

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.284:631.836

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЫННЫРИТОВ С ГИДРООКИСЬЮ
КАЛЬЦИЯ, МАГНИЯ И ОБОЖЖЕННЫМ ДОЛОМИТОМ
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Г. О. ГРИГОРЯН, А. Н. АЗНАУРЯН, О. В. ГРИГОРЯН и А. Б. МУРАДЯН

Институт общей и неорганической химии
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 30 I 1996

Изучено взаимодействие сыннырита с гидроокисью кальция, обожженным доломитом (гидроокисью магния и кальция) в гидротермальных условиях. Исследовано влияние температуры, продолжительности опыта, молярного соотношения исходных веществ, а также Ж:Т на степень связывания гидроокиси кальция и состав полученных продуктов.

При взаимодействии сыннырита с гидроокисью кальция образуются аморфные новообразования — CSH и C_2SH , основность которых увеличивается с повышением соотношения C/S в реакционной смеси. Гидроокись магния практически не взаимодействует с сынныритом.

Установлены оптимальные условия синтеза, обеспечивающие подвижность калия в полученном продукте, что делает его доступным для растений.

Рис.4, табл.4, библиограф. ссылок 19.

Растворимые соли калия, особенно бесхлорные, в природе весьма ограничены, поэтому растет интерес к использованию алюмосиликатов калия в качестве бесхлорных калийных удобре-

ний, имеющих щелочную реакцию и представляющих интерес для мелиорации, особенно для кислотных почв [1].

Трудность освоения калия растениями из калийсодержащих алюмосиликатов объясняется их структурой. В отличие от кальсилита $K[AlSiO_4]$ полевые шпаты $K[AlSi_3O_8]$ насыщены диоксидом кремния и образуют трудноразрушающиеся каркасные структуры.

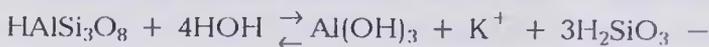
Установлено, что только 2% калия микроклина высвобождается при кипячении его в размельченном состоянии с 20% HCl при продолжительности в 1 ч. В работе [2] на основе вегетационных опытов из фракции минералов размером от 10 до 1 мк усваивается следующее количество калия (масс.%) от внесенного: ортоклаз — 4,6-5,8; микроклин — 4,7-6,4; гидромусковит — 13,3-17,9; мусковит — 16,9-29,5; нефелин — 15,5-30,9; гидрофлогопит — 28,0-48,5; флогопит — 51-57.

В работе [3] показано, что наилучшим источником калия для питания растений является биотит, близко к нему по доступности мусковит, трудно доступен ортоклаз и микроклин. Трудность освоения растениями калиевых алюмосиликатов объясняется их структурой. Калий высвобождается в первую очередь с наружных поверхностей, а с внутренних — только после разрушения связей Al—O и Si—O, составляющих защитную оболочку зерен минерала [4].

Гидролиз полевого шпата идет в два этапа:



быстро протекающая реакция, и:



очень медленная реакция.

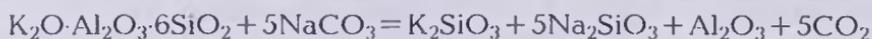
Разрыв прочных —Si—O—Si—связей достигается воздействием OH-ионов с образованием Si—OH-групп.

Другим способом разрушения связей Si—O и Al—O может быть хелатирование (образование растворимых комплексов) Al и Si фенолами, кетонами и алифатическими ароматическими

кислотами, образующимися гумификацией растительного материала или в корневых выделениях растений [4].

В мировой практике имеется опыт использования пород калиевого ряда для получения минеральных удобрений, а в ряде стран проводились технологические исследования этих пород как источник солей калия. В работе [5] предлагается получить удобрение из полевого шпата путем прокаливания при 1200°C смеси полевого шпата и соды.

Конверсия калия происходит согласно уравнению:



и достигает 99-100%. Однако при этом образуется также силикат натрия, который вреден для растений. По имеющимся сведениям, этот процесс в Северной Корее проводится при помощи поташа, что позволяет получить взамен силиката натрия силикат калия. В работе [6] аналогичным образом получены калийные удобрения спеканием перлита с поташом, однако осуществление предложенной технологии в промышленности связано с трудностями, т.к. температурный интервал спекания очень мал. Спек переходит в плав, что не позволяет создать технологический надежный процесс.

