որոնք կարող է մասամբ շղարշված լինել ամորֆ սիլիկատի հետ:

Նկ.



3.7. Մեղմ

հիդրոթերմալ պայմաններում $C:S = 1:1.4$ մոլային հարաբերությամբ սուսպենզիայից ստացված և մինչև $1000^{\circ}C$ ջերմաստիճանը շիկացրած պինդ զանգվածի՝ β -վոլ աստոնիտի ասեղնաձև բյուրեղների միկրոկառուցվածքը:

§ 3.2. NaOH-ի ազդեցությունը $Ca(OH)_2$ - SiO_2 (շերտային)- H_2O համակարգում ընթացող արոցեսների վրա-վոլ աստոնիտի սինթեզի ժամանակ

Այս պարագրաֆում ներկայացված են $NaOH + Ca(OH)_2 + SiO_2$ (շերտային) + H_2O սուսպենզիայի փոխազդեցությունը նախորդ փորձերում նշված մեղմ հիդրոթերմալ պայմաններում: NaOH-ի ներառումը կատարվել է հետևյալ նկատառումներից ելնելով:

$Ca(OH)_2 + SiO_2$ (շերտային) + H_2O սուսպենզիայի փոխազդեցության արդյունքների ուսումնասիրությունը հանգեցրեց այն եզրակացության, որ $Ca(OH)_2$ -ը հիմնականում փոխազդում է

սիլանոլային խմբերի հետ, գերազանցապես չխզելով առաջնային մետասիլիկատային շղթաների սիլօքսանային ամուր Si-O(Si) կապերը: Ընդ որում, Ca(OH)_2 -ը փոխազդեցության առաջնահերթությունը տալիս է «տրիդիմիտային» շերտերի այն սիլանոլային խմբերին, որոնց ջրածինները անմիջականորեն պատկանում են պլոտոնային մետասիլիկատային շղթաների վերջութային թթվածիններին: Դրանից հետո միայն, Ca(OH)_2 -ի բավարար քանակությունների դեպքում, ընթանում է փոխազդեցությունն առաջնային օրթոսիլիկատային խմբերին պատկանող սիլանոլների հետ: Այնպիսի տպավորություն է ստեղծվում, կարծես մետասիլիկատային շղթաների վերջութային թթվածիններով պայմանավորված սիլանոլները ավելի թթվային են, քան առաջնային օրթոսիլիկատային միավորներին պատկանող սիլանոլները:

Նկատի ունենալով ասվածը և այն հանգամանքը, որ NaOH -ը լինելով առավել ակտիվ ազդանյութ, քան Ca(OH)_2 -ն է, և կարող է իր ներգործության արդյունքում հավելյալ պարզաբանում մտցնել $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_{2(2\text{երային})} + \text{H}_2\text{O}$ սուսպենզիայի փոխազդեցության մեր պատկերացումներում, որոշվեց նույն պայմաններում և միևնույն $\text{C:S} = 1:0.8; 1:1.0; 1:1.2; 1:1.4$ և $1:1.6$ մոլային հարաբերություններով սուսպենզիաների փոխազդեցությունը իրականացնել NaOH -ի մասնակցությամբ, այստեղ նույնպես պահպանելով հեղուկ/պինդ զանգվածային հարաբերությունը ~ 15 : Այս պարագայում մասնավորապես կարևորվում է այն, թե NaOH -ի մասնակցությամբ սուսպենզիայի փոխազդեցության պրոցեսում ինչպիսի վարքագիծ կդրսևորեն ՍՇ-երի բեկորներում առկա առաջնային մետասիլիկատային շղթաների և նրանց հետ հիդրոթերմալ պայմաններում շաղկապված օրթոսիլիկատային խմբերի սիլանոլները: Կնկատվի արդյոք այն երևույթը, ինչին մենք ականատես ենք եղել $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_{2(2\text{երային})} + \text{H}_2\text{O}$ սուսպենզիայի փոխազդեցության ժամանակ:

NaOH -ի ազդեցությունը գնահատելու համար ամեն անգամ որոշված քանակություններով վերցրած մաքրված ՇՍ-ը եռման պայմաններում (95°C) 15 րոպե տևողությամբ նախ խառնվել է NaOH -ի լուծույթի հետ, որից հետո ավելացվել է ընտրված քանակությամբ

թարմ պատրաստված կրակաթ: Այդ ամենը նորմալ մթնոլորտային ճնշման պայմաններում ևս 2 ժամ խառնելուց հետո խյուսը լուծազատվել է: Բոլոր փորձերում $\text{u}(\text{Na}_2\text{O})/\text{u}(\text{CaO})$ մոլային հարաբերությունը եղել է 1:20-ի: Այստեղ հարկավոր է նշել, որ նյութերի խառնման այս հաջորդականությունից առաջ փորձ է արվել փոխազդեցությունը իրականացնել, նախապես վերցնելով կալցիումի և նատրիումի հիդրօքսիդների խառնուրդ: Սակայն այս պարագայում ՇՍ-ը առաջնահերթ փոխազդում է $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ի հետ և NaOH -ի ներառումը իմաստազրկվում է:

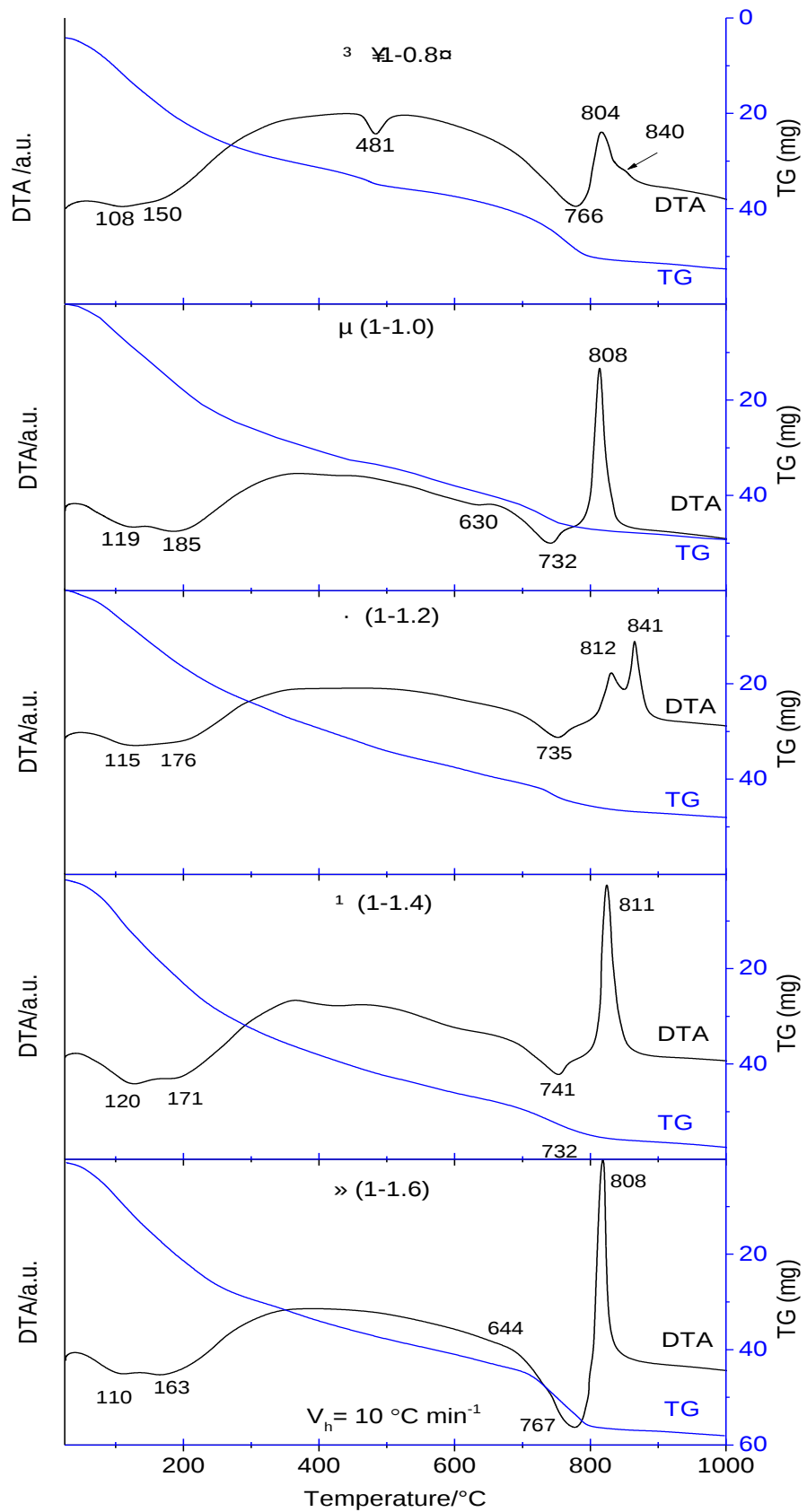
Փոխազդեցությունից հետո լուծազատված զանգվածը 24 ժամ չորացնող պահարանում $60-80^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանում պահելուց հետո ստացվել է մասամբ ջրազրկված նմուշի դերիվատոգրամը, վերջինիս ջերմաստիճանը հասցնելով մինչև 1000°C : Այնուհետև այդ նույն նմուշի ջերմաստիճանը իջեցնելով մինչև սենյակային, ստացվել է նրա դիֆրակտոգրամը: Ավելացնեմ, որ բոլոր փորձերի ժամանակ խյուսը լուծազատելուց հետո ֆիլտրատի pH -ը տատանվել է 11-12-ի միջև, իսկ լվացող ջրերում pH -ը միշտ եղել է 7-7.2-ի սահմաններում: Սա խոսում է այն մասին, որ խառնուրդի փոխազդեցության ավարտից հետո համակարգի NaOH բաղադրիչը լուծազատման ժամանակ հիմնականում անցել է լուծույթ:

Ինչպես երևում է նկ. 3.8 (ա-ե)-ից, այստեղ նույնպես բոլոր ԴՋԱ կորերում, անկախ C:S մոլային հարաբերությունից, $80-210^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային միջակայքում դիտվում են երկու իրար կցված էնդոթերմ էֆեկտներ: Եթե $80-130^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային միջակայքի էնդոթերմ էֆեկտը կապված է սուսաֆենզիայի փոխազդեցությունից հետո առաջացած պինդ զանգվածում դեռևս մնացած մնացորդային ջրերի հեռացման հետ, ապա $130-210^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային միջակայքի էնդոթերմ էֆեկտը կապված է առաջացած կալցիումի հիդրոսիլիկատում միակցված ջրերի հեռացման հետ: Բացի այդ ԴՋԱ կորերում առկա են նաև զանգվածի կորստով ուղեկցվող թույլ արտահայտված տարբեր ինտենսիվության էնդոթերմ էֆեկտներ, որոնց մինիմումները գտնվում են 630 և 644°C (նկ. 3.8բ, ե), 765°C (նկ. 3.8ա, ե) և $730-740^\circ\text{C}$ (նկ. 3.8բ-դ) ջերմաստիճանային միջակայքերում: Վերջիններս, ինչպես արդեն նշվեց § 3.1-ում, ամենայն

հավանականությամբ պայմանավորված են հիդրօքսիլ ջրերի հեռացմամբ, որը խոսում է այն մասին, որ մեղմ հիդրոթերմալ պայմաններում $\text{NaOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2$ (շերտային) + H_2O սուսպենզիայի փոխազդեցության ժամանակ՝ NaOH -ի առկայությունը չի խոչընդոտում, որպեսզի առաջանան նաև որոշ քանակության կալցիումի տարբեր հիդրօքսոսիլիկատներ: Սակայն նկ 3.1 (ա-ե)-ում և 3.8 (ա-ե)-ում բերված ԴՋԱ համապատասխան մոլային հարաբերությամբ կորերի համեմատությունից երևում է, որ հիդրօքսիլ խմբերի հեռացումով պայմանավորված էնդոթերմ էֆեկտները իրենց ինտենսիվությամբ և ջերմաստիճանային միևնույնություններով տարբերվում են, այսինքն՝ ՇՍ-ի և NaOH -ի նախապես փոխազդեցությունը ազդում է այնուհետև առաջացած կալցիումի հիդրօքսոսիլիկատների քանակության և բնույթի վրա:

Հատկանշական է, որ այս պարագայում նույնպես բոլոր ԴՋԱ կորերում համակարգի լիարժեք ջրազրկումից հետո մոտ 800°C -ից սկսած նկատվում են վառ արտահայտված էկզոթերմ էֆեկտներ: Ընդ որում, $\text{C:S} = 1:1.0; 1:1.4$ և $1:1.6$ մոլային հարաբերությունների ժամանակ այն ներկայանում է առավել ինտենսիվ և սրընթաց վեր բարձրացող կոնտուրով և ունի 808°C -ին համապատասխանող ջերմաստիճանային մաքսիմում (նկ. 3.8բ, դ, ե), իսկ $1:0.8$ և $1:1.2$ մոլային հարաբերությունների ժամանակ նշված էկզոթերմ էֆեկտները ինտենսիվությամբ որոշակիորեն զիջում են նախորդներին և ունեն համապատասխանաբար 804 և 812°C ջերմաստիճանային մաքսիմումներ (նկ. 3.8ա, գ): Սակայն դրանց հետ միասին ի հայտ են գալիս ևս էկզոթերմ էֆեկտներ 840°C ջերմաստիճանային մաքսիմումով՝ ուսի տեսքով $\text{C:S} = 1:0.8$ (նկ. 3.8ա) և առավել հստակ և ինտենսիվ $1:1.2$ (նկ. 3.9 գ) մոլային հարաբերությունների ժամանակ:

Ավելացնենք նաև, որ $\text{C:S} = 1:0.8$ մոլային հարաբերության ԴՋԱ կորում առկա է չփոխազդած $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ի քայքայման հետ կապված էնդոթերմ էֆեկտ 480°C



Նկ. 3.8. C:S = 1:0.8, 1:1.0, 1:1.2, 1:1.4 և 1:1.6 մոլային հարաբերությամբ ստացված $\text{NaOH} + \text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_2$ (շերտային) + H_2O սուլատենդիաների փոխազդեցության արգասիքների ՊՏԱ կորերը:

ջերմաստիճանային միևնույն մոլ (նկ. 3.8ա), իսկ նմուշի միջև 1000 °C շիկացումից հետո ստացված դիֆրակտոգրամում՝ CaO-ին բնորոշող անդրադարձի ռեֆլեքսներ (նկ. 3.9ա):

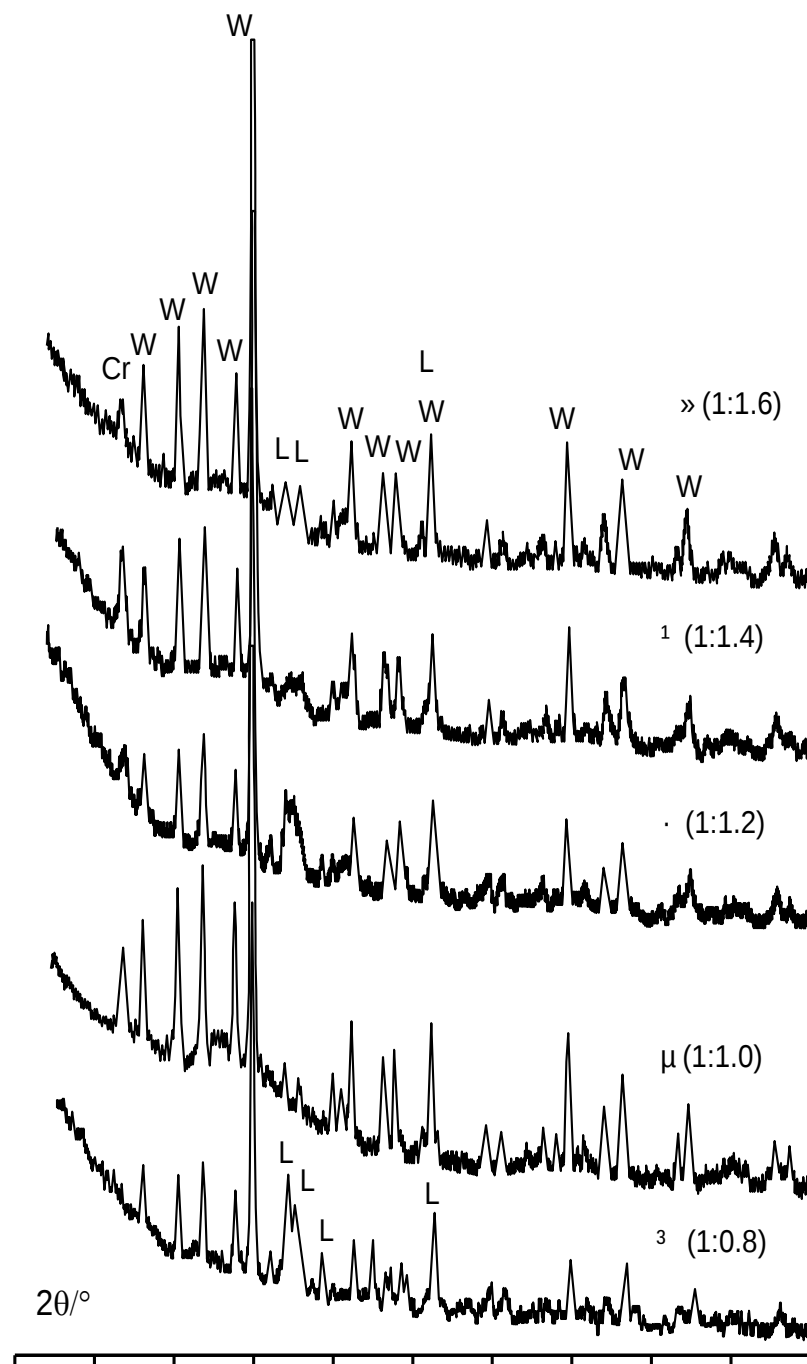
Ինչպես տեսնում ենք նկ. 3.10 (ա-ե)-ից, միջև 1000 °C շիկացրած բոլոր նմուշների դիֆրակտոգրամներում տարբեր ինտենսիվություներով առկա են β -վոլաստնիտին (քարտ № 84–0654 և № 84–0655) և մոնոկլինային լարնիտին (քարտ № 83–0460) բնորոշող անդրադարձի ռեֆլեքսները: Համեմատելով դիֆրակտոգրամներում առկա վոլաստնիտի և լարնիտի բյուրեղներից անդրադարձի ռեֆլեքսների ինտենսիվություները համապատասխան ԴՋԱ կորերում առկա էկզոթերմ էֆեկտների ինտենսիվություների հետմեկ անգամ ևս համոզվում ենք, որ 804-812 °C ջերմաստիճանային մաքսիմումներով պայմանավորված էկզոթերմ էֆեկտները առնչվում են β -վոլաստնիտի, իսկ 840 °C ջերմաստիճանային մաքսիմումով էկզոթերմ էֆեկտները՝ լարնիտի առաջացման հետ:

Այստեղ հարկավոր է ուշադրություն դարձնել այն իրողության վրա, որ $\text{NaOH} + \text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_{2(\text{շերտային})} + \text{H}_2\text{O}$ սուսպենզիայի փոխազդեցության արդյունքում առաջացած β -վոլաստնիտի էկզոթերմ էֆեկտների ջերմաստիճանային մաքսիմումները 15-20 °C-ով ցածր են $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_{2(\text{շերտային})} + \text{H}_2\text{O}$ սուսպենզիային պատկանող համապատասխան էկզոթերմ էֆեկտների ջերմաստիճանային մաքսիմումներից: Այստեղ հարկավոր է նշել նաև այն, որ $\text{NaOH} + \text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_{2(\text{շերտային})} + \text{H}_2\text{O}$ սուսպենզիայի փոխազդեցության ժամանակ առաջացած պինդ զանգվածի շիկացումը միջև 1000 °C ջերմաստիճանը $\text{C:S} = 1:1.0; 1:1.2; 1:1.4$ և $1:1.6$ մոլային հարաբերությունների ժամանակ (որոնցում չկա չփոխազդված Ca(OH)_2) հանգեցնում է որոշ քանակության ցածր ջերմաստիճանային կրիստալիտի առաջացմանը (քարտ № 82–1232) (նկ. 3.11բ-ե) [142]:

Այս դիտարկումներից հետո փորձենք հասկանալ, թե ինչ դեր ունեցավ NaOH-ի մասնակցությունը ՇՍ-ի և Ca(OH)_2 -ի մեղմ հիդրոթերմալ պայմաններում ընթացող փոխազդեցության ժամանակ:

Ինչպես արդեն նշվել է, ջերմամշակումից հետո առաջացած սերպենտինային շերտերի (ՍՇ-երի) բեկորները հարկավոր է դիտարկել որպես սերպենտինների բյուրեղավանդակներից

մասնատված «տրիդիմիտային» և «բրուսիտային» 1:1 կառուցվածքային փաթեթների մի քանի շերտով իրար վրա դասավորված միավորներ,

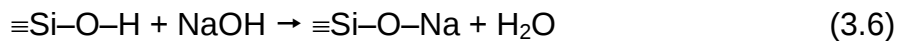


Նկ. 3.9. C:S = 1:0.8, 1:1.0, 1:1.2, 1:1.4 և 1:1.6 մոլային հարաբերությամբ ստացված $\text{NaOH} + \text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_2$ (շերտային) + H_2O սուսպենզիաների փոխադրեցում յուր ինքնից հետո շիկացրած պինդ զանգվածների դիֆրակտոգրամները: W – վոլաստոնիտ, L – լարնիտ, Cr – կրիստոբալիտ:

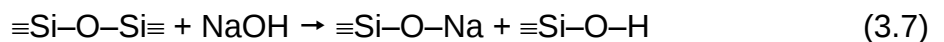
որոնց միջնամասում գտնվում են շերտերն իրար կապող Mg^{2+} (մասամբ Fe^{2+}) կատիոնները (§ 3.1-ում բերված միջև 17 % մետաղի օքսիդների պարունակությունը հիմնականում պայմանավորված է հենց այդ

կատիոնների գոյությունը, որոնք չեն կարողանում տեղակալվել փոխազդող թթվի ջրածնով, վերջինիս անբավարարության և ջերմամշակված նմուշի փոխազդեցության կարճատևության պատճառով (տևողությունը 5-10 րոպե), և հենց նրանք էլ կապում են «տրիդիմիտային» ՍՇ-երը մեկը մյուսին): Հիշեցնենք նաև, որ մասնատված ՍՇ-ում են մնացել պիրոքսեններից անցած պլուտոնային մետասիլիկատային շղթաները իրենց ամուր սիլոքսանային կամրջակներով:

Բնական է ենթադրել, որ մեղմ հիդրոթերմալ պայմաններում NaOH-ը արագ ներթափանցելով ՍՇ-եր անմիջականորեն փոխազդում է (3.1) ռեակցիայի արդյունքում առաջացած թթվային սիլանոլների հետառաջացնելով աղային $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$ խմբեր.



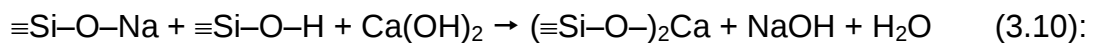
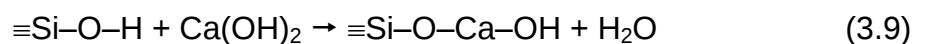
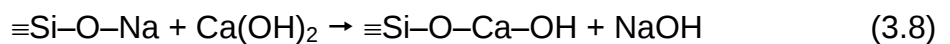
NaOH-ը լինելով առավել ակտիվ ազդանյութ, քան $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ը հնարավոր է նաև, որ այդ ժամանակ խզում է նաև ոչ ամուր և դեֆեկտավոր սիլոքսանային $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ կամրջակները, ստեղծելով տարբեր հագեցվածության նատրիումի օրթո-, դի- և այլ համեմատաբար պարզ անիոններով սիլիկատային միացություններ (3.7), զուգահեռաբար ազատելով առաջնային մետասիլիկատային շղթաները սերպենտինացման ժամանակ իրեն միակցված SiO_4 խմբերից: Հարկավոր է նկատի ունենալ, որ ավտոկլավային պայմաններում հեղուկ ապակու առաջացումը, բավարար ճնշումների և ջերմաստիճանների պայմաններում, նույնպես պայմանավորված է NaOH-ի մասնակցությամբ մանրացված քվարցի մակերևութային սիլոքսանային $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ կամրջակների խզումով:



Այստեղ հարկավոր է ավելացնել, որ մեր փորձերում նույնիսկ հինգ րոպե տևած $\text{ՇՍ} + \text{NaOH}$ փոխազդեցության ժամանակ ակնհայտորեն նկատվում է ՇՍ-երի մասնակի լուծման պրոցես, այսինքն՝ իրապես տեղի է ունենում սիլոքսանային կամրջակների մասնատման և համեմատաբար պարզ անիոնների առաջացման արագ ընթացող պրոցես:

Այն, որ NaOH-ը կարճ ժամանակահատվածում խզում է գերազանցապես ոչ ամուր սիլօքսանային Si-O-Si կամրջակները վկայում է այն փաստը, որ արդեն C:S=1:0.8 մոլային հարաբերության ժամանակ դեռևս առկա է չփոխազդված Ca(OH)₂ (նկ. 3.8 ա): Եթե հավասարապես խզվեին և՛ թույլ, և՛ ամուր սիլօքսանային կամրջակները, ապա կառաջանային մեծ քանակության նատրիումի համեմատաբար պարզ սիլիկատային միացություններ, որոնք փոխազդելով Ca(OH)₂-ի հետ կառաջացնեին լարնիտ (դրամասին արդեն խոսվել է § 3.1-ում):

Նատրիումի առաջացրած սիլիկատային բաղադրիչների վրա Ca(OH)₂-ի հետագա ավելացումը հանգեցնում է իոնափոխանակային ռեակցիայի վերջավոր $\equiv\text{Si-O-Na}$ և $\equiv\text{Si-O-H}$ խմբերի հետ, առաջացնելով հիդրո- և հիդրօքսոսիլիկատային բաղադրիչներ: Այն մասամբ կարելի է ներկայացնել հետևյալ պարզեցված ուրվագրերով.



Վերստին վերարտադրվող NaOH-ը շարունակում է փոխազդել ինչպես սիլանոլների, այնպես էլ սիլօքսանային ոչ ամուր կամրջակների հետ:

Նմանօրինակ փոխազդեցությունները հնարավորություն են տալիս արդեն ռեակցիոն խառնուրդում ձևավորելու SiO₄ խմբերից ձերբազատված հիմնականում առանձնացված առաջնային մետասիլիկատային շղթաներով պայմանավորված կալցիումի հիդրո- և հիդրօքսոսիլիկատային միացություններ, որոնք էլ ապահովում են համեմատաբար ցածր ջերմաստիճանային վոլաստոնիտի առաջացումը: Այն, որ $\text{NaOH} + \text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_{2(2\text{երային})} + \text{H}_2\text{O}$ սուսպենզիայի փոխազդեցության արդյունքում C:S = 1:1.0; 1:1.2; 1:1.4 և 1:1.6 մոլային հարաբերությունների ժամանակ առաջանում է ավելի քիչ կալցիումի հիդրօքսոսիլիկատ, քան համանման մոլային հարաբերությունների ժամանակ $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_{2(2\text{երային})} + \text{H}_2\text{O}$ սուսպենզիայի փոխազդեցության արդյունքում, (համեմատել նկ. 3.1ա-դ և 3.8ա-դ) հավանաբար բխում է նրանից, որ տվյալ դեպքում SiO₄ խմբերից ձևավորված նատրիումի սիլիկատային միացությունները,

ինչպես նաև SiO_4 խմբերից առավել ձերբազատված նատրիումի մետասիլիկատային միավորներն ավելի հիդրատացված են, որն էլ խոչընդոտում է հիդրօքսոսիլիկատների առաջացմանը: Մետասիլիկատային շղթաների օրթոսիլիկատային անիոններից առավել ձերբազատված կարելի է բացատրել նաև մոտ 20°C -ով ջերմաստիճանային մաքսիմումների նվազումը վոլաստոնիտի առաջացման էկզոթերմ էֆեկտներում: Հավանաբար այդ վիճակում ավելի հեշտ է տեղի ունենում մետասիլիկատային շղթաների և կալցիումի իոնների վերախմբավորումը հիդրատային և հիդրօքսիլային ջրերի հեռացումից հետո: Միգուցե համեմատաբար ցածր ջերմաստիճանային բյուրեղացման կենտրոնների առաջացմանը նպաստում են նաև պինդ զանգվածի լվացումից հետո նրանում մնացած Na^+ կատիոնների առկայությունը:

Ինչու՞ ենք Na^+ կատիոնների ազդեցության գործոնը հնարավոր համարում:

$\text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_{2(2\text{երտային})} + \text{H}_2\text{O}$ սուսպենզիայի փոխազդեցությունը պինդ զանգվածի շիկացման արդյունքում ցածր ջերմաստիճանային կրիստալիտի առաջացումն ապահովում է միայն $\text{C:S} = 1:1.6$ մոլային հարաբերության ժամանակ (նկ. 3.2ե), այսինքն այն դեպքում, երբ առկա է բավականաչափ Ca(OH)_2 -ի հետ չփոխազդած ազատ սիլիկաիդ: Մինչդեռ $\text{NaOH} + \text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_{2(2\text{երտային})} + \text{H}_2\text{O}$ սուսպենզիայի փոխազդեցության արդյունքում, ինչպես երևում է ԴՋԱ կորերից, միայն $\text{C:S} = 1:0.8$ մոլային հարաբերությունից (որտեղ դեռ մնում է չփոխազդած Ca(OH)_2) ստացված պինդ զանգվածի շիկացումից կրիստալիտ չի առաջանում (նկ. 3.9ա): Մյուս բոլոր մոլային հարաբերությունների ժամանակ, այսինքն՝ ցանկացած քանակության սիլիկաիդի ավելցուկի դեպքում առկա է ցածր ջերմաստիճանային կրիստալիտի առաջացում (նկ. 3.9բ-ե):

§ 3.3. Ամփոփում

Ամփոփելով $\text{Ca(OH)}_2\text{--SiO}_{2(2\text{երտային})}\text{--H}_2\text{O}$ և $\text{NaOH--Ca(OH)}_2\text{--SiO}_{2(2\text{երտային})}\text{--H}_2\text{O}$ համակարգերում ընթացող պրոցեսների ուսումնասիրության արդյունքները կարելի է վստահորեն ասել, որ սերպենտիններից կորզված ՇՍ-երը, որոնց չափաբաժինը, կախված

սերպենտինների ծագումնաբանությունից, լինում է ապարի ընդհանուր զանգվածի 15-20 %-ի սահմաններում, կարող են հանդիսանալ բարձրորակ հումք շահավետ պայմաններում ստանալու երկար ասեղնաձև բյուրեղներով β -վոլաստոնիտ՝ համեմված լարնիտի բյուրեղներով: Ընդ որում, $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_{2(2\text{երտային})} + \text{H}_2\text{O}$ սուսպենզիայի համար օպտիմալ C:S մոլային հարաբերության տարբերակը կարող է ապահովել β -վոլաստոնիտի բարձր ելքեր, ներառելով լարնիտի միայն չնչին քանակություններ:

NaOH-ի ներմուծումը համակարգ նկատելի փոփոխություններ չառաջացրեց սինթեզվող կալցիումական սիլիկատային միացությունների տեսականիի մեջ: Սակայն նրա ներմուծումը փոխում է ավելցուկ սիլիկահողի բնույթը, նրան ամորֆ վիճակից դարձնելով բյուրեղային, այն է առաջացնելով ցածր ջերմաստիճանային կրիստոբալիտ, ինչպես նաև մոտ 20 °C-ով իջեցնում է β -վոլաստոնիտի առաջացման ջերմաստիճանային մաքսիմումների արժեքները:

Ուսումնասիրության արդյունքներից կարելի է բխեցնել, որ մեղմ հիդրոթերմալ պայմաններում $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_{2(2\text{երտային})} + \text{H}_2\text{O}$ սուսպենզիայի փոխազդեցության ընթացքում սինթեզվող կալցիումի հիդրո- և հիդրօքսսիլիկատներից առաջացող վոլաստոնիտի ելքը ուղղակիորեն կախված է շերտային սիլիկահողում առկա առաջնային մետասիլիկատային շղթաների քանակությունից: Ca(OH)_2 -ի ճիշտ ընտրված քանակությունների դեպքում կառաջանա այնքան ցածր ջերմաստիճանային β -վոլաստոնիտ, որքան առկա են մետասիլիկատային շղթաներ տվյալ սիլիկահողում, իսկ օրթո- և օլիգոսիլիկատային խմբավորումները եթե քիչ են, ապա ամորֆ վիճակում ցրված կմնան ընդհանուր զանգվածում, իսկ բավարար քանակությունների դեպքում կարող են վերածվել ցածր ջերմաստիճանային կրիստոբալիտի: Ca(OH)_2 -ի ավելցուկի դեպքում կառաջանա լարնիտ, այն էլ այնքան, որքան դեհիդրօքսիլացման ժամանակ առաջացել են օրթոսիլիկատային անիոններ:

ԳԼՈՒԽ 4

Ca(OH)₂–SiO₂(հատիկային)–H₂O ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒ ՄԸՆԹԱՑՈՂ ՊՐՑԵՍՆԵՐԻ ՈՒ ՍՈՒ ՄՆԱՍԻՐՈՒ ԹՅՈՒՆԸ ԵՎ NaOH-Ի ԱՁԴԵՑՈՒ ԹՅՈՒՆԸ ԱՅՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒ ՄԸՆԹԱՑՈՂ ՊՐՑԵՍՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ինչպես արդեն նշվել է, նոր մոտեցումով սերպենտինացված ուլտրահիմնային ապարների ջերմաթթվային մշակման ժամանակ բացի ՇՍ-ից առաջանում է նաև զգալի քանակությամբ սիլանոլային խմբերի մեծ կոնցենտրացիա և մեծ ակտիվություն ցուցաբերող նանոդիսպերս քսերոսիլիկաժել՝ հատիկային սիլիկահող (ՀՍ) [38, 39, 59, 60] (երբեմն նրա զանգվածը հասնում է ապարի զանգվածի մինչև 20 %-ը [38, 39]): Այն հիմնականում գոլ-ժել եղանակով առաջանում է ռեակցիայի ընթացքում լուծույթ անցած հիդրատացված օրթո- և համեմատաբար պարզ՝ դի-, տրի- և այլ օլիգոսիլիկատային միավորների կոնդենսացումից, որի ժամանակ ձևավորվում են համատարած ոչ ամուր կապերով սիլօքսանային կամրջակներ: [59, 60]:

ՀՀ ԳԱԱ Ընդհանուր և անօրգանական քիմիայի ինստիտուտում կատարվել և այժմ էլ ընթանում են ՀՍ-ի հետ առնչվող տարբեր բնույթի ուսումնասիրություններ: Մեր կողմից տարվող աշխատանքում նպատակ դրվեց III գլխում շարադրված հիդրոթերմալ պայմաններում ուսումնասիրել նաև Ca(OH)₂–SiO₂(հատիկային)–H₂O համակարգը պարզել ու համար:

1. Ինչպիսի՞ փոխազդեցություն կնթանա Ca(OH)₂ + SiO₂(հատիկային) + H₂O սուսպենզիայում:

2. Ի՞նչ փոփոխություններ տեղի կունենան Ca(OH)₂ + SiO₂(հատիկային) + H₂O սուսպենզիայի փոխազդեցությունից հետո առաջացած պինդ զանգվածում ջերմամշակման ժամանակ:

3. Նպատակահարմար է ՀՍ-ը օգտագործել կալցիումի սիլիկատային միացություններ ստանալու համար:

Առաջ անցնելով ասեմ, որ փորձերի ընթացքում որոշ հարցերի պարզաբանման համար անհրաժեշտություն առաջացավ նման բնույթի

ուսումնասիրության ենթարկել նաև $\text{NaOH}-\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{SiO}_2(\text{հառիկային})-\text{H}_2\text{O}$ համակարգը:

§ 4.1. $\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{SiO}_2(\text{հառիկային})-\text{H}_2\text{O}$ համակարգում ընթացող արոցեսների ուսումնասիրությունը

Այս ուղղությամբ կատարված մեր նախորդ ուսումնասիրություններում ցույց է տրվել, որ բնույթով հիդրոթերմալ, սակայն բավական մեղմ պայմաններում (95°C և մթնոլորտային ճնշում) և համեմատաբար կարճ ժամանակահատվածում տեղի է ունենում $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ի և սերպենտինների ՍՇ-երից մասնատված և սիլանոլներով հարստացված բեկորների միջև փոխազդեցություն կալցիումի հիդրո- և հիդրօքսսիլիկատների առաջացումով, որոնց ջերմամշակումը հանգեցնում է մեծ ելքերով β -վոլաստոնիտի առաջացմանը $810-830^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային միջակայքում [153–155, 157–162]:

Այս իրողությունը բացատրվեց նրանով, որ նախ հիդրոթերմալ պայմաններում ՍՇ-երի ի սկզբանե մի կողմի վրա տեղաբաշխված սիլանոլային՝ $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ խմբերի և $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ի փոխազդեցության արդյունքում տեղի է ունենում իոնափոխանակային ռեակցիա $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}-\text{OH}$ խմբերի առաջացումով, նման՝ սերպենտիններում ՍՇ-երի «տրիդիմիտային» կառուցվածքի շնորհիվ մի կողմի վրա դասավորված $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Mg}-\text{OH}$ խմբերի՝



Այնուհետև առաջացած ամորֆ պինդ զանգվածի՝ որում $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}-\text{OH}$ խմբերը գտնվում են ՍՇ-երի միջփաթեթային տարածքներում, հետագա ջերմամշակումը հանգեցնում է հիդրօքսսիլային ջրերի առաջացմանը, որոշ ոչ ամուր $\text{Si}-\text{O}(\text{Si})$ կապերի խզմանը և ձերբազատված պլուտոնային մետասիլիկատային շղթաների ու կալցիումի կատիոնների վերադասավորմանը, որն այնուհետև դրական ջերմէֆեկտով համեմատաբար ցածր՝ $810-830^\circ\text{C}$ ջերմաստիճաններում փոխարկվում է β - CaSiO_3 -ի:

Վերադառնալով $\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{SiO}_2(\text{հառիկային})-\text{H}_2\text{O}$ համակարգի ուսումնասիրությանը՝ նշեմ, որ մայր լուծույթից լուծազատման

ճանապարհով առանձնացրած հիդրոսիլ իկաժեղը նախ ենթարկվել է լրացուցիչ ֆիզիկաքիմիական մաքրման: Դրա անհրաժեշտությունը պայմանավորված էր նրանով, որ մայր լուծույթից սիլ իկաժեղը առանձնանում է մասամբ երկաթի և մագնեզիումի միացությունների (միգուցե սիլիկատային միացությունների) և մեծ քանակությամբ ջրի հետհամատեղ (հիդրոսիլ իկաժեղում մեկ մոլ SiO_2 -ը կապված է 70-75 մոլ ջրի և Fe_2O_3 -ի վրահաշված մինչև 3 % երկաթի և մագնեզիումի միացությունների հետ), որը որոշակիորեն տալիս է ոչ ցանկալի դեղին երանգ սիլիկահողին: Մետաղների միացությունների նշված քանակությունը քիմիական ճանապարհով չի հաջողվում հեռացնել այն պատճառով, որ սիլիկաթթուները կոնդենսանալով և զուլվիճակի անցնելով, ջրի մի մասի հետ նրանց շրջափակում են և խոչընդոտում մաքրման համար օգտագործվող թթուների հետ նրանց հետագա փոխազդեցությանը: Երբ ջերմամշակումով ջուրը դանդաղորեն հեռացվում է և ստացվում է քսերոսիլ իկաժեղ, ջրի հետ միասին մետաղների միացությունները չեն հեռանում և մնում են քսերոսիլ իկաժեղի մասնիկների ներսում: Այդ պատճառով դրանցից ազատվելու համար լուծույթից առանձնացրած հիդրոսիլ իկաժեղը նախ սառեցվում է, իջեցնելով ջերմաստիճանը մինչև -10°C : Դա հնարավորություն է ստեղծում հիդրոսիլ իկաժեղի մասնիկների ներսում պարփակված ջրի ծավալի ընդարձակման հաշվին տեղի ունենա շրջափակման ժամանակ առաջացած սիլօքսանային կամրջակների ոչ ամուր $\text{Si}-\text{O}(\text{Si})$ կապերի մասնակի խզում, որն իր հերթին հնարավորություն է ընձեռում թթվի ներգործությամբ հեռացնելու մետաղներին, իջեցնելով նրանց պարունակությունը քսերոսիլ իկաժեղում մինչև 0.2-0.3 %:

Այնուհետև թարմ պատրաստված կրակաթի և մաքրված ՅՍ-ի սուսպենզիաները, վերցնելով $\text{C:S} = 1:1.0, 1:1.2, 1:1.4$ և $1:1.6$ մոլային հարաբերություններով և թորած ջրով հեղուկ/պինդ զանգվածային հարաբերությունը հասցնելով 15-ի, նորմալ մթնոլորտային ճնշման պայմաններում և 95°C ջերմաստիճանում էլեկտրական խառնիչով խառնվել են 2 ժամ: Դրանից հետո խյուսը լուծազատվել է և պինդ զանգվածը 24 ժամ տևողությամբ չորացնող պահարանում $60-80^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանում պահվելուց հետո ստացվել է մասամբ ջրազրկված

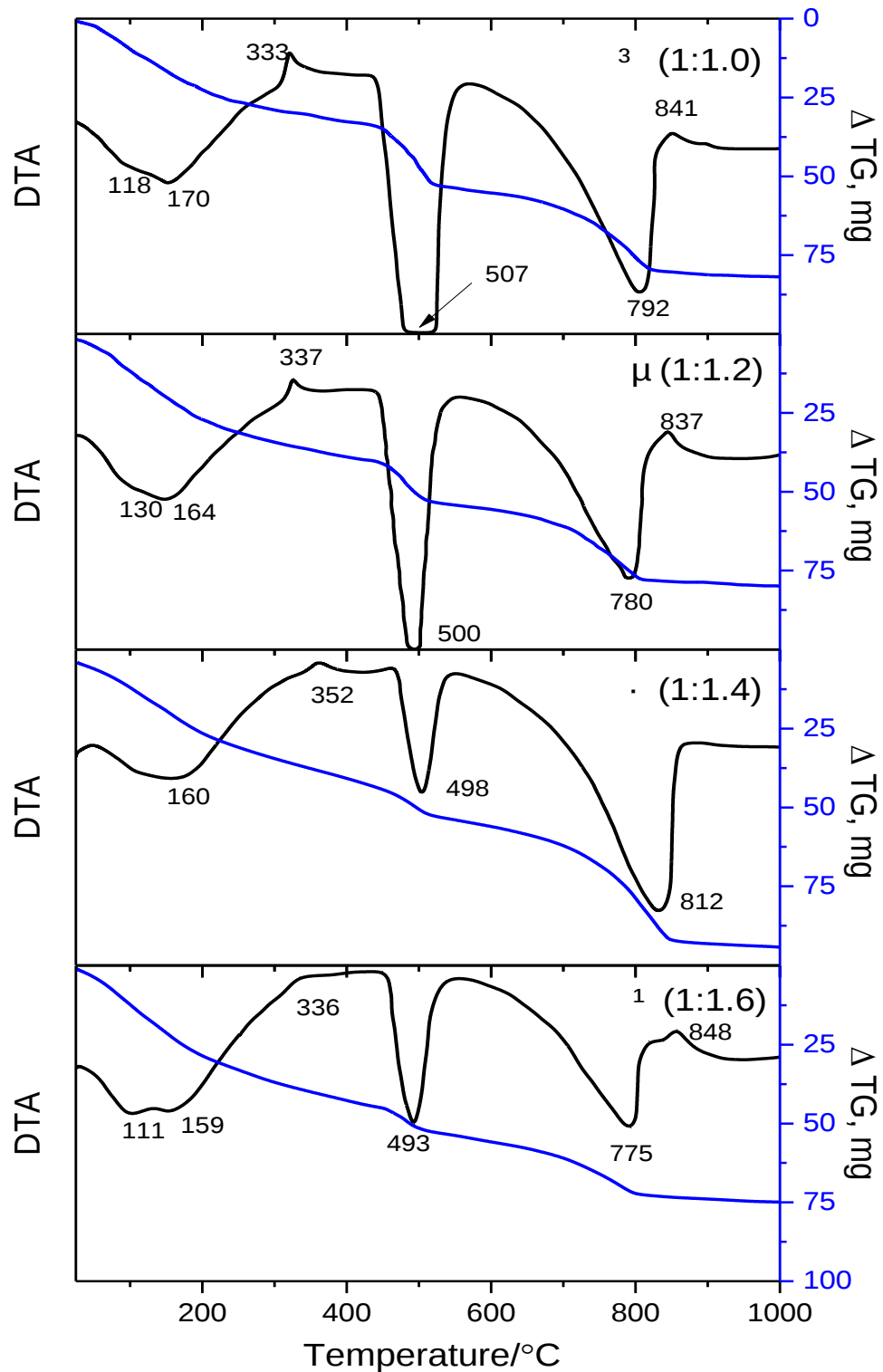
նմուշի դերիվատոգրամը, ջերմաստիճանը հասցնելով մինչև 1000 °C: Այնուհետև ջերմաստիճանը մինչև սենյակային իջեցնելով, ստացվել է այդ նույն՝ արդեն շիկացրած պինդ գանգվածի դիֆրակտոգրամը:

Յենց սկզբից հարկավոր է արձանագրել, որ փոխազդեցությունը ՅՍ-ի և կրակաթի միջև ժամ տևած խառնման պրոցեսում այն աստիճան լիարժեք չի ընթացել, ինչպես փորձի կատարման միևնույն պայմաններում և մոլային հարաբերություններում այն տեղի էր ունեցել ՇՍ-ի դեպքում [153–155]: Եթե ՇՍ-ի ժամանակ $C:S = 1:1.2, 1:1.4$ և $1:1.6$ մոլային հարաբերություններով պայմանավորված սուսպենզիաներում փոխազդեցությունից հետո այլևս $Ca(OH)_2$ չէր մնում (նկ. 3.1գ-ե), ապա այս դեպքում նրանք առկա են բոլոր մոլային հարաբերությունների ժամանակ: Դա են ցույց տալիս բոլոր չորս ԴՋԱ կորերում 495-505 °C ջերմաստիճանային միջակայքում գանգվածային կորստով և տարբեր ինտենսիվություններով առկա էնդոթերմ էֆեկտները, որոնք վկայում են չփոխազդած $Ca(OH)_2$ -ի տարբեր քանակությունների քայքայման մասին (նկ. 4.1ա-դ):

Դրա հետ մեկտեղ բոլոր ԴՋԱ կորերում առավել ինտենսիվ և ընդգծված՝ համեմատած $Ca(OH)_2-SiO_{2(2 \text{ երտային})}-H_2O$ համակարգի ԴՋԱ կորերի հետ (նկ. 3.1բ-ե) երևում են կալցիումի հիդրոսիլիկատային միավորների գանգվածի կորստով ուղեկցվող ասոցված ջրերի հեռացման էնդոթերմ էֆեկտները, որոնց մինիմումները հստակ արտահայտված են 157-170 °C ջերմաստիճանային միջակայքում (նկ. 4.1ա-դ): Բացի այդ, բերված ԴՋԱ կորերում հստակ երևում են նաև թույլ արտահատված այն էկզոթերմ էֆեկտները, որոնք $Ca(OH)_2-SiO_{2(2 \text{ երտային})}-H_2O$ համակարգի համար արված ենթադրության համաձայն, կապված են ասոցված ջրերի հեռացումից հետո պինդ գանգվածի խոացման հետ: Սակայն հարկավոր է նշել, որ $Ca(OH)_2-SiO_{2(2 \text{ երտային})}-H_2O$ համակարգի համար էկզոթերմ էֆեկտների մաքսիմումները գտնվում էին 350-360 °C ջերմաստիճանային միջակայքում, իսկ $Ca(OH)_2-SiO_{2(\text{հատիկային})}-H_2O$ համակարգի համար այդ մաքսիմումները գտնվում են 335-340 °C ջերմաստիճանային միջակայքում:

Առաջ անցնելով նշենք, որ ջերմաստիճանային 600-800 °C տիրույթը, որը $Ca(OH)_2-SiO_{2(2 \text{ երտային})}-H_2O$ համակարգի

ուսումնասիրության ժամանակ վերագրել ենք կալցիումի հիդրօքսսիլիկատային խմբավորումների՝ $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}-\text{OH}$ դեհիդրօքսիլացումով և առաջացող ջրերի հեռացումով պայմանավորված էնդոթերմ էֆեկտներին և որն ունեն երեք տարբեր ջերմաստիճանային միջակայքեր, այստեղ բոլոր չորս մուկային



Նկ. 4.1. $C:S = 1:1.0, 1:1.2, 1:1.4, 1:1.6$ մոլային հարաբերությամբ ստացված $Ca(OH)_2 + SiO_{2(հատիկային)} + H_2O$ սուսպենզիաների փոխազդեցության արգասիքների γ -ՋԱ կորերը:

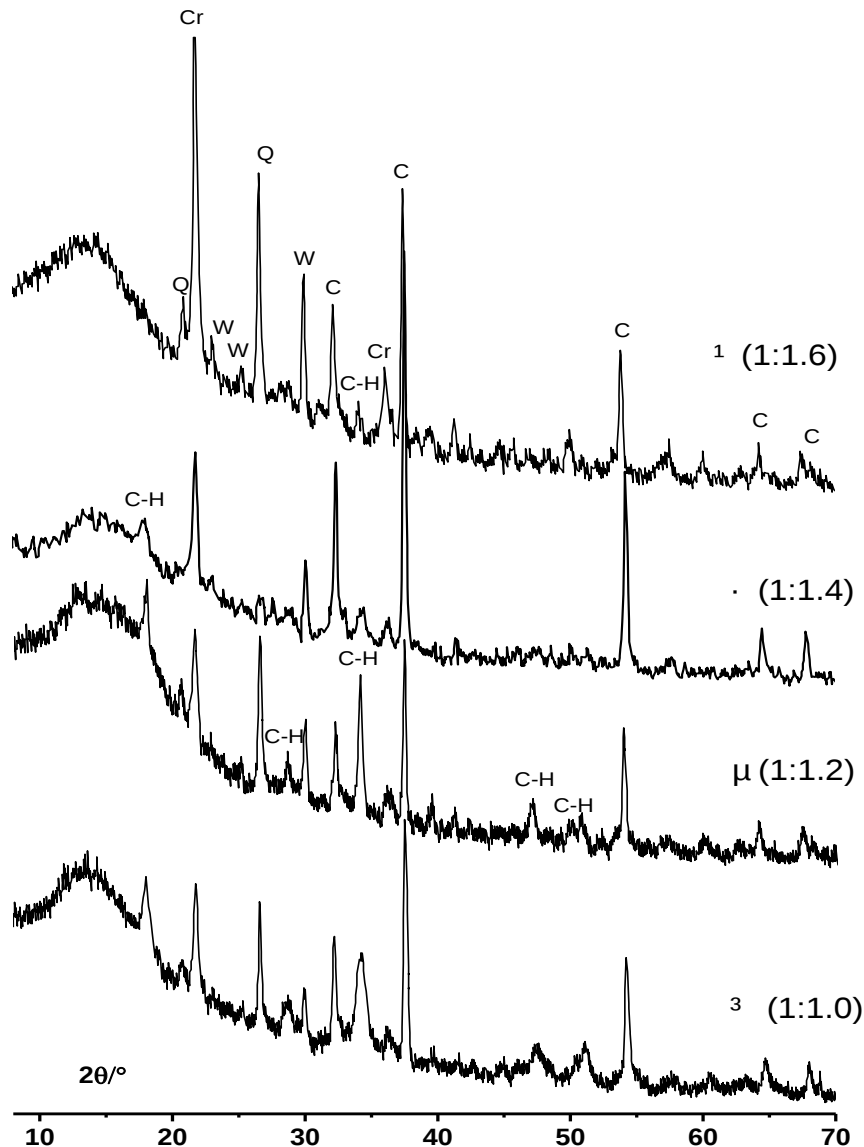
հարաբերությունների համար այն ներկայանում է միայն մեկ բավականին ինտենսիվ էնդոթերմ էֆեկտով բարձր՝ $775-790^\circ C$ ջերմաստիճանային միջակայքում: Հավանաբար սա խոսում է այն մասին, որ $Ca(OH)_2$ -ի և SiO_2 -ի փոխազդեցությունն ընթացել է բնույթով միատեսակ սիլանոլային՝ $Si-O-H$ խմբերի հետ, առաջացնելով նույնպես բնույթով միատեսակ, սակայն համեմատաբար ամուր $\equiv Si-O-Ca-OH$ կալցիումի հիդրօքսոսիլիկատային խմբեր:

$140-180$ և $775-790^\circ C$ ջերմաստիճանային միջակայքում զանգվածի կորստով բավականին ինտենսիվ էնդոթերմ էֆեկտները վկայում են, որ

$$Ca(OH)_2 + SiO_{2(հատիկային)} + H_2O \text{ սուսպենզիայի փոխազդեցության ընթացքում անկասկած առաջացել են բավականաչափ կալցիումի և՛ հիդրո-, և՛ հիդրօքսոսիլիկատային խմբավորումներ: Սակայն } \gamma \text{-ՋԱ կորերում՝ } Ca(OH)_2 + SiO_{2(հատիկային)} + H_2O \text{ սուսպենզիայի փոխազդեցությունից հետո ստացված ամորֆ պինդ զանգվածների մինչև } 1000^\circ C \text{ շիկացրած փորձանմուշներում, } 800-860^\circ C \text{ ջերմաստիճանային միջակայքում գրեթե բացակայում են այն էկզոթերմ էֆեկտները, որոնք բնորոշ ինտենսիվությամբ նկատելի էին } Ca(OH)_2 + SiO_{2(շերտային)} + H_2O \text{ սուսպենզիայի փոխազդեցությունից հետո ստացված ամորֆ պինդ զանգվածների մինչև } 1000^\circ C \text{ շիկացրած փորձանմուշներում (Նկ. 3.1ա-ե): Փոխարենը, } \gamma \text{-ՋԱ կորերում երևում են շատ փոքր ինտենսիվությամբ էկզոթերմ էֆեկտներ } 841^\circ C \text{ (Նկ. 4.1ա), } 837^\circ C \text{ (Նկ. 4.1բ) և } 848^\circ C \text{ (Նկ. 4.1դ) ջերմաստիճանային մաքսիմումներով:}$$

Համապատասխան դիֆրակտոգրամներում առկա ռեֆլեքսները ցույց են տալիս, որ առաջացել է միայն ոչ մեծ քանակությամբ վոլաստոնիտ, իսկ արևիտ գրեթե չի առաջացել (Նկ. 4.2ա-դ): Բացի այդ $C:S = 1:1.0, 1:1.2$ և $1:1.6$ մոլային հարաբերություններով պայմանավորված շիկացրած փորձանմուշներում ի հայտ են եկել ցածր ջերմաստիճանային քվարցի (քարտ № 86–1630) և կրիստոբալիտի (քարտ № 82–1232) անդրադարձի ռեֆլեքսներ [142], իսկ $C:S = 1:1.4$ մոլային հարաբերության դեպքում՝ միայն կրիստոբալիտի

անդրադարձի ռեֆլեքսներ: Ի մի բերելով ասվածը կարելի է ենթադրել, որ նույնիսկ վերը նշված շատ փոքր ինտենսիվությամբ համեմատաբար բարձր ջերմաստիճանային մաքսիմումներով էկզոթերմ էֆեկտները չեն կարող միանշանակ վերագրվել վոլաստոնիտի առաջացմանը: Ամենայն հավանականությամբ դրանք ցածր ջերմաստիճանային քվարցի և կրիստոբալիտի առաջացման էկզոթերմ էֆեկտներն են: Մյուս կողմից, անկախ չփոխազդած $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ի քանակությունից մինչև 1000°C շիկացրած պինդ զանգվածների դիֆրակտոգրամներում առկա են բյուրեղային CaO -ի մոտավորապես նույն ինտենսիվության անդրադարձի բավականին ինտենսիվ ռեֆլեքսներ, այսինքն՝ ասոցված ջրերի և հիդրօքսիլների ջրագոյացման և հեռացման ժամանակ առանձնանում և առաջանում է բյուրեղային CaO , այլ ոչ թե կալցիումի որևէ սիլիկատ:



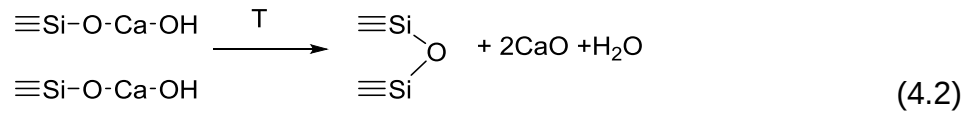
Նկ. 4.2. $C:S = 1:1.0, 1:1.2, 1:1.4, 1:1.6$ մոլային հարաբերությամբ ստացված $Ca(OH)_2 + SiO_2(\text{հատիկային}) + H_2O$ սուսպենզիաների փոխազդեցությունից հետո շիկացված պինդ զանգվածների դիֆրակտոգրամները: W– վոլաստոնիտ, C– CaO , C-H– $Ca(OH)_2$, Q– քվարց, Cr– կրիստոբալիտ:

Ավելացնեմ նաև, որ 4.2ա-դ դիֆրակտոգրամներում հայտնված $Ca(OH)_2$ -ի ռեֆլեքսները (քարտ № 84–1263) [142] արդյունք են նմուշները մինչև $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ շիկացումից հետո ջերմաստիճանը իջեցնելիս CaO -ի մասամբ $Ca(OH)_2$ -ի փոխարկվելուն:

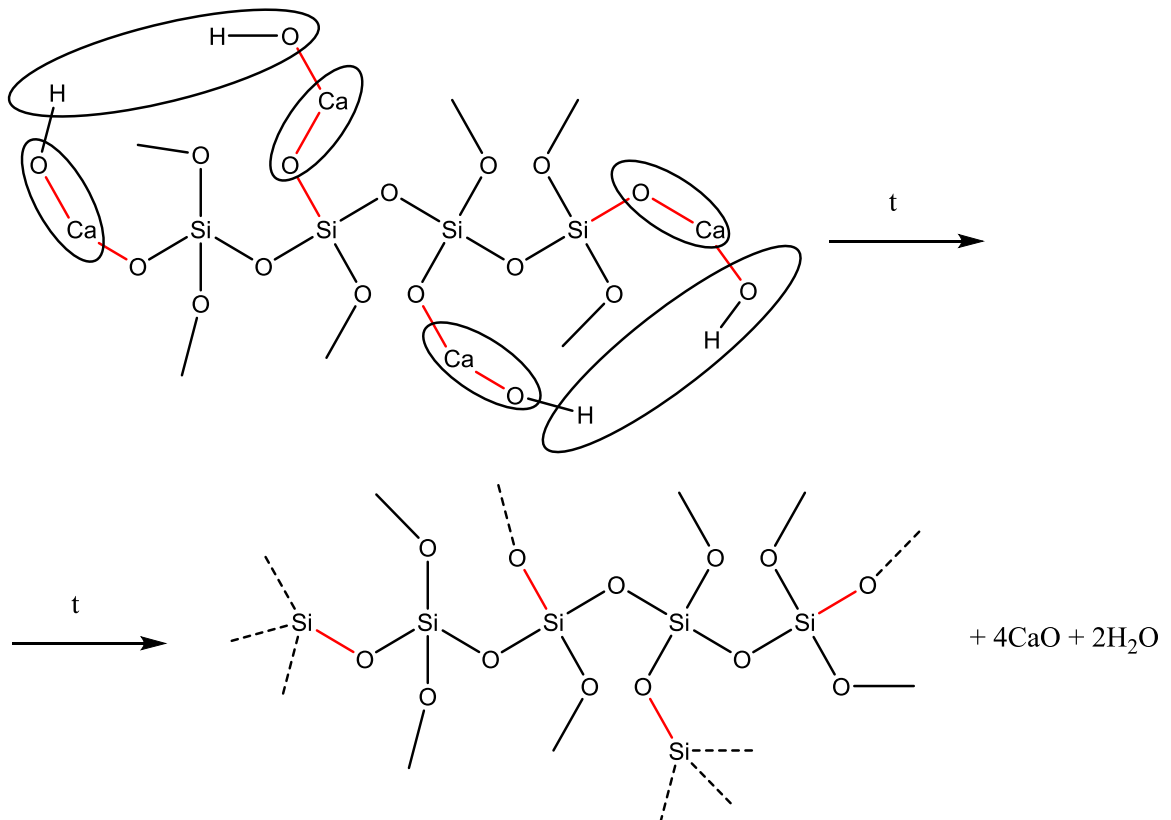
Ստացված արդյունքների քննարկումը ցույց տվեց, որ չնայած $ՀՍ$ -ի սիլանոլները ակտիվորեն փոխազդում են $Ca(OH)_2$ -ի հետ, առաջացնելով բավականաչափ կալցիումի հիդրո- և հիդրօքսոսիլիկատային խմբավորումներ, սակայն պինդ զանգվածի շիկացումը մինչև $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճանը մի կողմից քայքայում է առաջացած խմբավորումները, մյուս կողմից Ca -ի կատիոնի առկայությունը նպաստում է ամորֆ $ՀՍ$ -ից որոշակի քանակությամբ քվարցի և կրիստոբալիտի բյուրեղների ձևավորմանը (Նկ. 4.2ա-դ): Այստեղ հարկավոր է նշել, որ նախկինում կատարված ուսումնասիրություններում ցույց է տրվել, որ խառնուրդներից մաքրված $ՀՍ$ -ում մինչև այդ ջերմաստիճանը տեղի է ունենում ընդամենը սիլօքսանային $Si-O(Si)$ կապերի ամրացման պրոցես (Էկզոթերմ Էֆեկտ $978\text{ }^{\circ}\text{C}$ համապատասխան ջերմաստիճանային մաքսիմումով), որից հետո միայն կրիստոբալիտի առաջացում, որի Էկզոթերմ Էֆեկտի ջերմաստիճանային մաքսիմումը $1215\text{ }^{\circ}\text{C}$ է [59, 60]:

$Հանրագումարի$ բերելով ԴՋԱ կորերից և դիֆրակտոգրամներից ստացված տեղեկությունը, կարելի է $Ca(OH)_2 + SiO_2(\text{հատիկային}) + H_2O$ սուսպենզիայի փոխազդեցության արդյունքում առաջացած պինդ զանգվածի ջերմային քայքայման ժամանակ ընթացող պրոցեսները ներկայացնել հետևյալ կերպ: $ՀՍ$ -ում ակտիվ սիլանոլային խմբերը, գտնվելով հիմնականում սիլիկահողի մակերեսին, ոչ մեծ դժվարությամբ փոխազդում են $Ca(OH)_2$ -ի հետ: Վերջիններս սիլիկահողի մակերեսին առաջացնում են կալցիումի հիդրօքսոսիլիկատային՝ $\equiv Si-O-Ca-OH$ խմբեր, իսկ ջերմամշակման ժամանակ որոշ խմբերում տեղի է ունենում $\equiv Si-O-$ կապի խզում,

որոշներում էլ $-O-Ca-$ կապի խզում: Արդյունքում ձևավորվում են նոր սիլոբսանային կամրջակներ և վերարտադրվում են CaO -ը և H_2O -ը:



Փորձել ենք այդ պրոցեսը ավելի պատկերավոր ներկայացնել ՅՍ-ի մակերեսի հատվածի համար (նկ. 4.3):



Նկ. 4.3. ՅՍ-ի մակերեսին ընթացող դեհիդրոսիլացման, CaO -ի առանձնացման և նոր սիլոբսանային կամրջակների առաջացման ուրվագիրը:

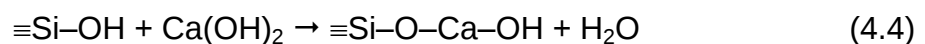
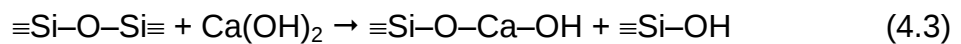
Հատկանշական է նաև հետևյալ փաստի արձանագրությունը: $C:S$ մոլային հարաբերություններից մեկի համար (մասնավորապես՝ $C:S = 1:1.4$) նախապես ՅՍ-ի ջերմաստիճանը $600^\circ C$ -ում պահվեց 2 ժամ, այսինքն՝ նրանից հեռացվեց ասոցված ջուրը և սիլանոլային հիդրոքսիդների մի զգալի մասը (բնականաբար առաջացնելով մակերեսային նոր սիլոբսանային կամրջակներ), որից հետո վերը բերված պայմաններում իրականացվեց սիլիկահողի և կրակաթի

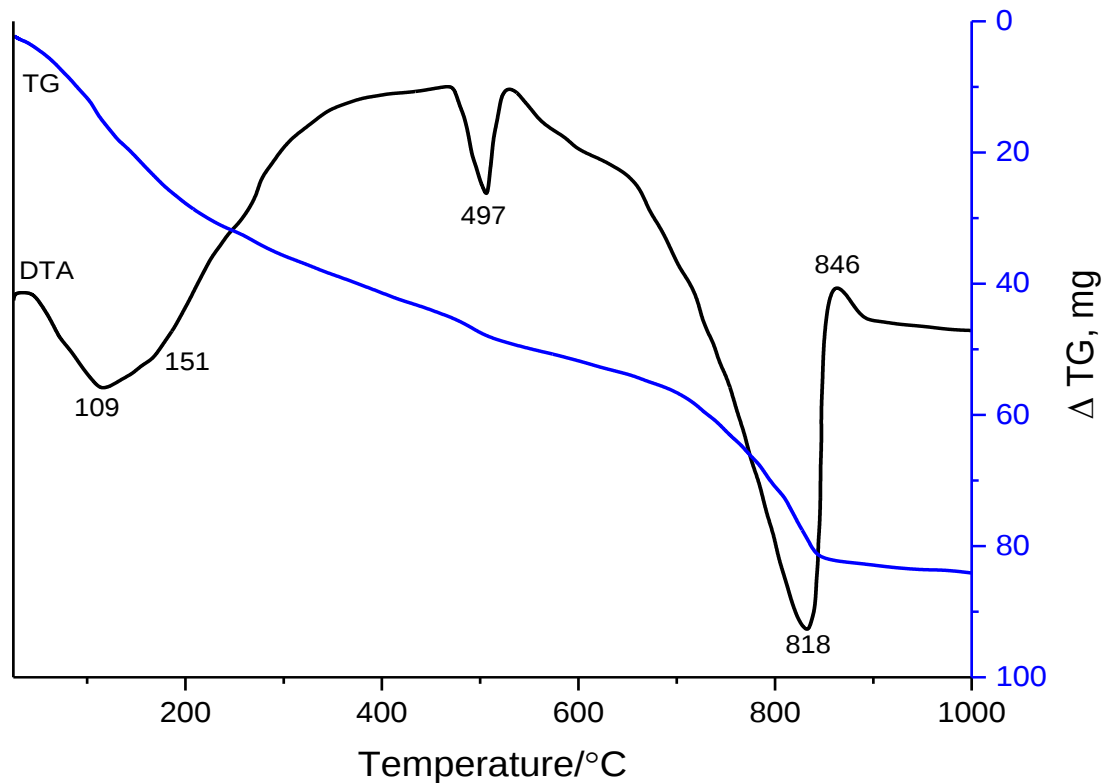
խառնուժը, պահպանելով հետագա գործընթացների պայմանները և հաջորդականությունը:

Ինչպես երևում է ԴՁԱ կորում առկա չփոխազդած Ca(OH)_2 -ի քայքայման 497°C ջերմաստիճանային միևնույնությամբ էնդոթերմ էֆեկտի ինտենսիվությունից (նկ. 4.4), այս պարագայում ՅՍ-ի և Ca(OH)_2 -ի միջև փոխազդեցությունն ընթացել է ավելի լիարժեք, քան նույնանման C:S մոլային հարաբերության չջերմամշակված տարբերակի դեպքում էր (նկ. 4.1գ): Սակայն սինթեզված պինդ զանգվածում կալցիումի հիդրոսիլիկատի քանակությունն ավելի քիչ է (ոլսի տեսքով էնդոթերմ էֆեկտ 151°C համապատասխան ջերմաստիճանային միևնույնությամբ), իսկ հիդրօքսսիլիկատի քանակությունը բավականաչափ զգալի առավել բարձր միևնույնությամբ (818 $^\circ\text{C}$): Առկա իրողությունից կարելի է ենթադրել, որ չջերմամշակված ՅՍ-ով

$\text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_2(\text{հատիկային}) + \text{H}_2\text{O}$

սուսպենզիայի փոխազդեցության ժամանակ բացվում են նոր առաջացած սիլօքսանային կամրջակները, առաջացնելով $\equiv\text{Si-O-Ca-OH}$ և $\equiv\text{Si-OH}$ խմբեր:



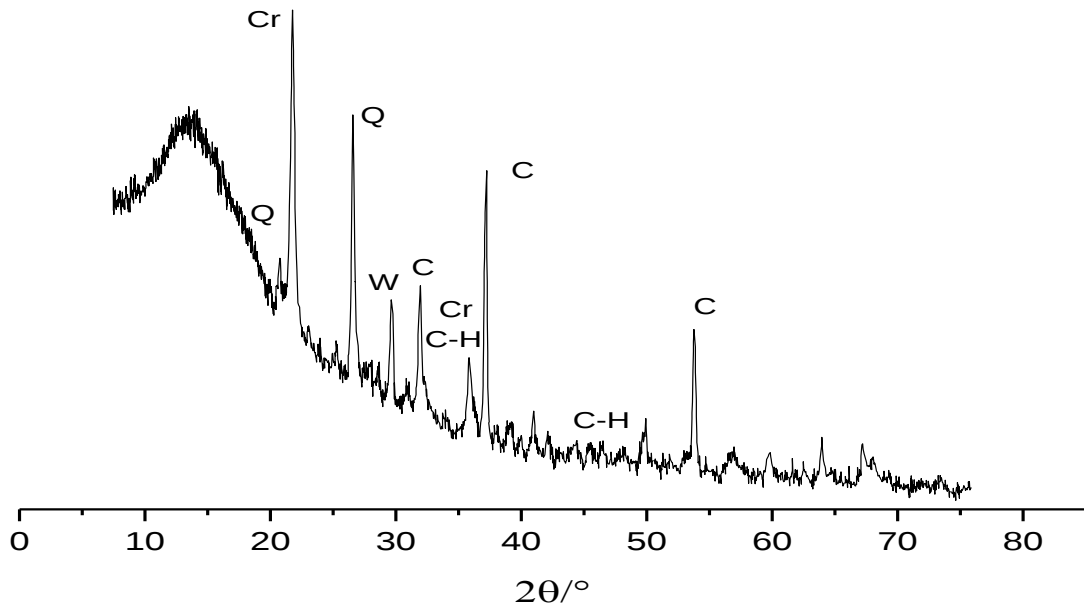


Նկ. 4.4. Նախապես 30-ը 600 °C ջերմամշակած C:S = 1:1.4 մոլային հարաբերությամբ ստացված $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2$ (հատիկային) + H_2O սուսպենզիայի փոխազդեցության արգասիքի ԴՋԱ կորը:

Չնայած այս ամենին առկա է ընդամենը փոքր ինտենսիվությամբ և 846 °C ջերմաստիճանային մաքսիմումով էկզոթերմ էֆեկտ: Քանի որ համապատասխան դիֆրակտոգրամում առկա վոլաստոնիտի ռեֆլեքսները ինտենսիվությամբ համանման են (նկ. 4.2գ)-ում առկա վոլաստոնիտի ռեֆլեքսներին, իսկ կրիստոբալիտի և քվարցի ռեֆլեքսները առավել ինտենսիվ են, քան (նկ. 4.2գ)-ում էր, ապա պետք է ենթադրել, որ 846 °C ջերմաստիճանային մաքսիմումով էկզոթերմ էֆեկտը բյուրեղային սիլիկատիտի առաջացման էկզոթերմ էֆեկտն է (նկ. 4.5):

Ասվածը մեկ անգամ ևս հաստատում է այն կարծիքը, որ հատիկային սիլիկատիտի պարագայում վոլաստոնիտի առաջացումը կախված չէ նախապես ձևավորված կալցիումի հիդրո- և հիդրօքսոսիլիկատների քանակություններից: Այսինքն, եթե նրանց ջերմային քայքայումը չի ուղեկցվում սիլոքսանային խմբերի մասնատումով, ապա մինչև 1000 °C ջերմաստիճանը այդ համակարգերից վոլաստոնիտի և/կամ լարնիտի առաջացումը դառնում է քիչ

հավանական: Մյուս կողմից, 600 °C-ում ջերմամշակված ՅՍ-ի առավել խորը փոխազդեցությունը Ca(OH)_2 -ի հետ հուշում է, որ սիլիկահողում առցված ջրերի առկայությունը մասամբ խոչընդոտում է այդ փոխազդեցությանը, իսկ կալցիումի ավելի խորը ներթափանցումը կառուցվածքում հարուցում է և՛ կրիստոբալիտի, և՛ քվարցի առաջացում:



Նկ. 4.5. Նախապես ՅՍ-ը 600 °C ջերմամշակված $\text{C:S} = 1:1.4$ մոլային հարաբերությամբ ստացված $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_2(\text{հատիկային}) + \text{H}_2\text{O}$ սուսպենզիայի փոխազդեցությունից հետո շիկացված պինդ զանգվածի դիֆրակտոգրամը: W– վոլաստոնիտ, C– CaO , C-H– Ca(OH)_2 , Q– քվարց, Cr– կրիստոբալիտ:

§ 4.2. NaOH-ի ազդեցությունը $\text{Ca(OH)}_2\text{--SiO}_2(\text{հատիկային})\text{--H}_2\text{O}$ համակարգում ընթացող արոցեսների վրա՝վոլաստոնիտի սինթեզի ժամանակ

Այս պարագրաֆում ներկայացված են $\text{NaOH} + \text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_2(\text{հատիկային}) + \text{H}_2\text{O}$ սուսպենզիայում ընթացող հնարավոր փոխազդեցությունները նախորդ փորձերում նշված պայմաններում: Ընդ որում, NaOH -ի ներառումը կատարվել է հետևյալ նկատառումներից ելնելով:

Ինչպես արդեն ասվեց, $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_2(\text{հատիկային}) + \text{H}_2\text{O}$ սուսպենզիայի փոխազդեցության արդյունքների ուսումնասիրությունը հանգեցրեց այն եզրակացության, որ Ca(OH)_2 -ը փոխազդելով մակերեսային ակտիվ սիլանոլային խմբերի հետ հետագա դեհիդրոքսիլացման ժամանակ հիմնականում չխզելով ոչ ամուր սիլօքսանային Si-O(Si) կապերը, ինչը տեղի էր ունենում ՇՍ-ի հետ փոխազդվելուց և հետագա դեհիդրոքսիլացումից հետո,

CaO-ի և ջրի տեսքով անջատվում է ՅՍ-ի ընդհանուր զանգվածից, ընթացքում նպաստելով նրանում ցածր ջերմաստիճանային կրիստոբալիտի և քվարցի բյուրեղների առաջացմանը:

Նկատի ունենալով այս իրողությունը և այն հանգամանքը, որ NaOH-ը առավել ագրեսիվ ազդանյութ է, քան $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ը և կարող է իր ներգործությամբ հավելյալ պարզաբանում մտցնել $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_{2(\text{հատիկային})} + \text{H}_2\text{O}$ սուսպենզիայի փոխազդեցության մեխանիզմում, գուցե և NaOH-ի մասնակցությամբ հնարավոր լինի ստանալ ցանկալի կալցիումի սիլիկատային միացություններ, հարկ համարեցինք նույն պայմաններում և միևնույն $\text{C:S} = 1:10, 1:1.2, 1:1.4$ և $1:1.6$ մոլային հարաբերություններով սուսպենզիաների փոխազդեցությունը ուսումնասիրել NaOH-ի մասնակցությամբ, այստեղ նույնպես պահպանելով հեղուկ/պինդ զանգվածային հարաբերությունը ~ 15 :

NaOH-ի ազդեցությունը գնահատելու համար ամեն անգամ որոշված քանակություններով վերցրած մաքրված ՅՍ-ը եռման պայմաններում (95°C) 15 րոպե տևողությամբ նախ խառնվել է NaOH-ի լուծույթի հետ, որից հետո ավելացվել է ընտրված քանակությամբ թարմ պատրաստված կրակաթ: Ամբողջը միասին նորմալ մթնոլորտային ճնշման պայմաններում ևս 2 ժամ խառնվելուց հետո խյուսը լուծազատվել է: Բոլոր փորձերում $\text{v}(\text{Na}_2\text{O})/\text{v}(\text{CaO})$ մոլային հարաբերությունը եղել է $1:20$: Հարկավոր է նշել, որ 15 րոպե թավարար էր, որպեսզի ՅՍ-ը ամբողջությամբ լուծվեր, առաջացնելով նատրիումի տարբեր սիլիկատային միացություններ:

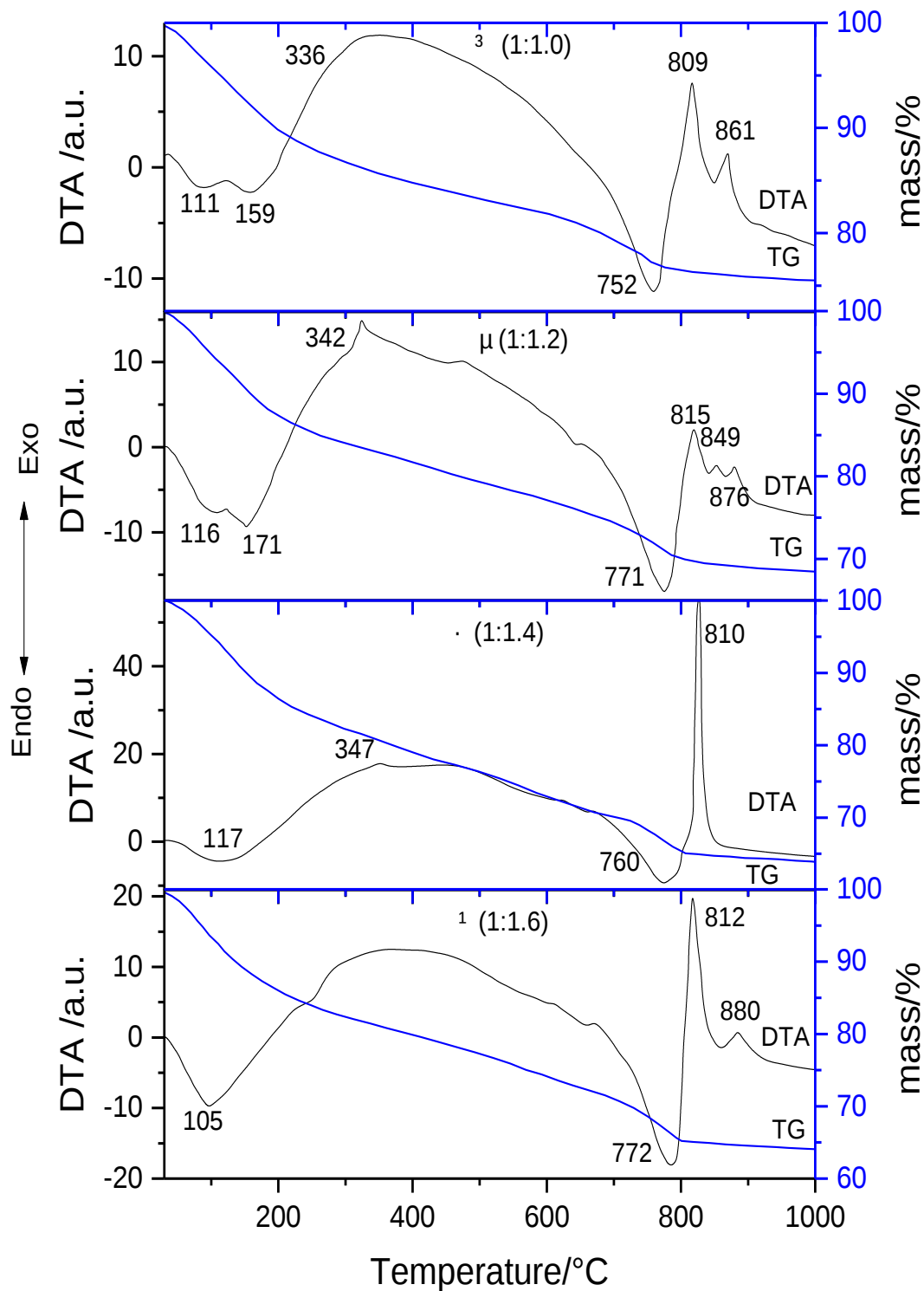
Այնուհետև ֆիզիկաքիմիական ուսումնասիրության համար արվել է այն, ինչը կատարվել է $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{--SiO}_{2(\text{հատիկային})}\text{--H}_2\text{O}$ համակարգի ուսումնասիրության ժամանակ: Բոլոր փորձերի ժամանակ խյուսը լուծազատելուց հետո ֆիլտրատի pH-ը տատանվել է 11-12-ի միջև, իսկ վացող ջրերում pH-ը միշտ եղել է 7-7.2-ի սահմաններում: Սա խոսում է այն մասին, որ սուսպենզիայի փոխազդեցության ավարտից հետո այստեղ նույնպես համակարգի NaOH բաղադրիչը լուծազատման ժամանակ հիմնականում անցել է լուծույթ:

Կրկնելով նախորդ չորս C:S մոլային հարաբերություններով պայմանավորված փոխազդեցությունները և ուսումնասիրելով պինդ զանգվածների դերիվատոգրամները տեսնում ենք, որ բոլոր ԴՋԱ

կորերում Ca(OH)_2 -ի քայքայմանը վերագրվող էնդոթերմ էֆեկտները բացակայում են (նկ. 4.6ա-դ): Դաարդեն խոսում է այն մասին, որ բոլոր մոլային հարաբերություններում NaOH -ի նախնական ներգործությունը հանգեցրել է հետագա Ca(OH)_2 -ի լիարժեք փոխազդեցությանը այնպես, ինչպես $\text{NaOH-Ca(OH)}_2\text{-SiO}_{2(2\text{ երտային})}\text{-H}_2\text{O}$ համակարգում ընթացող պրոցեսների դեպքում էր:

Ինչպես երևում է ԴՋԱ կորերից, բոլոր C:S մոլային հարաբերություններում ադսորբված ջրի հեռացման էնդոթերմ էֆեկտների հարևանությամբ ակնհայտորեն առկա են միայն $\text{C:S} = 1:1.0$ և $1:1.2$ մոլային հարաբերություններով պայմանավորված կալցիումի հիդրոսիլիկատային միացությունների քայքայման էնդոթերմ էֆեկտները, որոնց ջերմաստիճանային միևնույնները համապատասխանաբար 180 և 171°C են: Ստացվում է, որ NaOH -ի նախնական ներգործությունից հետո կալցիումի հիդրոսիլիկատային միացություններ նկատելիորեն սինթեզվում են այն մոլային հարաբերությունների դեպքում, որոնցում Ca(OH)_2 -ը համեմատաբար շատ է:

Կալցիումի հիդրօքսոսիլիկատների քայքայման ջերմաստիճանային տիրույթում ($600\text{-}800^\circ\text{C}$) բոլոր մոլային հարաբերությունների համար հիմնականում առկա են բարձր ջերմաստիճանային քայքայման էնդոթերմ էֆեկտները համապատասխանաբար 752 , 771 , 760 և 772°C ջերմաստիճանային միևնույններով (նկ. 4.6ա-դ), չնայած վերջիններս իրենց միևնույնների արժեքներով մոտ 20°C -ով զիջում են $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_{2(\text{հաղկային})} + \text{H}_2\text{O}$ սուսպենզիայի փոխազդեցությունից ստացված կալցիումի հիդրօքսոսիլիկատների



Նկ. 4.6. C:S = 1:1.0, 1:1.2, 1:1.4, 1:1.6 մոլային հարաբերությամբ ստացված NaOH + Ca(OH)₂ + SiO₂(հատիկային) + H₂O սուսպենզիաների փոխազդեցության արգասիքների ՊՋԱ կորերը:

Քայքայման միևնույն մետրի արժեքներին: Հարկավոր է նշել նաև, որ C:S = 1:1.2, 1:1.4 և 1:1.6 մոլային հարաբերություններում առկա են հազիվ երևացող կալցիումի հիդրօքսո-սիլիկատների քայքայման

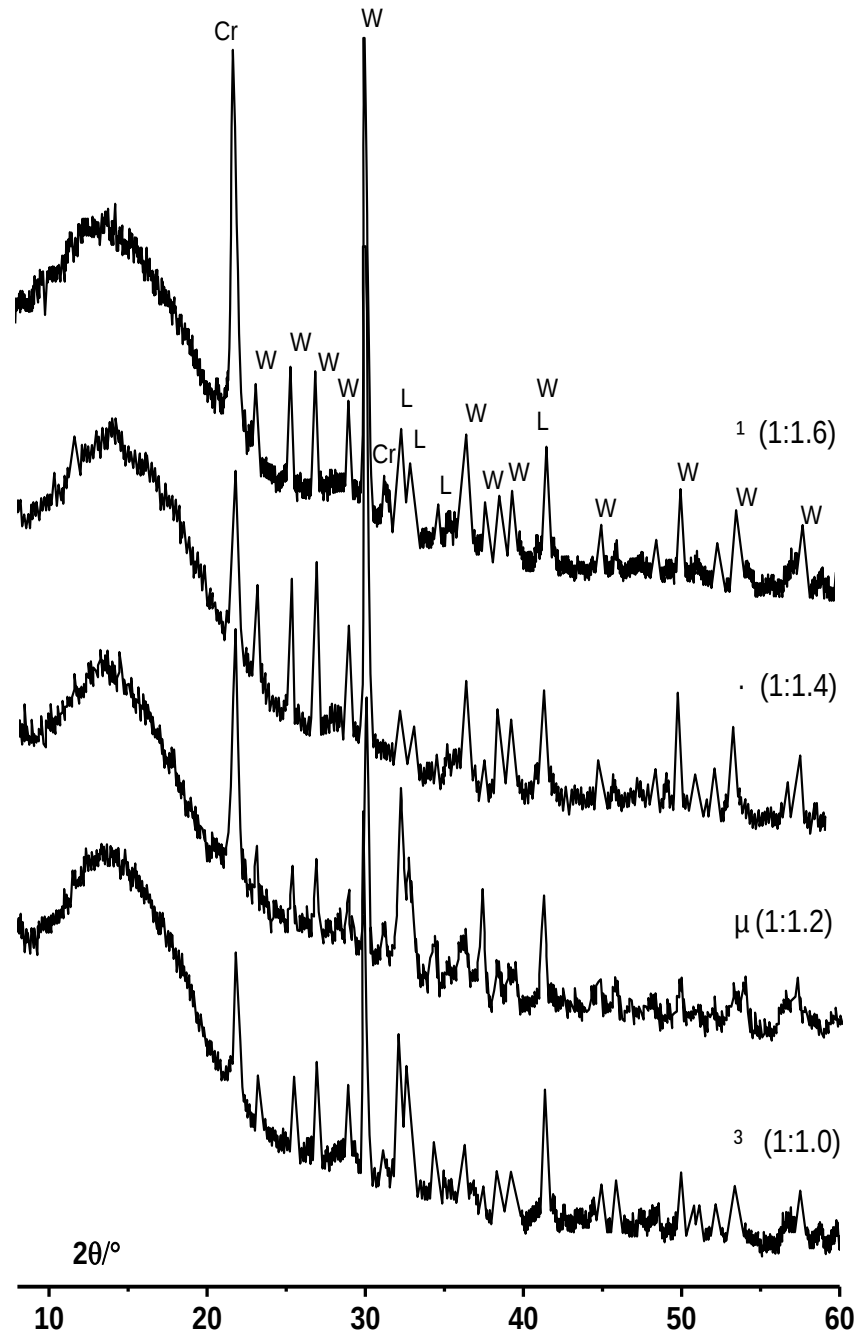
առնչվող այլ էնդոթերմ էֆեկտներ ևս համապատասխանաբար 651, 642 և 655 °C ջերմաստիճանային միևնույն մակարդակով (նկ. 4.6բ-դ):

