

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 549.01:539.26:543.422.4

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕКОТОРЫХ УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОД СЕВЕРО-ВОСТОЧНОГО ПОБЕРЕЖЬЯ ОЗЕРА СЕВАН

**Н. О. ЗУЛУМЯН, З. Г. ОГАНЕСЯН, С. С. КАРАХАНИЯН,
Т. А. ОВСЕПЯН, А. М. КАЗАНЧЯН и С. Б. АБОВЯН**

Институт общей и неорганической химии им. М. Г. Манвеляна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 20 I 2001

Для целенаправленной обработки магнезиально-силикатных ультраосновных пород Шоржинского и Джил-Сатанахачского месторождений физико-химическому исследованию были подвергнуты определенные образцы серпентинитов. Рентгенофазовым и ИК спектроскопическим исследованиями установлено, что в исследуемых образцах существуют по меньшей мере две, принципиально отличающиеся по кристаллической структуре, разновидности серпентинитов – ортосерпентиниты и антигориты. Показано, что степень магнезитизации серпентинизированных дунитов, кроме геологических факторов, зависит также от соотношения содержаний ортосерпентинитов и антигоритов в породе.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 12.

Материалы магнезиально-силикатного состава, а именно, форстеритовые материалы широко применяются в огнеупорных изделиях (~1750(С), керамике особых сортов, производстве красок, стекол, люминофоров и т.д. [1,2]. В Армении форстеритовым сырьем могут служить интрузивные магнезиальные ультраосновные горные породы Севано-Акеринской офиолитовой зоны, простирающиеся вдоль северо-восточного побережья оз. Севан, где достаточно детально проведены геолого-разведочные работы с выявлением природы и запасов этих пород [3,4].

Была сделана попытка использовать магнезитоносные серпентинизированные дуниты этой местности в производстве форстеритовых огнеупоров [5].

На Шоржинском опытном заводе огнеупорных изделий были выпущены опытные партии форстеритовых огнеупорных кирпичей с дальнейшим испытанием их в некоторых областях промышленности. Однако малое содержание магнезитоносных пород, в первую очередь магнезита, с одной стороны, и неполное знание строения и физико-химических характеристик используемых пород, с другой, не позволили эффективно продолжать вышеупомянутые работы.

Целью настоящей работы является всестороннее физико-химическое исследование местных ультраосновных пород, по возможности выявление структурных особенностей этих пород, знание которых, по нашему мнению, в дальнейшем даст возможность целенаправленной обработки той или иной разновидности породы для получения ряда нужных веществ, в частности, форстеритовых огнеупорных материалов.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Подход относительно выбора исследуемых образцов был таким, чтобы не подбирать только лучшие сорта по отношению к содержанию MgO , т.е. серпентинизированные и одновременно в большом количестве магнезитизированные дуниты, у которых магнезиально-силикатный модуль заранее приближается к нужному – 1.33, а подбирать образцы с разных мест всего пространства. Были исследованы три разные группы серпентинизированных дунитов из южного склона центральной части Шоржинского массива, отличающиеся друг от друга степенью магнезитизации и внешним видом: 1. серпентинизированная и более магнезитизированная разрыхленная масса бело-серого цвета (Ш-1); 2. серпентинизированная и менее магнезитизированная не разрыхленная плотная масса серо-синего цвета (Ш-2); 3. серпентинизированная и незначительно магнезитизированная довольно плотная и твердая масса серо-зеленого цвета (Ш-3).

Кроме вышеуказанных, пробы, почти не отличающиеся по внешнему виду и примерно соответствующие более магнезитизированной разрыхленной массе Ш-1, были взяты из разных участков, северо-западной конечности Джил-Сатанахачского массива (Дж-1-5), отдаленных друг от друга на 200-1000 м.

Результаты химического анализа этих образцов приводятся в табл. 1. Отметим, что в дальнейшем из-за схожести результатов анализа и минералогического состава первые четыре пробы, взятые из Джил-Сатанахачского массива, смешивались в одну общую.