Ранее нами изучалось взаимодействие реолит-дацитовых туфов Армении с гидроокисью кальция и обожженным доломитом [7,8]. На основании этих работ был предложен новый способ разрушения структуры калиевых алюмосиликатов, и полученный продукт рекомендован как бесхлорное комплексное удобрение, содержащее кальций, калий и магний для кислых почв [5]. Исследованиями, проведенными в полевых условиях [1, 10, 11], было доказано, что полученное удобрение является новым комплексным бесхлорным калийным удобрением. Производственные испытания предложенного удобрения показали, что оно найдет эффективное применение в кислых, бедных калием и магнием дерновоподзолистых почвах Российского Нечерноземья [1].

Калийсодержащие алюмосиликатные породы распространены почти на всех континентах мира [12]. Одним из крупных месторождений является Сыннырский массив в Северном Прибайкалье, запасы которого оцениваются в 500-550 млн.т. Сыннырит — ультракалиевая порода, главным преобразующим

минералом которой является псевдолейцит (микроклин, ортоклаз).

В различных образцах сынныритов количества основных породообразующих минералов значительно отличаются. Согласно данным, приведенным в работе [9], сыннырит, в основном, содержит псевдолейцит и ортоклаз (табл.1).

Таблица 1

Минералогический состав сыннырита

Минералы	Содержание, масс.%		
	от	до	среднее
Псевдолейцит	60	90	80
Ортоклаз	10	20	15
Нефелин	следы	3	следы
Эгирин	1	8	3
Биотит	—	10	3

По данным [13], содержание кальсилита в сынныритах изменяется от 10 до 35, а калиевого полевого шпата (ортоклаз и микроклина) — от 60 до 80%

Учитывая весь положительный эффект, полученный в полевых условиях в случае применения обработанных дацитовых туфов по методике [10], в данной работе проводились исследования по взаимодействию сынныритов с гидроокисью кальция, обожженным доломитом и окисью магния в гидротермальных условиях.

Представленная партия сыннырита, из которой брались пробы для исследования, составляла 180 т, минералогический состав которой ближе к составу, приведенному в работе [13].

Таблица 2

Химический состав сыннырита, масс.%

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	nnn
53,66	22,00	4,60	1,80	16,56	0,66	0,04

Обожженный доломит Владикавказского месторождения содержит после обжига (масс.%): CaO — 58,35; MgO — 35,25, а нео-

божженный содержит $\text{CaO}_{\text{общ}} - 29,37$; $\text{MgO}_{\text{общ}} - 19,76$; $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 - 3,68$; $\text{ppn} - 46,84$.

Опыты проводились в автоклаве емкостью 0,5 л, снабженном мешалкой (240 об/мин) с электрическим обогревом в следующей последовательности. В стакан переносили предварительно измельченный в шаровой мельнице и пропущенный через сито №01 20 г сыннырита и 3,26 г обожженного доломита (при соотношении $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,3$), куда добавлялось 117 мл воды (Ж:Т=5:1), пульпа интенсивно перемешивалась. Далее смесь переносили в автоклав. Температурный режим в автоклаве регулировался напряжением в нагревателе. В расчетных соотношениях CaO/SiO_2 при работе с обожженным доломитом количество MgO переводили на эквивалентное количество окиси кальция. Пульпу, полученную после автоклавной обработки, фильтровали под вакуумом, осадок высушивали до постоянного веса при 105°C . Ход реакции контролировался содержанием свободной окиси кальция в продукте этилглицератным методом. Содержание K_2O , перешедшее в фильтрат, определялось при помощи пламенной фотометрии, а также балансовых расчетов; определялось количество CaO , MgO и общей щелочности в фильтрах и промывках. Для определения наиболее благоприятных условий синтеза изучено влияние соотношения CaO/SiO_2 , температуры, продолжительности обработки, тонины помола и Ж:Т на процесс. Рентгенограммы образцов сняты на приборе "УРС-50 ИМ" с Cu-K_α излучениями. ДТА проведен на дериватографе "Q-1500Д" фирмы МОМ, ИК-спектр снят на приборе "Specord".

Результаты опытов и их обсуждение

Условия опыта представлены в табл.3.