Երկու տարբեր՝ $\text{Ca(OH)}_2\text{--SiO}_2(\text{հատիկային})\text{--H}_2\text{O}$ և $\text{NaOH--Ca(OH)}_2\text{--SiO}_2(\text{հատիկային})\text{--H}_2\text{O}$ համակարգերով պայմանավորված սուսպենզիաների փոխազդեցությունն ընդհանուր առմամբ ստացված ԴՋԱ կորերի համեմատությունը ցույց է տալիս, որ NaOH-ի մասնակցությունը, չնայած երկու՝ $\text{C:S} = 1:1.0$ և $1:1.2$ մոլային հարաբերությունների դեպքում մասամբ խոչընդոտել է հիդրոսիլիկատների առաջացմանը, սակայն նպաստել է 800-890 °C ջերմաստիճանային միջակայքում տարբեր ինտենսիվություններով նկատելի էկզոթերմ էֆեկտների ի հայտ գալուն:

Մինչև 1000 °C շիկացրած նմուշների դիֆրակտոգրամների ռեֆլեքսների վերծանումից երևում է, որ բոլոր մոլային հարաբերությունների դեպքում տարբեր ինտենսիվությամբ առաջացել են և՛ վոլաստոնիտ, և՛ լարնիտ, և՛ կրիստոբալիտ (նկ. 4.7ա-դ): Ընդ որում, վոլաստոնիտի ռեֆլեքսների ինտենսիվությունների փոփոխությունը համապատասխանում է ԴՋԱ կորերում առկա 809-815 °C ջերմաստիճանային մաքսիմումներով պայմանավորված էկզոթերմ էֆեկտների ինտենսիվությունների փոփոխությանը: Այս դիտարկումը մեկ անգամ ևս փաստում է, որ նշված էկզոթերմ էֆեկտները ի հայտ են գալիս վոլաստոնիտի բյուրեղավանդակների առաջացման ժամանակ:

Այստեղ հետաքրքիր է և ըստիս կարևոր հետևյալ դիտարկման մեկնաբանությունը: Այն ԴՋԱ կորում, որտեղ վոլաստոնիտի առաջացումով պայմանավորված էկզոթերմ էֆեկտն ունի համեմատաբար փոքր ինտենսիվություն, նրա հարևանությամբ բավական փոքր ինտենսիվությամբ ի հայտ են գալիս 861 °C ($\text{C:S} = 1:1.0$); 849, 876 °C ($\text{C:S} = 1:1.2$) և 880 °C ($\text{C:S} = 1:1.6$) ջերմաստիճանային մաքսիմումներով պայմանավորված էկզոթերմ էֆեկտներ (նկ. 4.6ա, բ, դ): Իսկ այնտեղ, որտեղ վոլաստոնիտի առաջացումով պայմանավորված էկզոթերմ էֆեկտն ունի բավական մեծ ինտենսիվություն՝ նրա հարևանությամբ բացակայում է որևէ այլ էկզոթերմ էֆեկտ (նկ. 4.6գ): Քանի որ բոլոր չորս մոլային հարաբերությունների ժամանակ շիկացման արդյունքում առաջացող նյութերը երեքն են, ապա մենք

հակված ենք ենթադրել ու, որ 861, 876 և 880 °C ջերմաստիճանային մաքսիմումներով պայմանավորված էկզոթերմ էֆեկտները առնչվում են կրիստոբալիտի առաջացմանը, իսկ 849 °C-ը՝ լարնիտի առաջացմանը: Այն հարցին, թե ինչու՞ մյուս ԴՋԱ կորերում բացակայում են լարնիտի և/կամ կրիստոբալիտի համապատասխան էկզոթերմ էֆեկտները, կարելի է վստահորեն

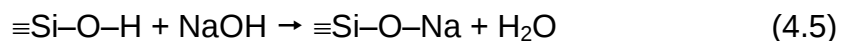


Նկ. 4.7. C:S = 1:1, 1:1.2, 1:1.4, 1:1.6 մոլային հարաբերությամբ ստացված $\text{NaOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2$ (հատիկային) + H_2O սուսպենզիաների փոխազդեցությունից հետո շիկացված պինդ զանգվածների դիֆրակտոգրամները: L– լարնիտ, W– վոլաստոնիտ, Cr– կրիստոբալիտ:

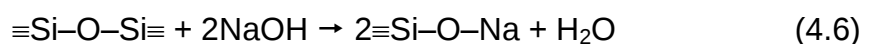
ասել, որ լարնիտի առաջացումն արդեն ընթացել է մեծ քանակությամբ վոլաստոնիտի առաջացման ժամանակ անջատված ջերմության հաշվին վերջինիս հետ համատեղ, այդ պատճառով նրա էկզոթերմ էֆեկտը ներառնված է վոլաստոնիտին վերագրվող սրության մեջ (նկ. 4.6ա, գ, դ), իսկ առավել մեծ ջերմանջատման ժամանակ վոլաստոնիտին վերագրվող սրության մեջ ներառնվում է նաև սինթեզված ցածր ջերմաստիճանային կրիստոբալիտի էկզոթերմ էֆեկտը (նկ. 4.6գ):

Դժվար չէ նկատել, որ առաջացած վոլաստոնիտի և լարնիտի քանակական հարաբերությունների փոփոխությունը փորձանմուշներում մեծ հաշվով կախված չէ C:S մոլային հարաբերություններից: Այս հանգամանքն, ըստ մեր պատկերացման, կարելի է պայմանավորել ոչ այնքան սիլիկահողի մոլային բաժինների փոփոխությամբ, որքան սիլիկահողում ամենայն հավանականությամբ գոյություն ունեցող համեմատաբար ոչ երկար, պլուտոնային մետասիլիկատային խմբերով, որոնք ջերմամշակված սերպենտինի ՍՇ-երում լինելով արդեն առանձնացված առաջնային օրթոսիլիկատային խմբերից, թթվային մշակման ժամանակ օլիգոսիլիկաթթուների ձևով անցել են լուծույթ և ժելագոյացման ժամանակ իրենց սիլանոլային խմբերով ընդգրկվել ՅՍ-ի կառույցում:

NaOH-ի սիլիկատային միացությունների առաջացումը հուշում է, որ նրա ավելացումը հանգեցնում է ոչ միայն ՅՍ-ում առկա ակտիվ սիլանոլների հետ փոխազդեցությանը ըստ բերված պարզեցված ուրվագրի՝



այլև տեղի է ունենում սիլօքսանային ոչ ամուր Si-O(Si) կապերի մասնատում առաջացնելով նատրիումի օրթո-, դի-, տրի- և էլիմի քանի լուծելի սիլիկատային միացություններ [Դ]: Ուրվագրորեն՝



Դրանց հետ միասին ձերբազատված առաջնային ամուր Si-O(Si) կապերով ոչ երկար մետասիլիկատային շղթաների հետ,

չմասնատելով այդ կապերը, առաջացնում է նաև նատրիումի մետասիլիկատային միավորներ՝ $(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_n$:

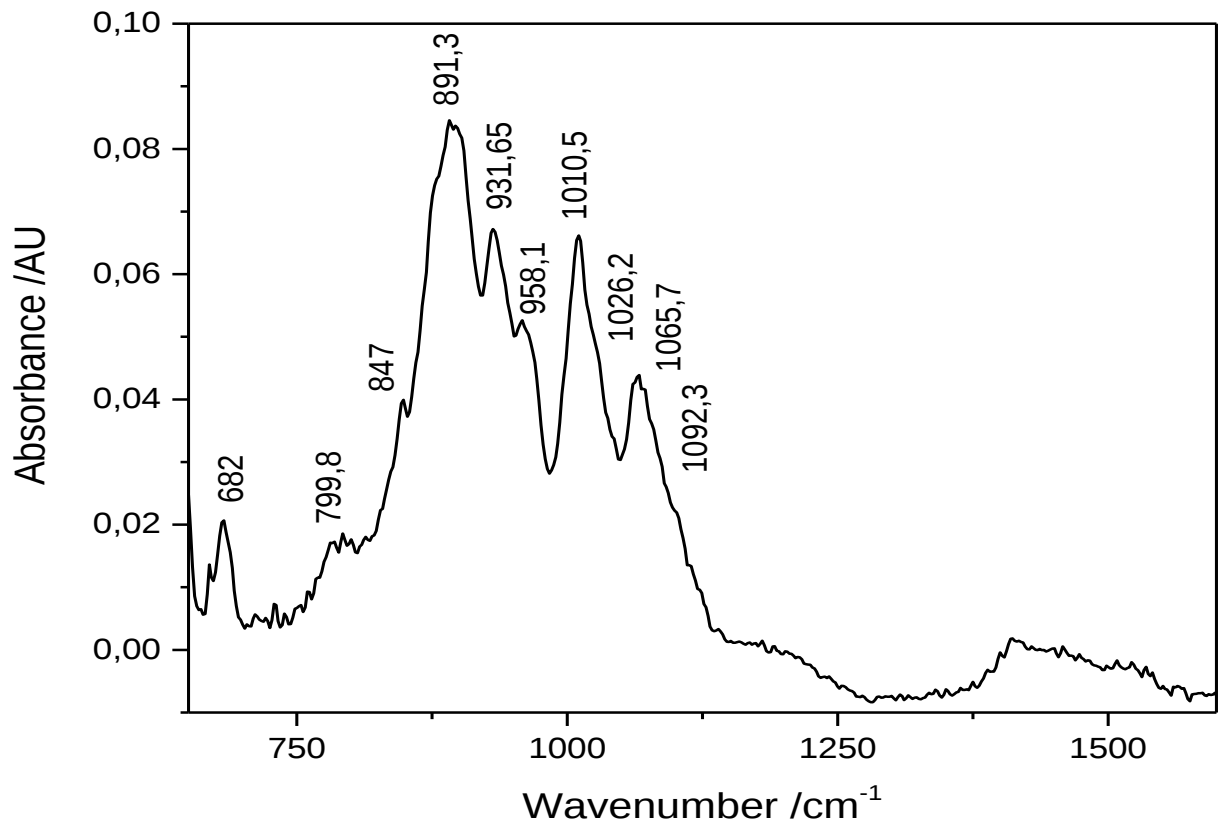
Կրակաթի հետագա ավելացումը հանգեցնում է իոնափոխանակային ռեակցիայի, լուծելի Na-ի սիլիկատները փոխարինելով Ca-ի անլուծելի հիդրո- և հիդրօքսսիլիկատային միացությունների: Ջերմամշակման վերջնական փուլում կալցիումով շրջապատված մետասիլիկատային անիոնները առաջացնում են բնորոշ ջերմանջատումով վոլաստոնիտ, օրթոսիլիկատային անիոնները՝ լարնիտ: Կալցիումի կատիոնների անմիջական ազդեցությունից դուրս մնացած և այս կամ այն չափով կոնդենսացված սիլիկատային միավորներն էլ համակարգում մնացած Na^+ և Ca^{2+} կատիոնների մասնակցությամբ առաջացնում են կրիստոբալիտ:

Մինչև 1000°C ջերմաստիճանը շիկացրած փորձանմուշների դիֆրակտոգրամների համեմատություներից հետևում է ևս մի հետաքրքիր իրողություն: Այն նմուշում, որտեղ լարնիտի առկայությամբ պայմանավորված ռեֆլեքսներն առավել ինտենսիվ են, այդ նույն նմուշում ինտենսիվ են նաև կրիստոբալիտին բնորոշող ռեֆլեքսները և համեմատաբար պակաս ինտենսիվ են վոլաստոնիտին բնորոշող ռեֆլեքսները: Սա ամենայն հավանականությամբ խոսում է ՀՍ-ում առկա պլուտոնային մետասիլիկատային և օրթոսիլիկատային խմբերի հարաբերակցության մասին: Եթե ՀՍ-ում գերազանցում են առաջնային օրթոսիլիկատային խմբերը, ապա սիլիկահողի և NaOH -ի փոխազդեցության ժամանակ լուծույթում գերազանցում են նատրիումի օրթոսիլիկատային միացությունը և առաջնային օրթոսիլիկատային խմբերով կոնդենսացված սիլիկատային միավորները, որոնք էլ այնուհետև $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ի հետ փոխազդելիս և պինդ զանգվածը շիկացնելիս առաջացնում են զգալի քանակությամբ համապատասխանաբար լարնիտ և կրիստոբալիտ: Եթե շոշափելի են մետասիլիկատային շղթաներով պայմանավորված նատրիումի միացությունները, ապա առավել նկատելի է դառնում վոլաստոնիտի քանակությունը և պակաս նկատելի լարնիտի և կրիստոբալիտի քանակությունները:

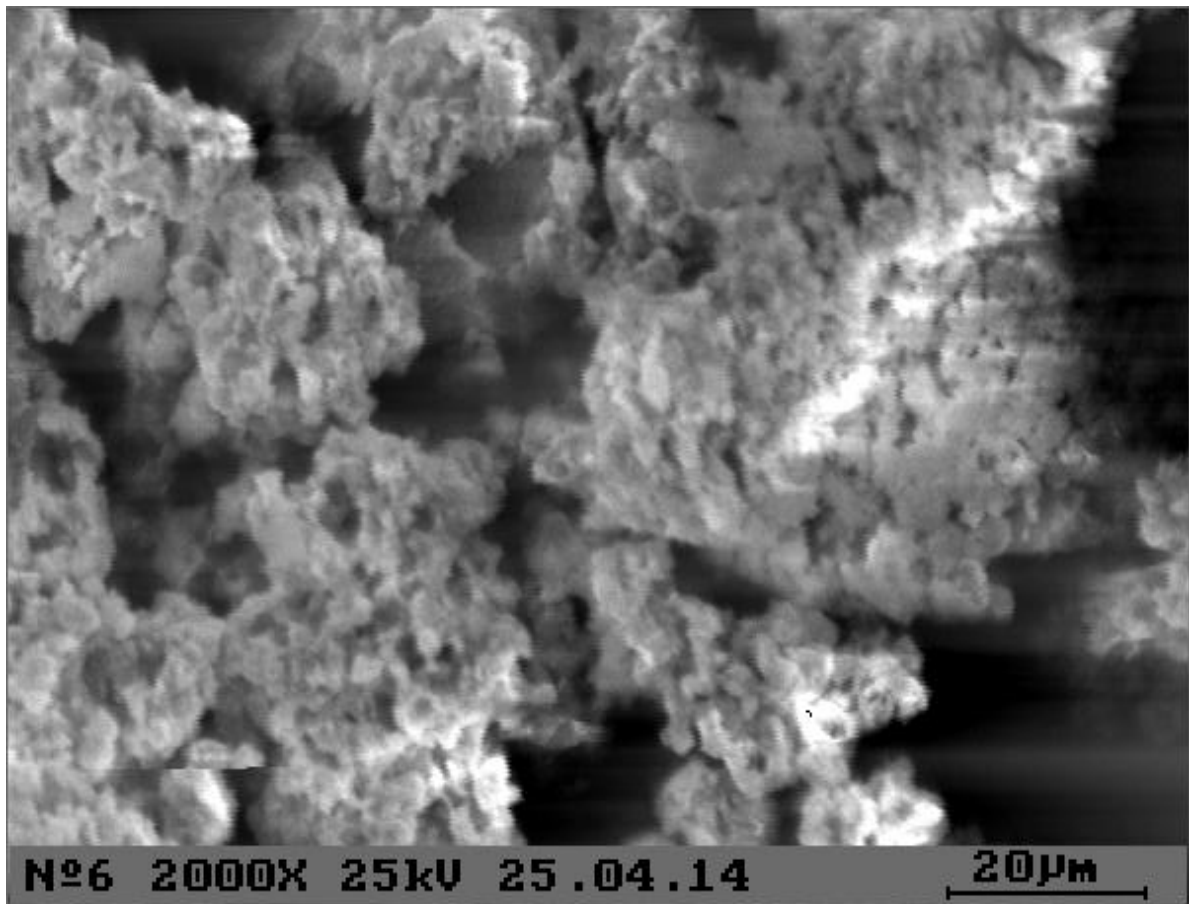
Այս իրողությունն իր հերթին հուշում է, որ մեղմ պայմաններում՝ լինի դա ՇՍ, թե ՀՍ, նրանց հետ NaOH-ի փոխազդեցության ժամանակ մասնատվում են Si-O(Si) ոչ ամուր կապերով սիլօքսանային կամրջակները, թողնելով անձեռնմխելի պլուտոնային մետասիլիկատային շղթաների սիլօքսանային ամուր Si-O(Si) կապերին:

Այս պարագրաֆը նույնպես ամփոփեմ ներկայացնելով C:S = 1:1.4 մոլային հարաբերությունից ստացված և շիկացրած պինդ գանգվածի ԻԿ կլանման սպեկտրը 1600-650 սմ⁻¹ տիրույթում (նկ. 4.7) և առաջացած բյուրեղների միկրոկառուցվածքը (նկ. 4.8):

Իչպես երևում է ԻԿ կլանման սպեկտրից, առկա են վոլաստոնիտի 6 թույլ ատրելի Si-O-Si և O-Si-O վալենտական տատանումները 898.8; 935.5; 958.1; 1012.2; 1026.2 և 1067.3 սմ⁻¹ պիքային թվերով, ինչպես նաև 3 թույլ ատրելի դեֆորմացիոն տատանումներից մեկը 682.5 սմ⁻¹ պիքային թվով (մյուս երկուսի տատանումների պիքային թվերն են 650 և 612 սմ⁻¹, որոնք գտնվում են ուսումնասիրված տիրույթից դուրս) [13]: Սպեկտրում ուսի տեսքով առկա 1092.3 սմ⁻¹ և միջին ինտենսիվությամբ 799.8 սմ⁻¹ պիքային թվերով պայմանավորված տատանումները պատկանում են պինդ գանգվածի ջերմամշակման ժամանակ վոլաստոնիտի առաջացման պրոցեսից դուրս մնացած ամորֆ սիլիկատի համապատասխանաբար Si-O-Si ասիմետրիկ և սիմետրիկ վալենտական տատանումներին [13, 150, 151, 153]:



Նկ. 4.7. Մեղմ հիդրոթերմալ պայմաններում $C:S = 1:1.4$ մոլային հարաբերությամբ սուսպենզիայից ստացված և մինչև $1000^{\circ}C$ ջերմաստիճանը շիկացրած պինդ զանգվածի՝ β -վոլաստոնիտի IR կլանման սպեկտրը:



Նկ. 4.8. Մեղմ հիդրոթերմալ պայմաններում $C:S = 1:1.4$ մոլային հարաբերությամբ սուսպենզիայից ստացված և մինչև $1000^{\circ}C$ ջերմաստիճանը շիկացրած պինդ զանգվածի՝ β -վոլաստոնիտի ասեղնաձև բյուրեղների միկրոկառուցվածքը:

$C:S = 1:1.4$ մոլային հարաբերությունից ստացված β -վոլաստոնիտի ասեղնաձև բյուրեղների միկրոկառուցվածքի նկարում հստակ երևում են տարբեր չափսի ասեղնաձև բյուրեղները հավանաբար մասամբ շղարշված ամորֆ սիլիկատի:

§ 4.3. Ամփոփում

Ամփոփելով $Ca(OH)_2-SiO_2$ (հատիկային)- H_2O և $NaOH-Ca(OH)_2-SiO_2$ (հատիկային)- H_2O համակարգերի ու սուլմնասիրության արդյունքները կարելի է վստահորեն ասել, որ սերպենտիններից կորզված ՋՍ-երը, որոնց չափաբաժինը, կախված սերպենտինների ծագումնաբանությունից, լինում է ապարի ընդհանուր զանգվածի մինչև 20 %-ը, առանց հաճելանյութերի ներգործության չեն կարող ելանյութ հանդիսանալ շահավետ պայմաններում ստանալու

նանոդիսպերս ասեղնաձև բյուրեղներով β -վոլաստոնիտ՝ համեմված լարնիտի բյուրեղներով:

Իրավիճակն էապես փոխվում է, երբ $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{--SiO}_2(\text{հատիկային})\text{--H}_2\text{O}$ համակարգ է ներմուծվում NaOH -ի որոշակի քանակությու: Վերջինիս ներգործության արդյունքում ՀՍ-ը լուծվում է, առաջացնելով տարբեր նատրիումի համեմատաբար պարզ սիլիկատային միացություներ, որոնք էլ այնուհետև ոչ մեծ դժվարությամբ փոխազդում են կալցիումի հիդրօքսիդի հետ: Ընդ որում, այս պարագայուև առաջանում են այնքան β -վոլաստոնիտի նանոբյուրեղներ, որքան առկա են սերպենտինների ջերմաթթվային մշակման ժամանակ լուծույթ անցած բնականաբար համեմատաբար կարճ մետասիլիկատային միավորներ: Մյուս կողմից, ինչպես նկատվեց ՇՍ-ժամանակ, այստեղ ևս NaOH -ի մասնակցություև մոտ 20°C -ով իջեցնում է β -վոլաստոնիտի առաջացման ջերմաստիճանային մաքսիմումների արժեքները, իսկ չփոխազդած ՀՍ-ը ջերմամշակման ժամանակ վերածվում է ցածր ջերմաստիճանային կրիստոբալիտի:

ԵԶՐԱԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

1. Հաստատվել է, որ Ca(OH)_2 -ի և սերպենտիններից ստացված ամորֆ «շերտային» սիլիկահողի ջրային սուսպենզիայի եռման և մթնոլորտային ճնշման պայմաններում, երկու ժամ տևողությամբ խառնումը առաջացնում է կալցիումի այնպիսի հիդրո- և հիդրօքսսիլիկատային միացություններ, որոնք անմիջապես փոխակերպվում են β -վոլաստոնիտի, երբ նրանց ջերմաստիճանը բարձրացվում է մինչև $800-810^\circ\text{C}$:

2. Հաստատվել է, որ ջրային սուսպենզիայում Ca(OH)_2 -ի և ամորֆ «շերտային» սիլիկահողի այդպիսի փոխազդեցության և β -վոլաստոնիտի տարբեր ելքի պատճառ են հանդիսանում սիլիկահողում առկա առաջնային մետասիլիկատային շղթաները, որոնք ժառանգվել են սերպենտինների սիլիկատային շերտերից:

3. Հաստատվել է, որ Ca(OH)_2 -ի և սերպենտիններից սինթեզված ամորֆ «հատիկային» սիլիկահողի ջրային սուսպենզիայի եռման և մթնոլորտային ճնշման պայմաններում, երկու ժամ տևողությամբ խառնումը նույնպես առաջացնում է կալցիումի հիդրո- և հիդրօքսսիլիկատային միացություններ, որոնք սակայն մինչև 800°C ջերմաստիճանը չիկացնելիս քայքայվում են՝ առաջացնելով CaO և սիլիկահող:

4. Հաստատվել է, որ Ca(OH)_2 -ի և սերպենտիններից սինթեզված ամորֆ «հատիկային» սիլիկահողի ջրային սուսպենզիայի եռման և մթնոլորտային ճնշման պայմաններում, երկու ժամ տևողությամբ խառնումից առաջացած կալցիումի հիդրո- և հիդրօքսսիլիկատային միացությունները $800-810^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանում փոխակերպվում են β -վոլաստոնիտի, եթե նախապես համակարգ է ներմուծվում փոքր քանակությամբ ալկալի:

5. Հաստատվել է, որ սերպենտիններից ստացված երկու ոչ ավանդական ամորֆ սիլիկահողերի կառուցվածքային առանձնահատկությունները էապես ազդում են $\text{Ca(OH)}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ համակարգում ընթացող պրոցեսների մեխանիզմի վրա և ստեղծում են բոլոր նախադրյալները ոչ ավտոկլավային, էկոլոգիապես

անվտանգ ու տնտեսապես շահավետ եղանակով β -վրկաստռնի տի
ստացման համար:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. С.-Петербург, Лань, 2014, 742 с.
2. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. М., Мир, т. 1, 2004, 679 с.
3. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М., Госгеолтехиздат, 1956, 558 с.
4. Кузнецов С.С. Геология. М., Учпедгиз, 1956, 264 с.
5. Серпухова В.И. Курс общей геологии. М., Госгеолтехиздат, 1960, 635 с.
6. Химическая энциклопедия. М., Советская энциклопедия, 1990, т. 2, с. 508-518.
7. Химическая энциклопедия. М., Большая российская энциклопедия, 1995, т. 4, с. 341-345.
8. Стишов С.М., Попова С.В. Новая плотная модификация окиси кремния. //Геохимия, 1961, № 10, с. 837-839.
9. Lyon R.J.P. Infra-Red Confirmation of Six-fold Coordination of Silicon in Stishovite. //Nature, 1962, v. 196, № 4851, pp. 266-267.
10. Chao E.C.T., Fahey J.J., Littler J. Stishovite, SiO_2 , a very high pressure new mineral from meteor crater, Arizona. //J. Geophys. Research, 1962, v. 67, № 1, pp. 419-421.
11. Лисичкина Г.В. Химия привитых поверхностных соединений. М., Физматлит, т. 1,2, 2003, 1127 с.
12. Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. М., Высшая школа, 1988, 400 с.
13. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л., Наука, 1968, 346 с.
14. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь. Новосибирск, Наука, 1976, 413 с.
15. Пащенко А.А., Мясников А.А., Мясникова Е.А. и др. Физическая химия силикатов. М., Высшая школа, 1986, 368 с.
16. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., Наука, 1974, 351с.
17. Лазарев А.Н., Игнатьев И.С., Тенишева Т.Ф. Колебания простых молекул со связями Si–O. Л., Наука, 1980, 158 с.

18. Горная энциклопедия. М., Советская энциклопедия, 1989, т. 4, с. 530-532.
19. Неорганическая химия. М., Советская энциклопедия, 1975, с. 172.
20. Морозкина Е.В., Борисов Б.М., Джапарова А.М. Экспериментальная оценка свойств природных сорбентов и фильтрационных материалов. //Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». т. 25 (64), 2012. № 1. с. 300-304.
21. Селяев В.П., Неверов В.А., Маштаев О.Г., Колотушкин А.В. Свойства микрокремнезема из природного диатомита и его применение в производстве вакуумных теплоизоляционных панелей. //Magazine of Civil Engineering, 2013, № 12, pp. 15-25.
22. Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев, Наукова думка, 1973, 202 с.
23. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М., ИКЦ Академкнига, 2004, 208 с.
24. Айлер Р. Химия кремнезема. М., Мир, 1982, т. 1, 416 с.
25. Колман Р.Г. Офиолиты. М., Мир, 1979, 265 с.
26. Велинский В.В. Метаморфогенная природа альпинотипных гипербазитов. //Геология и геофизика, 1986, № 2, с. 72-78.
27. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. М., Мир, 1966, т. 4, 482 с.
28. Рикардсон Х.М. Фазовые превращения при нагревании каолиновых глин. М., Мир, 1965, 164 с.
29. Абовян С.Б. Геология и полезные ископаемые северо-восточного побережья озера Севан. Ер., Изд. АН Арм. ССР, 1961, 260 с.
30. Абовян С.Б. Ультраосновные и основные породы офиолитовой формации. //В кн. Геология Армянской ССР. Ер., 1966, т. 3, с. 323-389.
31. Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Оганесян З.Г. Новый перспективный метод обработки серпентинитов. //ЖПХ, 2007, т. 80, № 6, с. 1045-1047.
32. Зулумян Н.О., Папахчян Л.Р., Терзян А.М., Бегларян А.А., Исаакян А.Р. Структурные особенности силикатных сеток серпентинов. //ТОХТ, 2013, т. 47, № 2, с. 235-240.

33. Зулумян Н.О., Папахчян Л.Р., Исаакян А.Р., Бегларян А.А., Терзян А.М. Исследование механического воздействия на кристаллические решетки серпентинов. //Геохимия, 2011, № 9, с. 993–997.

34. Zulumyan N., Mirgorodski A., Isahakyan A., Beglaryan H. The mechanism of decomposition of serpentines from peridotites on heating. //J Therm Anal Calorim, 2014, v. 115, № 2, pp. 1003-1012.

35. Velinskii V.V., Gusev G.M. Production of Extra Pure Silica from Serpentinites. //Journal of Mining Science. 2002, v. 38, № 4, pp. 402-404.

36. Gladikova L.A , Teterin V.V., Freidlina R.G. Production of magnesium oxide from solutions formed by acid processing of serpentinite. //Russ J Appl Chem, 2008, v. 81, № 5, pp. 889-891.

37. Fedoročková A., Hreus M., Raschman P., Sučík G. Dissolution of magnesium from calcined serpentinite in hydrochloric acid. //Miner Eng. 2012, v. 32, pp. 1-4.

38. Հովհաննիսյան Ա., Իսահակյան Ա., Յովսեփյան Թ., Ղազանչյան Ա., Թերզյան Ա. Սերպենտինիտների կոմպլեքսային մշակման եղանակ: //ՀՀ Արտոնագիր, № 2067 A2, 2008:

39. Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Овсепян Т.А., Казанчян А.М., Терзян А.М. Способ комплексной обработки серпентинитов. //Патент РФ, № 2407704 С2, 2010.

40. Հովհաննիսյան Ա., Թորոսյան Ա., Իսահակյան Ա., Յովհաննիսյան Չ. Կորոզիայի իջեցնող նյութերի նախնական պրոցեսային նյութի ստացման եղանակ: //ՀՀ Արտոնագիր, 1705 A2, 2006:

41. Zulumyan N.O., Isahakyan A.R., Torosyan A.R., Hovhannisyan Z.H. The Influence of Mechanical Activation on the Process of Thermal Reduction of Silica by Magnesium Powder. //TMS 2006 135th Annual Meeting & Exhibition, 12-16 March 2006– San Antonio, Texas, USA, pp. 351-355.

42. Հովհաննիսյան Ա., Իսահակյան Ա., Թորոսյան Ա., Յովհաննիսյան Չ., Գրիգորյան Գ. Բազմաբյուրեղային սիլիցիումի ստացման եղանակ: //ՀՀ Արտոնագիր, 1967 A2, 2007:

43. Chuayjuljit S., Ketthongmongkol S. Properties and morphology of injection- and compression-molded thermoplastic polyurethane/polypropylene-graft-maleic

56. Viti C. Serpentine minerals discrimination by thermal analysis. //Am Mineral. 2010, v. 95, № 4, pp. 631-638.
57. Классификация и номенклатура магматических горных пород. М., Недра, 1981, 160 с.
58. Зулумян Н.О. К вопросу о неадекватных по прочности связей в Si-O-Si мостиках. //Информационные технологии и управление, Ер., 2006, т. 2, №2, с. 96-104.
59. Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Пирумян П.А., Бегларян А.А. Структурные особенности аморфных диоксидов кремния. //Ж. физ. химии, 2010, т. 84, № 4, с. 791-793.
60. Исаакян А.Р., Бегларян А.А., Пирумян П.А., Папахчян Л.Р., Зулумян Н.О. ИК-спектроскопическое исследование аморфных диоксидов кремния. //Ж. физ. химии, 2011, т. 85, № 1, с. 78-81.
61. Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л., Недра, 1974, 399 с.
62. Зулумян Н.О., Папахчян Л.Р., Исаакян А.Р., Бегларян А.А., Алоян С.Г. Исследование механического воздействия на силикатную сетку талька. //Ж. физ. химии, 2012, т. 86, № 6, с. 1118–1124.
63. Зулумян Н.О., Папахчян Л.Р., Исаакян А.Р., Бегларян А.А., Алоян С.Г. Влияние механического воздействия на силикатную сетку каолинита. //Ж. физ. химии, 2012, т. 86, № 12, с. 2020–2024.
64. Исаакян А.Р., Зулумян Н.О., Папахчян Л.Р., Бегларян А.А., Алоян С.Г. Влияние механического воздействия на силикатную сетку пиррофиллита. //Ж. физ. химии, 2013, т. 87, № 12, с. 2133–2138.
65. <http://geokom.com/ru/analytics/article4.php>
66. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Холькин А.И. Синтетические силикаты кальция. 2011, Москва: ИРИСБУК, 232 с.
67. Ohsato H., Sugimura T. Morphology of Synthetic Beta-Wollastonite and Para-Wollastonite. //J. Cryst. Growth., 1986, v. 74, № 3, pp. 656-658.
68. Hou X., Ding H., Liang Y., Zheng Y.X., Yang Z.D. and Luo H.N. Mechanism of surface hydrophobicity modification of wollastonite powder. //Materials Research Innovations. 2013, v. 17.
69. <http://www.mindat.org/min-4323.html>
70. Kristmannsdottir H. Wollastonite from hydrothermally altered basaltic rocks in Iceland. //Mineralogical Magazine, 1981, v. 44, pp. 95-99.

71. Zhu H., Newton R.C., Klepeš O.J. Enthalpy of formation of wollastonite (CaSiO_3) and anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) by experimental phase equilibrium measurements and high-temperature solution calorimetry. //American Mineralogist, 1994, v. 79, pp. 134-144.
72. Teir S., Eloneva S., Zevenhoven R. Production of precipitated calcium carbonate from calcium silicates and carbon dioxide. //Energy Conversion and Management, 2005, v. 46, pp. 2954–2979.
73. Seryotkin Y.V., Sokol E.V., Kokh S.N. Natural pseudowollastonite: Crystal structure, associated minerals, and geological context //Lithos, 2012, v. 134, pp. 75-90.
74. Marincea S., Bilal E. Superposed parageneses in the spurrite-, tilleyite and gehlenite-bearing skarns from Cornet hill, Apuseni mountains, Romania. //The Canadian Mineralogist, 2001, v. 39, pp. 1435-1453.
75. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol68/mono68-10.pdf>
76. Raudsepp M., Pani E., Dipple G. M. Measuring mineral abundance in skarn. I. The Rietveld method using X-ray powder-diffraction data. //The Canadian Mineralogist, 1999, v. 37, pp. 1-15.
77. Nizami M.S. Characterization of a mineral synthesized by availing silica from plant source. //J. Mater. Sci. Technol. 2003, v. 19, № 6, pp. 599–603.
78. Мананков А.В., Рахманова И.А. Концептуальная фаза жизненного цикла инновационного материала синтетического волластонита. //Вестник Томского государственного университета, 2013, № 368, с. 108–114.
79. Majid M.Sh., Elham Abd Al-M., Mohammed M.O. Characteristic of Wollastonite Synthesized from Local Raw Materials. //International Journal of Engineering and Technology, 2014, v. 4, № 7, pp. 426–429.
80. Taşçı E. The Use of Synthetic Wollastonite in Wall Tile Glazes //Australian Ceramic Society, 2014, v. 50, № 2, pp. 301-307.
81. <http://www.sandb.com/wp-content/uploads/Physical-Properties-Overview.pdf>
82. Zhu L, Sohn H. //Growth of 2M-wollastonite polycrystals by a partial melting and recrystallization process for the preparation of high-aspect-ratio particles. //J Ceram Sci Technol. 2012, v. 3, pp. 169-80.
83. Angel R.J. Structural variation in wollastonite and bustamite. //Mineralogical Magazine, 1985, v. 49, pp. 37–48.
84. <https://en.wikipedia.org/wiki/Wollastonite#/media/File:Wollastonite-cell.png>.