ИК спектры исследуемых образцов (на рис.1 приведены спектры только четырех образцов) довольно сложны из-за существования в породе по меньшей мере двух минералов: серпентина и гидромагнезита в разных количественных соотношениях. Относительно чистым серпентином является образец Ш-3, и на основе его спектра попытаемся сделать дальнейшие рассуждения о существующих разновидностях серпентина.

Таблица 1

Результаты химических анализов исследуемых образцов

Авторские номера образцов	Компоненты (содержание, %)								Σ	Мф
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	H ₂ O	п.п.п.		
Дж – 1	37,15	2,06	7,17	0,37	0,62	36,85	0,35	16,09	100,31	0,990
Дж – 2	35,36	1,52	5,82	0,41	0,75	37,50	0,47	17,55	98,91	1,061
Дж – 3	34,70	1,82	5,85	0,63	1,75	38,69	0,21	17,36	100,08	1,115
Дж – 4	36,48	1,70	8,41	0,54	0,40	37,50	0,27	16,60	100,63	1,057
Дж – 5	35,62	1,08	5,88	0,84	1,00	39,10	0,50	16,57	100,09	1,098
Среднее из 5 анализов 200*	35,66	1,64	6,63	0,56	0,90	37,93	0,36	16,83	100,15	1,064
Ш– 1	34,00	0,87	8,00	0,58	0,05	40,00	0,12	16,19	99,81	1,176
Ш– 2	32,00	5,90	4,60	1,00	1,34	35,06	0,41	20,29	100,19	1,096
Ш– 3	34,44	4,88	5,32	0,10	0,62	38,26	0,55	15,73	99,35	1,111
Среднее из 3 анализов 1591*	36,28	2,50	6,80	0,20	1,75	37,37	0,25	14,68	99,58	1,030
	34,24	4,43	5,57	0,43	1,24	36,90	0,40	16,90	99,71	1,079
	34,59	2,38	7,35	1,59	1,74	32,82	3,16	16,07	99,70	0,949

*Для сравнения приведены данные из работы [3] для образцов, взятых примерно из тех же участков Шоржинского и Джил-Сатанахачского массивов, соответственно.

В работе [6] на примере талька $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ как слоистого силиката довольно обоснованно определены число и области частот асимметричных и симметричных валентных колебаний групп $SiOSi$ и связи $SiO^{\ominus}$. Показано, что из восьми валентных колебаний $Si-O$ ($3V_{as}SiOSi$, $2V_{SiO^{\ominus}}$ и $3V_sSiOSi$) в примитивной ячейке из-за высокой собственной симметрии слоя часть колебаний вырождена и в ИК спектре активны лишь три валентных колебания ($1V_{as}SiOSi$, $1V_{SiO^{\ominus}}$ и $1V_sSiOSi$).

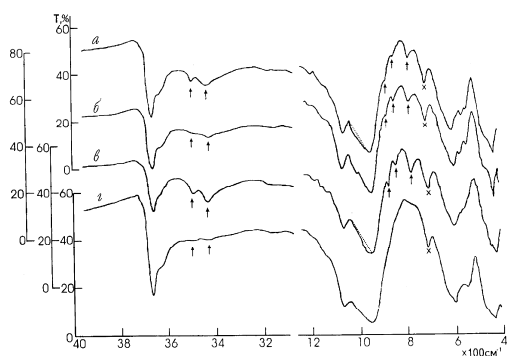


Рис. 1. ИК спектры серпентинизированных в разной степени магнезитизированных дунитов северо-восточного побережья озера Севан: а – Дж-1-4; б – Дж-5; в – Ш-1; г – Ш-3. Крестиками отмечены полосы парафинового масла. Стрелками отмечены полосы гидромагнезита $Mg_2(OH)_2CO_3 \cdot 3H_2O$ [9].