Таблица 3

Условия опыта

Оксиды	Соотн. оксид/ SiO_2	Температура, $^\circ\text{C}$	Ж:Т
CaO	0,1; 0,3; 1,0	95, 130	5:1
$\text{CaO} + \text{MgO}$	0,3; 0,6; 1,0; 1,5; 2,5;	95; 130; 160	7:1
MgO	0,3	130	5:1

Контрольный опыт проведен с сынныритом и водой. Стопроцентное превращение оксидов получено в опытах $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0,1$ при $t=95^\circ\text{C}$; $\text{CaO}+\text{MgO}/\text{SiO}_2=0,3$; 0,6 и 1,0 при $t=130$ и 160°C и $\text{MgO}/\text{SiO}_2=0,3$, $t=130^\circ\text{C}$. Количество K_2O в фильтрате при температурах 95 и 130°C соответственно составляло 0,141 и 0,168 г/л. При работе с окисью кальция при соотношениях 0,1:1,0; 0,3:1,0 и 0,6:1,0 и температуре 95°C содержание K_2O в фильтрате соответственно составляло 2,09; 2,96 и 3,59 г/л, а в промывных водах — 0,238; 0,670 и 0,700 г/л, а количество K_2O , перешедшее в фильтрат из породы, составляет соответственно 4,49; 8,44 и 10,35 масс.%. При температуре 130°C в фильтрате содержалось соответственно 2,43; 4,56 и 6,42 г/л. Количество K_2O , перешедшее из руды в фильтрат, составляет 4,26; 9,97 и 15,20 масс.%. Как следует из полученных данных, повышение температуры приводит к увеличению содержания K_2O в фильтрате. Повышение температуры от 95 до 130°C при соотношении $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0,1$ и 0,3 приводит к повышению концентрации K_2O в фильтрате и промывных водах, а при соотношении $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0,6$ сумма K_2O , перешедшая в раствор, практически одинакова. Для контрольного опыта количество извлеченного K_2O составляло при температурах 95 и 130°C соответственно 0,38 и 0,47 масс.%, а при работе с известью при соотношениях $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0,1$; 0,3 и 0,6 и температурах 95 и 130°C соответственно 7,16; 14,82; 26,02 и 9,50; 21,70 и 25,94 масс.%, т.е. количество K_2O , перешедшее в раствор, относительно контрольного опыта увеличивалось в 55 раз. При работе с обожженным доломитом количество K_2O , перешедшее в фильтрат и промывные воды, при сравнении с опытами с гидроокисью кальция, при данных соотношениях ниже, однако если учесть долю MgO , количество вытесненного из породы в раствор K_2O практически одинаково.

Так, при работе с окисью кальция при температуре 95°C и соотношении $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0,3/1$ количество K_2O , перешедшего в фильтрат и промводу, составляло 14,82 масс.%, а при работе с обожженным доломитом, соотношении $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0,3$ или соотношении $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2=0,6$ составляло 15,36 масс.%. В опытах при температуре 130°C соответственно оно составляло 21,7 и 16,97 масс.%, что подтверждает вышеуказанный вывод о практическом неучастии $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в реакции с сынныритом.

Гидротермальная обработка приводит к сильному разрыхлению сыннырита. Насыпной вес сыннырита до опыта равен $0,82 \text{ г/см}^3$, а полученных продуктов с повышением температуры до 160°C и соотношении $\text{CaO/SiO}_2 = 1,0$ составляет $0,22 \text{ г/см}^3$.

В опытах, где был использован сыннырит фракций $-0,1$; $+0,63$ и $-0,063 \text{ мм}$, получено 100% связывание с CaO.

Рекомендуемые оптимальные условия следующие: температура $95\text{-}130^\circ\text{C}$; Ж:Т=5:1; соотношение $\text{CaO/SiO}_2 = 0,3$. Химический состав полученных продуктов при работе с известью и обожженным доломитом приведен в табл.4.

Таблица 4

Химический состав полученного продукта (масс.%)

Компоненты	Опыты с окисью кальция	Опыты с обожженным доломитом
SiO ₂	45,80	43,60
Al ₂ O ₃	18,80	17,88
Fe ₂ O ₃	3,93	3,73
CaO	16,59	10,04
MgO	—	4,42
Fe ₂ O	0,56	0,54
K ₂ O	14,10	12,30
nnn	0,20	7,3
	CaO _{св} — отсутствует	

Дифференциально-термический анализ

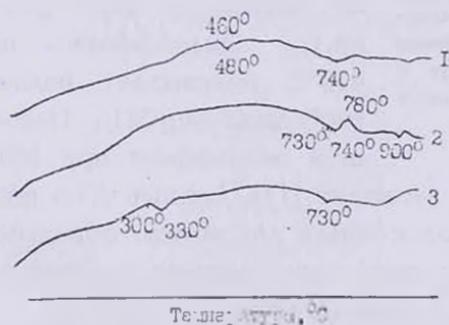


Рис. 1. Кривые ДТА: сыннырита с гидроокисью кальция при соотношении C/S=0,16; температуре 95°C (1) и 130°C (2) и соотношении C/S=0,3; температуре 130°C (3).