85. Huang W.L., Wyllie P.J. Melting and subsolidus phase relationships for CaSiO_3 to 35 kilobars pressure. //American Mineralogist, 1975, v. 60, pp. 213-217.
86. Yoon S.D., Lee J.U., Lee J.H., Yun Y.H., Yoon W.J. Characterization of wollastonite glass-ceramics made from waste glass and coal fly ash. //J. Mater. Sci. Technol., 2013, v. 29, № 2, pp. 149-153.
87. Obeid M.M. Crystallization of Synthetic Wollastonite Prepared from Local Raw Materials. //International Journal of Materials and Chemistry, 2014, v. 4, № 4, pp. 79-87. doi: 10.5923/j.ijmc.20140404.01.
88. Wu H, Yang J, Ma HW, Wang MW. Preparation of acicular wollastonite using hydrothermal and calcining methods. //Integrated Ferroelectrics. 2013, v. 146, № 1, pp. 144-153.
89. Lin K, Chang J, Lu J. Synthesis of wollastonite nanowires via hydrothermal microemulsion methods. //Mater Lett. 2006, v. 60, № 24, pp. 3007-3010.
90. Lin K, Chang J, Chen G, Ruan M, Ning C. A simple method to synthesize single-crystalline β -wollastonite nanowires. //J Cryst Growth. 2007, v. 300, № 2, pp. 267-271.
91. Lin K., Chang. J., Liu X., Ning. C. Synthesis and Characterization of Nanocomposite Powders Composed of Hydroxyapatite Nanoparticles and Wollastonite Nanowires //International Journal of Applied Ceramic Technology, 2010, v. 7, № 2, pp. 178–183.
92. Khol'kin A.I., Gladun V.D., Akat'eva L.V. Physicochemical Analysis as the Methodological Basis of Mineral Processing and Inorganic Synthesis // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2012, v. 46, № 5, pp. 515–527.
93. Švab I., Musil V., Pustak A, Šmit I. Wollastonite-reinforced polypropylene composites modified with novel metallocene EPR copolymers. I. Phase Structure and Morphology. //Polymer composites, 2009, pp. 1091–1097.
94. Himani J., Purnima J. Development of glass fiber, wollastonite reinforced polypropylene hybrid composite: Mechanical properties and morphology. //Materials Science and Engineering: A, 2010, v. 527, № 7, pp. 1946–1951.
95. Ding Q., Zhang Z., Wang Ch., Jiang J. Li G., Kancheng M. Non-isothermal crystallization kinetics and morphology of wollastonite-filled β -isotactic polypropylene composites. //J Therm Anal Calorim, 2014, v. 115, № 1, pp. 675–688.
96. <http://www.earthmagazine.org/article/mineral-resource-month-wollastonite>

97. Ewais Emad M. M., Ahmed Yasser M. Z., El-Amir Ahmed A. M., Hamdy El-Didamony Cement kiln dust/rice husk ash as a low temperature route for wollastonite processing // *építőanyag Journal of Silicate Based and Composite Materials*, 2014, v. 66, № 3, pp. 69–80.
98. Lu J., Lu Zh., Peng Ch., Li X., Jiang H. Influence of particle size on sinterability, crystallisation kinetics and flexural strength of wollastonite glass-ceramics from waste glass and fly ash // *Materials Chemistry and Physics*, 2014, v. 148, № 1–2, pp. 449–456.
99. Greish Y.E., Brown P.W. Characterization of wollastonite-reinforced HAp-Ca polycarboxylate composites // *J Biomed Mater Res*, 2001 v. 55, № 4, pp. 618-628.
100. Pe´rez J.M., Teixeira S.R. Rinco´n J.M., Romero M. Understanding the Crystallization Mechanism of a Wollastonite Base Glass Using Isoconversional, IKP Methods and Master Plots // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, v. 95, pp. 3441-3447.
101. Kokubo T. Bioactive glass ceramics: properties and applications // *Biomaterials*, 1991, v. 12, № 2, pp. 155-163.
102. Morsy R., Abuelkhair R., Elnimr T. Synthesis of Microcrystalline Wollastonite Bioceramics and Evolution of Bioactivity // *Silicon*, 2014.
103. Harabi A, Chehlatt S. Preparation process of a highly resistant wollastonite bioceramics using local raw materials. // *J Therm Anal Calorim*, 2013, v. 111, № 1, pp. 203-211. .
104. Liu X , Ding Ch., Chu P.K. Mechanism of apatite formation on wollastonite coatings in simulated body fluids // *Biomaterials*, 2004, v. 25, pp. 1755–1761.
105. Li B, Liu X, Cao C, Dong Y, Ding C. Biological and antibacterial properties of plasma sprayed wollastonite/silver coatings // *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.*, 2009, v. 91, № 2, pp. 596-603.
106. Lakshmi R, Sasikumar S. Influence of needle-like morphology on the bioactivity of nanocrystalline wollastonite – an in vitro study // *Int J Nanomedicine*, 2015, v. 10, № 1, pp. 129–136.
107. Chang Ch.-H., Lin Ch.-Y., Liu F.-H.,³ Chen M. H.-Ch.,¹ Lin Ch.-P.,⁴ Ho H.-N., and Liao Y.-Sh. 3D Printing Bioceramic Porous Scaffolds with Good Mechanical Property and Cell Affinity // *PLoS One*. 2015.
108. Cambelová M., Juck A. Fibrogenic effect of wollastonite compared with asbestos dust and dusts containing quartz // *Occup Environ Med.*, 1994, v. 51, № 5, pp. 343–346.

109. Maxim L.D, McConnell E.E. A review of the toxicology and epidemiology of wollastonite. //Inhalation toxicology, 2005, v. 17, № 9, pp. 451-466.
110. <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2011-159/pdfs/2011-159.pdf>
111. Taskiran M. U., Demirkol N., Capoglu A. A new porcelainised stoneware material based on anorthite //Journal of the European Ceramic Society, 2005, v. 25, № 4, pp. 293–300.
112. Обзор рынка волластонита в СНГ. Москва, 2008, http://megaresearch.ru/files/demo_file/1725.pdf
113. Ciullo P.A., Robinson S. Wollastonite, A Versatile Functional Filler. 2002, PCI. Co. Inc., Norwalk, CT.
114. Phuttawong R., Chantaramee N., Pookmanee P., Puntharod R. Synthesis and Characterization of Calcium Silicate from Rice Husk Ash and Shell of Snail Pomacea Canaliculata by Solid State Reaction //Advanced Materials Research, 2015, v. 1103, pp. 1-7.
115. Rashita Abd Rashid, Roslinda Shamsudin, Muhammad Azmi Abdul Hamid, Azman Jalar. Low temperature production of wollastonite from limestone and silica sand through solid-state reaction //Journal of Asian Ceramic Societies, 2014, v. 2, № 1, pp. 77–81.
116. Исламова Г.Г., Лыгина Т.З. Твердофазный синтез метасиликата кальция из природных кальций- и кремнийсодержащих компонентов //Вестник Казанского технологического университета, 2012, т. 15, с. 37–40.
117. Vichaphund S, Kitiwan M, Atong D, Thavorniti P. Microwave synthesis of wollastonite powder from eggshells. //J Eur Ceram Soc, 2011, v. 31, № 14, pp. 2435-2440..
118. Vakalova T.V., Karionova N.P., Pogrebenkov V.M., Vereshchagin V.I., Gorbatenko V.V. Features of solid phase synthesis of wollastonite from natural and technogenic raw material. //Refract Ind Ceram, 2010, v. 51, № 4, pp. 295-230.
119. Kotsis I, Balogh A. Synthesis of wollastonite. //Ceram Int. 1989, v. 15, № 2, pp. 79-85.
120. Kaifi F.M.Z., Aurangzeb M., Ahmed B., Khan M. Manufacture of synthetic wollastonite. //J Chem Soc Pak, 2004, v. 26, № 1, pp. 1-4.
121. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Андреева Н.Н., Холькин А.И. Получение и применение синтетического волластонита из природного и техногенного сырья //Химическая технология. 2004. № 9. с. 4–11.

122. Chakradhar R.P. S., Nagabhushana B.M., Chandrappa G.T., Ramesh K.P., Rao J.L. Solution combustion derived nanocrystalline macroporous wollastonite ceramics //Materials Chemistry and Physics, 2006, v. 95, № 1, pp. 169–175.
123. Мананков А.В., Локтюшин А.А., Кутянин Л.И. и др. Синтетический волластонит и способ его получения. //Патент РФ 2181105, 2002.
124. Jiang J., Cui Ch., Liu J., Liao W. Hydrothermal synthesis of xonotlite-type calcium silicate insulation material using industrial zirconium waste residue //Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2011, v. 26, № 3, pp. 519-522.
125. Black L., Garbev K. and Stumm A. Structure, bonding and morphology of hydrothermally-synthesised xonotlite. //Advances in Applied Ceramics, 2009, v. 108, № 3, pp. 137-144.
126. Coleman N.J., Li Q., Raza A. Synthesis, structure and performance of calcium silicate ion exchangers from recycled container glass //Physicochem. Probl. Miner. Process, 2014, v. 50, № 1, pp. 5–16.
127. Ohnemuller W., Solf A. Synthetic wollastonite and a process for its manufacture //Patent US № 3967974 A, 1976.
128. Grigoryan KG, Arutunyan GA, Baginova LG, Grigoryan GO. Synthesis of calcium hydromonosilicate from diatomite under hydrothermal conditions and its transformation into wollastonite. //Theor Found Chem Eng, 2008, v. 42, № 5, pp. 583-585.
129. Wang H, Zhang Q, Yang H, Sun H. Synthesis and microwave dielectric properties of CaSiO_3 nanopowder by the sol–gel process. //Ceram Int, 2008, v. 34, № 6, pp. 1405-1408.
130. Matekonis G., Šiaučiūnas R., Vaičiukynienė D. Hydrothermal synthesis and characterization of Na^+ and $[\text{Al}^{3+}+\text{Na}^+]$ -substituted tobermorite in $\text{CaO-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ system. //Materials science (medžiagotyra), 2010, v. 16, № 3, pp. 242–248.
131. Yazdani A., Rezaie H.R, Ghassai H. Investigation of hydrothermal synthesis of wollastonite using silica and nanosilica at different pressures. //Journal of Ceramic Processing Research, 2010, v. 11, № 3, pp. 348-353.
132. Yazdani A, Rezaie HR, Ghassai H., Mahmoudian M. The effect of processing parameters on the hydrothermal synthesis of wollastonite at low pressure //Journal of Ceramic Processing Research, 2013, v. 14, № 1, pp. 12–16.

133. Baltakys M, Siauciunas R, Jauberthie R, Baltakys K. The Influence of Zn Containing Components on the Synthesis of Z-Phase. //Sci Sinter, 2013, v. 45, № 1, pp. 49-60.
134. Vichaphund S, Kitiwan M, Atong D, Thavorniti P. Microwave synthesis of wollastonite powder from eggshells. //J Eur Ceram Soc, 2011, v. 31, № 14, pp. 2435–2440.
135. Wu J., Zhu Y., Cheng G. and Huang Y. Microwave-assisted preparation of $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ and $\beta\text{-CaSiO}_3$ nanobelts. //Materials Research Bulletin, 2010, v. 45, pp. 509-512.
136. Гладун В.Д., Андреева Н.Н., Нилов А.П., Волошкин А.П., Ивашкевич А.Н., Романчук С.А., Ильин В.А. Способ получения тонкодисперсного волластонита. //Патент RU 2090501, 1997.
137. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Супонина А.П., Крысенко Г.Ф., Буланова С.Б., Колзунов В.А., Баринов Н.Н. Гидрохимический синтез силикатов кальция в системах $\text{CaCl}_2\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O--SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O--KOH}$. Состав, структура, свойства //Вестник ДВО РАН, 2009, № 2. с. 30-33.
138. Hazar ABY. Preparation and in vitro bioactivity of CaSiO_3 powders. //Ceram Int. 2007, v. 33, pp. 687–692.
139. Lee S-J, Jung C-H, Lee M-J. Synthesis and sintering behaviour of wollastonite fabricated by a polymer solution technique //Journal of Ceramic Processing Research, 2005, v. 6, № 4, pp. 298–301.
140. Бегларян А.А., Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Габриелян А.А., Терзян А.М. Исследование поведения дунитового серпентина при термоллизе //Хим. ж. Армении, т. 68, № 2, 2015, с. 214-225.
141. Габриелян А.А., Бегларян А.А., Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Терзян А.М. Механизм термического разрушения силикатного слоя дунитового серпентина //Современная химическая физика XXVII Симпозиум, Туапсе, 20 сентября-1 октября, 2015, с. 181.
142. Компьютерной базы данных. JCPDS-ICDD, 2004.
143. Паулик Ф., Паулик Й., Будапешт Л.Э. Дериватограф, теоретические основы. Венгерский оптический завод, Будапешт, 1974, 150 с.

144. Берг Л.Г. Введение в термографию. М., Наука, 1969, 395 с.
145. Paulik F., Paulik J. Thermoanalytical investigations using the derivatograph. //Interceram, 1980, pp. 28-29.
146. Кожухов М.Н., Холмская А.Г., Егунов В.П. Теория, методика и аппаратура термического анализа, Куйбышев, Кн. Изд., 1981, 20 с.
147. Уэндландт У. Термические методы анализа. М., Мир, 1978, 526 с.
148. Cumulative Alphot etcot and Grouped numeuoal index of X-ray Diffraction data Including the fifth sit of cards (1953) ASTM, Philadelphia, 1963, p. 367.
149. Плюснина И.И. ИК спектры минералов. М., МГУ, 1977, 347 с.
150. Moenke H. Mineralspektren. Berlin. Akad. Verlang, 1962, Bd.I; 1964, Bd II.
151. Chukanov N. IR Spectra of Minerals and Reference Samples Data. Infrared spectra of mineral species. Springer Geochemistry //Mineralogy: Springer Netherlands, 2014, pp. 21-1701.
152. Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М., Изд. АН СССР, 1961, 414 с.
153. Zulumyan N.H., Mirgorodski A.P., Isahakyan A.R., Beglaryan H.A., Gabrielyan A.A., Terzyan A.M. A low-temperature method of the β -wollastonite synthesis //J Therm Anal Calorim, 2015, v. 122, № 1, pp. 97-104.
154. Зулумян Н.О., Бегларян А.А., Исаакян А.Р., Габриелян А.А., Терзян А.М. Получение β -волластонита на основе кремнезема, сформированного из силикатных слоев серпентина //ЖПХ, 2015, т. 88, № 6, с. 841-847.
155. Չուլումյան Ն., Բեգլարյան Ա.Ր., Իսահակյան Ա.Ր., Գաբրիելյան Ա.Ա., Թերջյան Ա.Մ. β -վոլաստոնիտի ստացման եղանակ: //ՀՀ Արտոնագիր, 2971 А, 2015.
156. Zelić J, Rušić D, Krstulović R. Kinetic Analysis of Thermal Decomposition of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Formed During Hydration of Commercial Portland Cement by DSC. //J Therm Anal Calorim, 2002, v. 67, № 3, pp. 613-622.
157. Габриелян А.А., Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Бегларян А.А., Терзян А.М. Получение β -волластонита из осадочного кремнезема, выделенного из серпентинитов //III Международная конференция по химии и химической технологии, Ереван, 16–20 сентября, 2013, с. 399–400.

158. Габриелян А.А., Бегларян А.А., Терзян А.М. Гидротермальный синтез β -волластонита на основе кремнезема, полученного из серпентинов //Материалы XV Международной научно-практической конференции “Химия и химическая технология в XXI веке”, Томск, т. 1, 26-29 мая, 2014, с. 29–31.

159. Бегларян А.А., Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Габриелян А.А., Терзян А.М. Взаимодействие кремнезема, сформированного из силикатных слоев серпентина, с гидроксидом кальция //Современная химическая физика XXVII Симпозиум, Туапсе, 20 сентября-1 октября, 2015, с. 153.

160. Габриелян А.А. Исследование взаимодействия кремнезема, сформированного из силикатных слоев серпентина, с гидроксидом кальция в присутствии гидроксида натрия //IV Международная конференция по химии и химической технологии, Ереван, 14–18 сентября, 2015, с. 146-148.

161. Бегларян А.А., Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Габриелян А.А., Терзян А.М. Влияние гидроксида натрия на синтез β -волластонита, используя кремнезем, сформированный из силикатных слоев серпентина //IV Международная конференция по химии и химической технологии, Ереван, 14–18 сентября, 2015, с. 167-170.

162. Бегларян А.А., Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Габриелян А.А., Терзян А.М. // Взаимодействие кремнезёмов, полученных из силикатных слоев различных по природе происхождения серпентинов, с гидроксидом кальция //Современная химическая физика XXVII Симпозиум, Туапсе, 20 сентября-1 октября, 2015, с. 154.

163. Չոբանյան Ն., Բեգլարյան Զ., Իսահակյան Ա., Գաբրիելյան Ա., Թերզյան Ա. β -վոլլաստոնիտի ստացման եղանակ //ՀՀ Արտոնագիր, 2955 А, 2015.

164. Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Габриелян А.А., Бегларян А.А., Терзян А.М. Влияние структурных особенностей SiO_2 на гидротермальный синтез силикатов кальция //Современная химическая физика XXVI Симпозиум, Туапсе, 20 сентября-1 октября, 2014, с. 156.

165. Габриелян А.А., Бегларян А.А., Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Терзян А.М. Влияние гидроксида натрия на взаимодействие кремнезема, полученного из серпентинов, с гидроксидом кальция //Современная химическая физика XXVII Симпозиум, Туапсе, 20 сентября-1 октября, 2015, с. 180.

166. Бегларян А.А., Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Габриелян А.А., Терзян А.М. Изучение взаимодействия кремнезема, полученного из серпентинов, с гидроксидом кальция в присутствии гидроксида натрия //IV Международная конференция “Современные проблемы химической физики”, Ереван, 5-9 октября, 2015, с. 152-153.