Спектр антигорита, являющегося триоктаэдрическим минералом типа 1:1, в общих чертах близок к спектру талька, но в области частот валентных

колебаний Si-O содержит уже пять активных колебаний слоя ($1V_{as}SiOSi$, $1VSiO^-$ и $3V_sSiOSi$) [7]. Сопоставив эти данные с результатами работы [8], видим, что будь то хризотил, лизардит или антигорит, общая черта спектров в области частот валентных колебаний $V_{as}SiOSi$ и $VSiO^-$ примерно одинакова. Лишь в некоторых случаях между интенсивными высокочастотной ($V_{as}SiOSi$) и низкочастотной ($VSiO^-$) полосами поглощения обнаруживается еще одна мало заметная полоса, которая, по всей вероятности, проявляется из-за понижения собственной симметрии слоя. Из приведенных спектров видно, что отличительная черта антигоритов в области частот валентных колебаний $V_{as}SiOSi$ и $VSiO^-$ является имеющаяся в спектре заметно высокая частота (990 см^{-1}) у низкочастотного колебания ($VSiO^-$), которая и у хризотилых, и у лизардитовых разновидностей не превышает 952 см^{-1} [8]. К сожалению, в существующей литературе [6-9] область частот V_sSiOSi комментируется лишь для антигорита и хризотила. Согласно литературе, у антигоритов в зависимости от разновидности частоты максимумов колебаний V_sSiOSi для самых интенсивных полос колеблются в интервале $645-625\text{ см}^{-1}$, а у хризотилых – не превышает 610 см^{-1} .

Относительно валентных колебаний $(OH)^-$ можем констатировать, что в спектрах всех разновидностей серпентинов обнаруживаются либо одна [7], либо две [8,9] интенсивные полосы поглощения в интервале $3685-3620\text{ см}^{-1}$.

Имея в виду вышесказанное и сравнивая полученные нами результаты (рис. 1, табл. 2) с уже известными, можно с уверенностью сказать, что ИК спектр образца Ш-3 по схожести контуров полос и по значению частот валентных колебаний $V_{as}SiOSi$ и $VSiO^-$ больше похож на спектры либо лизардитов, либо плотного шестислойного ортосерпентина, нежели антигоритов [8]. Однако, сравнивая аналогичные полосы поглощения остальных четырех образцов с Ш-3, можно заметить, что в некоторых случаях (Дж-1-4, Ш-1 и Ш-2) у низкочастотной полосы $VSiO^-$ появляется плечо в сторону высокочастотных колебаний (на спектрах выделены пунктиром), на основе которого можно судить о существовании в образцах также антигорита. По форме изгиба плеча можно предположить, что самое большее содержание антигорита в образце Ш-1.

Таблица 2

Частоты максимумов поглощения в ИКС исследуемых образцов, см^{-1} *

Отнесение	$\nu(\text{OH})^-$		$\nu_{\text{as}}\text{SiOSi}$	$\nu_{\text{as}}\text{SiOSi}$ νSiO^-	νSiO^-	$\nu_{\text{s}}\text{SiOSi}$			δSiO и νMO	
Дж-1-4	3663 с.	3635 п., с.	1064 с.	1015 п., сл.	977 п., сл.; 952 о.с.	635 п.	613 с.	585; 550с.	470 п.	435 о.с.
Дж-5	3662 с.	3630 п., с.	1067 с.	1007 п.	— 950 о.с.	640 п.	602 с.	582; 552с.	465 п.	432 о.с.
Ш-1	3665 с.	3635 п.	1067 с.	—	980 950 о.с.	640 п.	610 с.	580; 568с.	460 п.	433 о.с.
Ш-2	3660 с.	3630 п., с.	1065 с.	—	965 942 о.с.	640 п., сл.	613 с.	600 – 545с.	455 п.	433 о.с.
Ш-3	3666 с.	3625 п., с.	1076 с.	1017 п., сл.	— 948 о.с.	625 п., сл.	600 с.	595 – 545с.	455 п.	435 о.с.
Плотный однослойный ортолизардит**	3650 с.	—	1087 с.	—	— 952 о.с.	—	—	—	—	—
Плотный шестислойный ортосерпентин**	—	3623 с.	1064 с.	1015 п., сл.	— 948 о.с.	—	—	—	—	—
Антигорит пластинчатый**	—	3636 с.	1075 с.	—	952 о.с.; 957 п.	—	—	—	—	—

*Приведены значения частот максимумов поглощения, относящиеся только к серпентинам.