Данные термического анализа продуктов взаимодействия сыннырита с гидроокисью кальция, обожженным доломитом и окисью магния представлены на рис.1-3. На рис.1 (кр.1) (C/S=0,16, темп. 95°C) имеется небольшой эндозффект при 480°C , соответствующий разложению гидросиликата кальция при со-

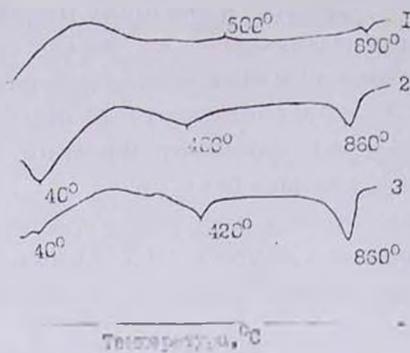


Рис. 2 Кривые ДТА: сыннырита (1); сыннырита с обожженным доломитом при соотношении $C/S=0,3$; температуре 95°C (2) и 130°C (3).

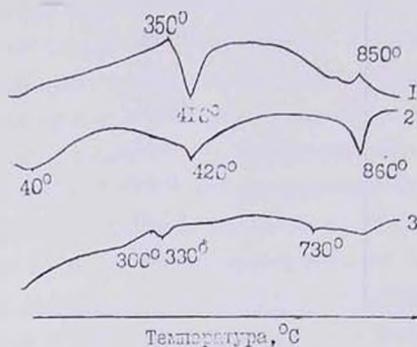


Рис. 3. Кривые ДТА: сыннырита с гидроокисью магния при соотношении $C/S=0,3$ при температуре 130°C (1); сыннырита с обожженным доломитом при соотношении $C/S=0,3$ при 130°C (2) и сыннырита с гидроокисью кальция при соотношении $C/S=0,3$ при 130°C (3).

показывает, что синтезирован сепиолит [17]. Данные ДТА показывают, что при работе с обожженным доломитом образуется двукальциевый гидросиликат, а гидроокись магния практически не вступает во взаимодействие с сынныритом.

отношении $C/S > 1$. С повышением температуры опыта от 95 до 130°C этот эффект исчезает и появляется экзотический эффект при 780°C , характерный для фазового перехода CSH в CS (кр.2). С увеличением соотношения CaO/SiO_2 от $0,16-0,3$ (кр.3) исчезает экзотический эффект и при 730°C появляется слабый эндотический эффект, характерный для разложения C_2SH [16]. В процессе взаимодействия образуется моно- и двукальциевый гидросиликаты.

При работе с обожженным доломитом (рис.2, кр.2,3) при температурах 95 и 130°C на кривой ДТА имеется эндотический эффект при 860°C , соответствующий температуре разложения двукальциевого гидросиликата C_2SH , при 400 и 420°C – характерный разложению $Mg(OH)_2$, что подтверждается опытами с MgO (рис.1, кр.1). Эндотический эффект при 410°C показывает наличие свободной $Mg(OH)_2$. Небольшой экзотический эффект при 850°C

Рентгенофазовый анализ исходного вещества

Рентгенофазовый анализ показал наличие трех фаз: микролина ($d/n=3,24; 3,81; 3,46; 1,98 \text{ \AA}$) с интенсивностью 100, β -кальсилита ($d/n=3,12 \text{ \AA}$) с интенсивностью 50 и мусковита ($d/n=10,16 \text{ \AA}$) с интенсивностью 30 [13] (рис.4,кр.1).

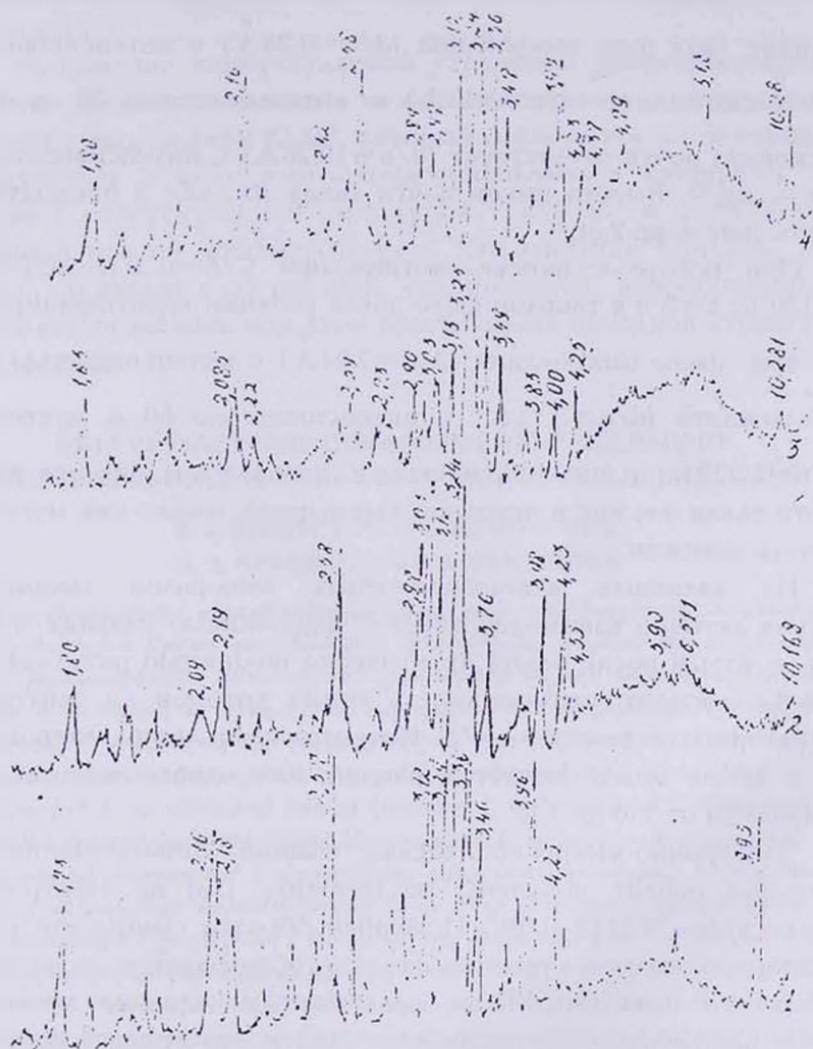


Рис.4. Рентгенограммы исследованных образцов: сыннырит (1), обожженный доломит (2), гидроксид кальция (3), гидроксид магния (4) .

При работе с обожженным доломитом при $C/S=0,3/1$; $Ж:Т=5:1$; $\tau=2$ ч и температура 130°C в продукте с интенсивностью 100 ($d/n=3,24$; $3,83 \overset{\circ}{\text{Å}}$) содержание мусковита сведено до минимума ($d/n=10,16 \overset{\circ}{\text{Å}}$) с интенсивностью 30. Высота пиков ниже по сравнению с исходным образцом (рис.4, кр.2).

При работе с окисью кальция при $C/S=0,3/1$; $Ж:Т=5:1$; $t=130^{\circ}\text{C}$ и $\tau=2$ ч в полученном продукте идентифицируется наличие двух фаз: микроклина ($d/n=3,24 \overset{\circ}{\text{Å}}$) с интенсивностью 100, β -кальсилита ($d/n=3,13 \overset{\circ}{\text{Å}}$) с интенсивностью 30, а фаза мусковита почти отсутствует ($d/n=10,28 \overset{\circ}{\text{Å}}$) с интенсивностью 7 (рис.4, кр.3). Высота пиков почти такая же, как в предыдущем опыте (рис.4, кр.2,3).

При работе с окисью магния при $C/S=0,3/1$; $Ж:Т=5:1$; $t=130^{\circ}\text{C}$; $\tau=2$ ч в твердой фазе после реакции идентифицируются три фазы микроклина ($d/n=3,24 \overset{\circ}{\text{Å}}$) с интенсивностью 100, β -кальсилита ($d/n=3,12 \overset{\circ}{\text{Å}}$) с интенсивностью 60 и мусковита ($d/n=10,28 \overset{\circ}{\text{Å}}$) с интенсивностью 2 (рис.4, кр.4). Высота пиков почти такая же, как в исходном сыннырите, только пик мусковита чуть занижен.