**Для сравнения приведены частоты максимумов поглощения некоторых серпентинов из работы [8].

Во всех случаях в области частот валентных колебаний $\nu_{\text{s}}\text{SiOSi}$ доминирует интенсивная полоса в интервале $613\text{--}600\text{ см}^{-1}$. Остальные колебания такого рода лежат в промежутке $600\text{--}550\text{ см}^{-1}$ (в спектрах Дж-1-4, Дж-5 и Ш-1 заметны максимумы этих полос). Отметим что у антигоритов частоты аналогичных колебаний 645 , 625 и 575 см^{-1} . Однако то, что в спектрах Дж-1-4, Дж-5 и Ш-1 проявляется мало заметное плечо вблизи 640 см^{-1} , также указывает на существование антигорита в образцах.

Во всех исследованных образцах присутствие интенсивных двух нешироких полос (одна полоса в виде плеча) валентных колебаний (ОН)^{*} с максимумами частот в интервале 3666-3625 см⁻¹ не связано только с содержанием в породе антигорита [8], а, скорее всего, свидетельствует о существовании ОН групп в двух разных положениях в «бруситовом» слое серпентинов [10]. Отметим, что такие же два колебания присутствуют в хризотиловой решетке с частотами 3682 и 3640 см⁻¹ [9]. Добавим, что в спектрах присутствующие полосы с максимумами частот 3490, 3435, 880, 850, 790 и 465 см⁻¹, согласно определителю Менке [9], можно приписать из гидромагнетитов минералу артиниту Mg₂(ОН)₂СО₃·3Н₂О. Сравнение в исследуемых образцах интенсивностей соответствующих полос поглощения артинита показывает, что его содержание действительно наименьшее в Ш-3 и наибольшее в Ш-1.

Результаты рентгеновского анализа образцов также подтверждают существование в породе неантигоритовой разновидности серпентина. Так, у образцов из Шоржинского массива наблюдается отчетливая взаимосвязь между интенсивностями относительно самых интенсивных характерных пиков с $d = 7,350 - 7,250; 3,648 - 3,633 \text{ \AA}$ ((001) и (102), если их рассматривать как рефлексы антигоритов и (002) и (004) – для неантигоритовых серпентинов, соответственно), с одной стороны, и формой пиков со значениями 4,62; 2,522; 2,501; 2,449 Å, с другой (рис.2)^{**}. Чем меньше интенсивность пиков (001) и (102), тем шире и интенсивнее проявляется линия (020) и не отчетливее вырисовываются отражения в интервале с $d = 2,60 - 2,45 \text{ \AA}$ (рис.2, в). Усиление рефлексов (001) и (102) приводит к уменьшению линии (020), а также отчетливого интенсивного проявления пиков с $d \approx 2,522$ и $2,450 \text{ \AA}$ (рис.2, а, б).

Несмотря на многообразие разновидностей серпентина [11, 12] сделанный нами анализ литературных данных показывает, что в первую очередь именно формы, интенсивности и значения вышеприведенных рефлексов являются определяющими при отнесении минерала к тем или иным разновидностям.

Совокупность рефлексов (001), (102), (16.0.1) и (931) на дифрактограммах во всех трех образцах указывает на существование антигорита в породе, а увеличение интенсивностей этих линий от Ш-3 к Ш-1 – на последовательное увеличение содержания антигорита.

* Индицирование всех дифрактограмм проводилось с учетом данных книги [11].

** В этой статье исключены из рассмотрения те рефлексы на дифрактограммах, которые вызваны примесями других минералов. Их значения на дифрактограммах рис.2 отсутствуют.