Из калиевых алюмосиликатных минералов сыннырита весьма активно взаимодействует с гидроокисью кальция мусковит, который после опыта практически полностью разложен, далее β -кальсилит, интенсивность линии которой на рентгенограмме снижается от 60 до 30. Интенсивность линии микроклина до и после опыта остается равной 100, однако высота пика снижается от 215 до 130.

Электронно-микроскопические снимки самооттененных Рт-угольных реплик получены по методике [18] на электронном микроскопе "УЭМВ-100В". Исходный образец сыннырита имеет плотноупакованное строение скелета, образованное из крупных сросшихся агрегатов. Места "срастания" по площади касания в обеих направлениях, а также в плоскости, что придает характерную слоистость и плотность, обусловленную наличием в природе мусковита, β -кальсилита и микроклина.

Гидротермальная обработка системы сыннырит — обожженный доломит при 130°C в течение 2 ч вызывает определенные структурные изменения, отмечается некоторое разрыхление как в самом скелете твердого тела, так и, в первую очередь, поверхностного слоя агрегатов, образующих скелет. Тонкодисперсное покрытие на поверхности агрегатов при большом электронно-оптическом увеличении просматривается тонкодисперсной корпускулярной структурой, характерной для аморфных силикатных образований.

Образование корпускулярной структуры свидетельствует о том, что происходит реакция между сынныритом и гидроокисью кальция с выделением C_2SH , который осаждается на поверхности агрегатов в виде плотноконденсированного аморфного вещества с корпускулярной структурой, "склеено" и неструктурированной массой новообразования. Что касается $\text{Mg}(\text{OH})_2$, возможно, он входит в состав этой "склеивающей" новообразующей массы как подложка, при этом пластичность исходной структуры сохраняется.

ՄԻՆԵՐԻՏՆԵՐԻ ՓՈՒՍԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱԼՅՈՒՄԻ, ՍԱԳՆԵԶԻՈՒՄԻ ՀԻԳՐՕՔՍԻԳՆԵՐԻ ԵՎ ԹՐՃԱԾ ԳՈՒՈՍԻՏԻ ՀԵՏ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ն. ԱՉՆԱՌԻՅԱՆ,

Օ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Բ. ՄՈՒՐԱԳՅԱՆ

Ուսումնասիրված է սինթրիտների փոխազդեցությունը կայցիումի, մագնեզիումի հիդրօքսիդների և թրծած դոլոմիտի հետ հիդրոթերմալ պայմաններում: Հետազոտված է ջերմաստիճանի, սեռությունից, երանյութերի մոլյար հարաբերությունների, ինչպես նաև հեղուկ և պինդ ($Z:O$) հարաբերության ազդեցությունը կայցիումի հիդրօքսիդի և վերջանյութերի բաղադրությունից վրա: Քիմիական, դիֆերենցիալ-ջերմային, ռենտգենոֆագային և էլեկտրոնային-միկրոսկոպիկ անալիզների հիման վրա որոշված է, որ սինթրիտի նմուշը կազմված է հիմնականում 3 միներալներից. մուսկովիտ β -կալսիլիտ և միկրոկլին: Ապացուցված է, որ կայցիումի հիդրօքսիդի հետ ապիլի ակալի փոխազդում է մուսկովիտը, այնուհետև կալսիլիտը և բավականին դժուրալ միկրոկլինը: Վերամշակումից հետո տեղի է ունենում ապարի փխրունացում, ծավալային կշիռը իջնում է $0,83$ գ/սմ³—ից մինչև $0,22$ գ/սմ³: Միներիտի և կալցիումի հիդրօքսիդի փոխազդեցությունից առաջանում է ամորֆ նորագոյացություն CSH և C_2SH : Իոնափոխանակության հետևանքով K_2O -ի մի մասը հանքից անցնում է լուծույթ: Ցույց է տրված, որ մագնեզիումի հիդրօքսիդը գործնականում սինթրիտի հետ չի փոխազդում:

Որոշված են սինթեզի լավագույն պայմանները, որոնք ապահովում են ստացված վերջնանյութում կայլուսի շարժունակությունը և նրան մատչելի դարձնում բույսերի համար:

THE REACTION OF SYNIRITES WITH CALCIUM AND MAGNESIUM HYDROXIDES AND BURNT DOLOMITE UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

G. H. GRIGORIAN, A. N. AZNAURIAN,
O. V. GRIGORIAN and A. B. MOURADIAN

The reaction of synirites with calcium hydroxide and burnt dolomite (magnesium and calcium hydroxide under hydrothermal condition) has been studied. Temperature, experiment duration, molar ratio of the initial compounds, as well as W:S have been investigated with regard to the calcium hydroxide binding degree and composition of the final products.

The synirite samples analysis (chemical, DTA, x-ray and EMA- electronic microscopic analysis) has shown that it contains three minerals: muscovite, β -calcinitite and microcline. The layers of the mineral remain practically intact after thermal treatment. Muscovite is the most active in the reaction with calcium hydroxide β -calcinitite is the next and the least active is microcline. After the treatment the rock loosens, bulk weight decreases from 0.83 g/cm^3 down to 0.22 g/cm^3 . The loosening is due to the weakening of binding forces between layers.

The reaction of synirites with calcium hydroxide produces K_2O , and as a result of ion exchange it passes in to the solution. Magnesium hydroxide practically does not react with synirite.

Optimal conditions for synthesis have been determined which ensure potassium mobility in the final product, hence making the methal available for industrial needs.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Նրիգյանի Ս.Ս., Գրիգորյանի Գ.Հ., Բարսիկյանի Պ.Ս., Նրիգյանի Լ.Ս.* – Գյուղ. գիտ. տեղեկագիր, 1993թ., 7-9, էջ 273.
2. *Петербургский А.В., Кузнецов А.В.* – Агрохимия, 1972, №3, с.10.
3. *Пчелкин В.У.* – Калийные минералы как источник калия в почве. Почвенный калий и калийные удобрения. М., Колос, 1966, с.336.
4. *Schroder D.* – Potassium Res.-Rew and Phrenols. Proc. II-th Congress Int. Potash. Inst. 1978. Conger. Occer. 25-7y Anniv. Sci. Brocd-Bern., 1979, p.43.
5. *Ян Го-Цюань* – Производство удобрения из полевого шпата, РЖХ, 1960, №6.
6. Авт. свид. 24922 (1964), СССР/Манвелян М.Г., Степанян З.Т. – Бюлл. изобр., 1969, №18.
7. *Мурадян А.Б., Григорян О.В., Григорян К.Г., Григорян Г.О.*, – Арм. хим. ж., 1989, т.42, №4, с.220.
8. *Григорян Г.О., Григорян О.В., Мурадян А.Б., Григорян К.Г.* – Хим. ж. Армении, 1996, т.49 №1-3, с.31.
9. *Пак А.С., Зак С.И.* – Разведка и охрана недр. 1968, №2, с.5.

10. Авт. свид. 1511252 (1989), СССР/Ерицян С.К., Гулян Э.Х., Бартикян П.М., Григорян Г.О., Костанян А.К., Харатян Э.Т., Карапетян А.Н., Гелчаниян М.Б. – Бюлл. изобр., 1989, №36.
11. Пат. 2025975 (1995), РФ/Ерицян С.К., Бартикян П.М., Григорян Г.О. – Бюлл. изобр., 1995, №1.
12. Бородин Л.С., Лапин А.В., Пятенко И.К. – Главные провинции и формации щелочных пород. М., Наука, 1974, с.376.
13. Шемерянкина Г.В., Филоненко Л.А., Поляковский В.Я., Заикина Л.И., Иванова И.В., Акинова Е.В. – Физико-химические исследования сынныритов, ЖПХ, 1986, №6, с.1325.
14. Бгатов В.И., Прусевич А.М., Манвелян М.Г. – Сынныриты – комплексное калиглиноземное сырье. Новые небокситовые виды глиноземного сырья. М., Наука, 1982, с.43.
15. Божко П.И. – Технология автоклавных материалов. Лен. отд. Стройиздат, 1978, с.98.
16. Торопов Н.А. – Химия силикатов и окислов. Л., Наука, 1974, с.160.
17. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. – Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М., Высшая школа, 1981, с.213.
18. Манвелян М.Г., Оганесян Э.Б., Оганесян К.Б., Гаспарян М.С. – Арм. хим. ж., 1973, т.26, №5, с.377.
19. Rasmussen K. – Potash in gelpacs Potassium in Soil-Berne, 1972 , p.52.