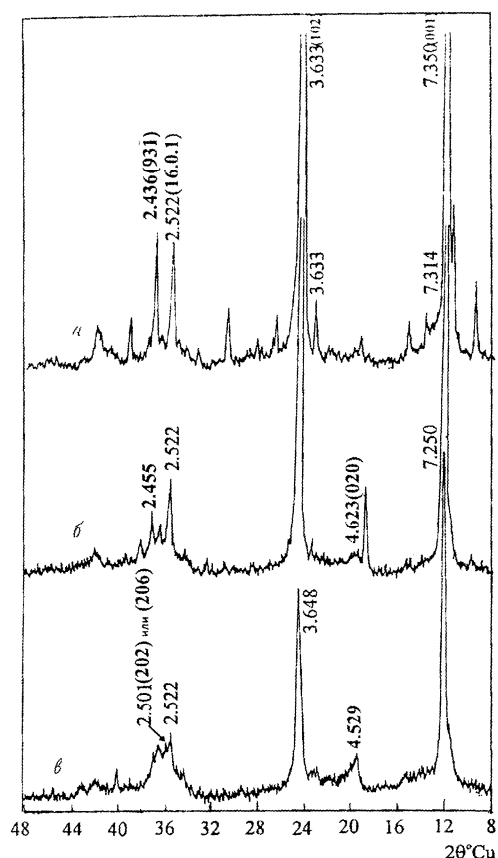


Рис. 2. Дифрактограммы серпентинизированных дунитов из Шоржинского массива: а – Ш-1; б – Ш-2; в – Ш-3.

Поскольку данные ИК спектров говорят о превалировании неантигоритового серпентина (двух- или шестислойный ортосерпентин, или однослойный ортолизардит) по крайней мере в образцах Ш-3 и Ш-2, то отсутствие его отчетливых рефлексов на рентгенограммах лишь указывает на структурную неупорядоченность по сравнению с хорошо упорядоченной кристаллической решеткой антигорита. Даже на рентгенограмме образца Ш-3, у которого содержание антигорита самое минимальное, существующий его рефлекс (16.0.1) с $d = 2,522\text{\AA}$ заслоняет и без того не отчетливый рефлекс (202) или (206) с $d = 2,501\text{\AA}$, который присущ, скорее всего, шестислойным ортосерпентинам или же лизардитам. А у Ш-2 этот рефлекс на рентгенограмме вовсе не наблюдается.

Несколько иная характеристика дифрактограмм у образцов Дж-1-4 и Дж-5. Несмотря на имеющиеся очень сильные рефлексы (001) и (102), сравнимые по интенсивности с аналогичными образца Ш-1 (рис.2,а), в обоих случаях присутствует рефлекс (020) с $d = 4,599\text{\AA}$ с определенной формой и интенсивностью, а также, правда не отчетливо, в виде слабого плеча проявляется рефлекс с $d = 2,501\text{\AA}$. Исходя из этого можно предположить, что в этих образцах структура неантигоритового серпентина более упорядоченная, чем в образцах из Шоржинского массива.

Обобщая сделанную работу можно констатировать следующее. Из химических анализов исследуемых образцов видно, что магнезиально-силикатный модуль в породе не превышает 1.11, и для применения его в качестве сырья для огнеупорных материалов нужно извне добавить определенное количество MgO .

Что касается минерального состава магнезиально-силикатной части породы, то можно с уверенностью сказать, что в центральной части Шоржинского, а также в северо-западной конечности Джил-Сатанахачского массивов серпентинизация первичной магматической породы – дунитов протекала с образованием не столько антигоритовых разновидностей, сколько в большей степени неантигоритовых серпентинов, а именно, двух- или шестислойных ортосерпентинов, или же лизардитовых разновидностей. Отметим также, что куски породы, где доля антигорита наименьшая (Ш-3, Ш-2), очень твердые, плотные и в меньшей степени магнезитизированы. Там, где доля антигорита ощутимая (Ш-1, Дж-1-4, Дж-5), в основном имеем в большей степени магнезитизированную и разрыхленную массу. Создается такое впечатление, что совместное существование двух разновидностей серпентина сделало породу более уязвимой к внешним воздействиям.

ՄԵՎԱՆԱ ԼՃԻ ՀՅՈՒՄԻՍ-ԱՐԵՎԵԼՅԱՆ ԱՓԻ ՈՐՈՇ ՈՒԼՏՐԱՀԻՄՆԱՅԻՆ ԱՊԱՐՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱԲԻՄԻԱԿԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

**Ն. Հ. ԶՈՒԼՈՒՄՅԱՆ, Զ. Հ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ս. Ս. ԿԱՐԱՊՆԱՅԱՆ, Թ. Հ.
ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ա. Ս. ՂԱԶԱՆՉՅԱՆ և Ս. Բ. ԱՐՈՎՅԱՆ**

Ֆիզիկաքիմիական հետազոտության են ենթարկվել որոշակի մագնեզիումասիլիկատային ուլտրահիմնային ապարներ Շորժայի և Ջիլ-Սատանախաչի հանքավայրերից:

Քիմիական անալիզի արդյունքները ցույց են տվել, որ փորձարկված նմուշներում ֆորստերիտային մոդուլը չի գերազանցում 1.11-ը:

Ռենտգենաֆազային և ԻԿ սպեկտրոսկոպիական հետազոտություններով բացահայտվել է, որ նմուշներում առկա են սերպենտինների առնվազն երկու տարատեսակ՝ օրթոսերպենտինային և անտիգորիտային: Ի տարբերություն հստակ արտահայտված անտիգորիտային բյուրեղացանցի գոյությանը, Շորժայի հանքավայրի նմուշներում օրթոսերպենտինի բյուրեղացանցի առկայություն համարյա թե չի նկատվում, իսկ Ջիլ-Սատանախաչի հանքավայրի նմուշներում այն ինչ-որ չափով առկա է:

Ցույց է տրված, որ սերպենտինացված դունիտների տարբեր նմուշներում մագնեզիտացման տարբեր աստիճանները կախված են նրանցում համատեղ գոյություն ունեցող սերպենտինների երկու տարատեսակների հարաբերությունից: Որքան քիչ է անտիգորիտի պարունակությունը, այնքան ապարը ամուր է և քիչ մագնեզիտացված:

PHYSICAL–CHEMICAL DISCRIBTION OF SOME ULTRABASIC ORES OF NORD–EAST BORD OF SEVAN LAKE

N. H. ZULUMYAN, Z. H. HOVHANNISYAN, S. S. KARAKHANYAN,
T. H. HOVSEPHYAN, A. M. KAZANCHYAN and S. B. ABOVYAN

Some magnesium-silicatum ultra basic ores were uncergone to physical–chemical research from the deposits of Shorja and Gil–Satanakhach.

The results of chemical analyses show that in investigated examples the forsterital modul doesn't excess 1.11.

It was revealed by X–ray phase and infra–red spectrum scope that in the paradigms are present two kinds of serpentine – orthoserpentine and antigorite. On the contrary of well–expressed existence of antigorite lattice, in the paradigms of Shorja's deposit there isn't the paradigms of Gil–Satanakhach deposit it is existed in some cases.

It is showed that serpentised dunits in different paradigms the degree of magnisation depends on the relationship between two kinds of serpentines that exists in them. How less the contain of antigorite, so the ore is harder and less magneside.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мамыкин П.С., Стелов К.К. Технология огнеупоров. М., Metallurgy, 1970, 488 с.
- [2] Костянян К.А., Геворкян Х.О. Керамические и стеклянные диэлектрики в электронной технике. Ереван, изд. АН АрмССР, 1984, 203 с.
- [3] Абовян С.Б. Геология и полезные ископаемые северо-восточного побережья озера Севан. Ереван, изд. АН АрмССР, 1961, 261 с.
- [4] Пилюян Г.А., Арутюнян Г.М., Геворкян Х.О. Труды Управления геологии и охраны недр АрмССР, 1959, №2.
- [5] Александрова Т.А., Новиков О.В., Пилюян Г.А., Геворкян Х.О., Бабышев И.В. //Огнеупоры, 1963, №11, с. 493.
- [6] Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л., Наука, 1968, 347 с.
- [7] Stubican V., Roy R. // Amer. Mineralogist, 1961, v. 46, №1-2, p. 32.
- [8] Brindley G. W., Zussman J. // Amer. Mineralogist, 1959, v.44, №1-2, p. 185.
- [9] Moenke H. //Mineralspektren. Acad. Verl., Berlin, 1962.
- [10] Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. М., Мир, 1966, т. 3, 319 с.
- [11] Месторождения хризотил-асбеста СССР // М., Недра, 1967, 512с.
- [12] Михеев Я.Л. Рентгенометрический определитель минералов. М., Карт. фабрика госгеолтехиздата, 1957, 869 с.