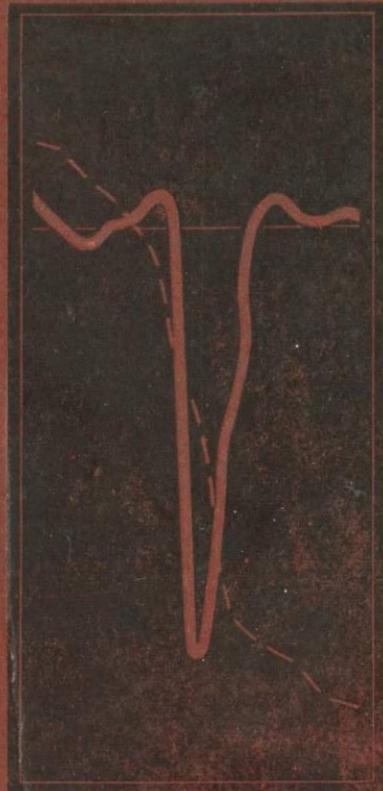


ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В СОВРЕМЕННОЙ МИНЕРАЛОГИИ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

*Светлой памяти
Алексея Ивановича Цветкова
посвящается*

549.

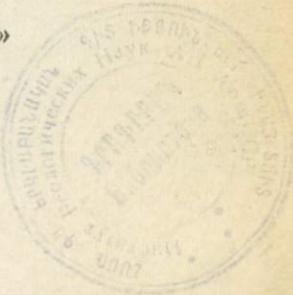
ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ
В СОВРЕМЕННОЙ
МИНЕРАЛОГИИ

20506 17567



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1970



В сборнике освещены вопросы методики и техники термоаналитического эксперимента, а также даны некоторые примеры практического применения термического анализа в современной минералогии. Приведены результаты по термоаналитическому исследованию амфиболов, цеолитов, водных фосфатов алюминия, кристобалита, талька. Сборник представляет интерес для минералогов, химиков, почвоведов, геологов, работников силикатной промышленности и других специалистов, интересующихся термическим анализом.

Ответственный редактор
кандидат геолого-минерал. наук
Г. О. ПИЛОЯН

ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕМОЛИТА И АКТИНОЛИТА

A. И. Цветков, З. П. Ершова

В настоящей работе авторы попытались собрать и критически рассмотреть литературные материалы, касающиеся термоаналитического изучения наиболее характерных представителей группы амфиболов — tremолита и актинолита, и дополнить их собственными исследованиями.

Исследуемые образцы амфиболов были подвергнуты тщательной проверке на мономинеральность, а в случае загрязнений минерал освобождался от примесей ручной отборкой. Если минерал оказывался загрязненным, например, тонкими примазками окислов железа, применялась отмыка 10% HCl при слабом нагревании. После такой обработки сопоставлялись константы светопреломления, результаты рентгеновского анализа обработанного образца с исходным. Сходство данных обоих образцов считалось гарантией сохранности решетки амфибала.

Исходной термографической информацией об амфибалах служили комплексные термограммы, зарегистрированные на автоматической фоторегистрирующей установке АТВУ-8. Эта установка позволяет одновременно в одинаковых условиях нагрева регистрировать две кривые, ДТА и ТГ, для раздельных навесок. Величина каждой навески около 100 мг. Эталоном для кривой ДТА служила прокаленная окись алюминия. Скорость нагревания 15—20° в минуту. Дифференциальная и температурная термопары — платино-платинородиевые (10% Rh) с диаметром термоэлектродов 0,3 мм. Принципиальная схема устройства такой установки описана ранее (Цветков, Виталь, Тельтовт, 1955).

Описанная установка, снабженная торзионными весами, имеет разрешающую способность порядка 0,5 мг, поэтому при обычной навеске 100 мг и потере веса порядка 2% (например, в случае амфиболов) относительная ошибка в определении потери веса может составить 25%, что, конечно, неприемлемо. По таким кривым можно, следовательно, судить лишь о качественных измене-

ниях веса амфиболов: изменяется он постепенно или скачком, убывает или увеличивается и т. д. При необходимости более строгой количественной оценки изменения веса применялся дериватограф системы Ф. Паулик, И. Паулик и Эрдей (F. Paulik, I. Paulik, Erdey, 1958).

На дериватографе целесообразно записывать термограммы в тех случаях, когда ставится задача прослеживания количественного изменения веса образца в связи, например, с окислением в нем железа и выделением конституционной воды. Нагревание в инертной среде или в атмосфере любого другого газа, а также в вакууме мы проводили в специальной нагревательной приставке к регистратору НТР-62, позволяющей вести опыт в атмосфере аргона, азота, водорода, кислорода и углекислого газа.

Определение закси железа по ходу нагревания проводилось в пробах, нагретых от комнатной до заданной температуры с обычной при регистрации кривых ДТА скоростью после их охлаждения. Методикаальная: растворение пробы в смеси серной и плавиковой кислот и дальнейшее титрование закси железа перманганатом.

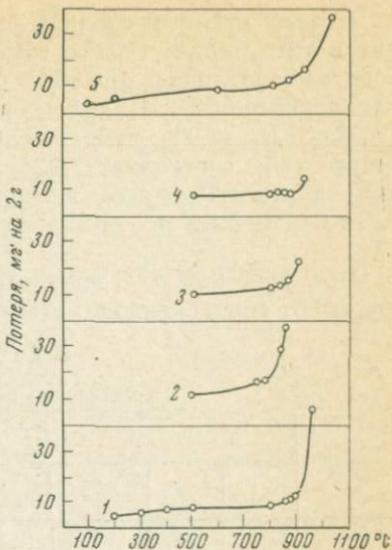
ТРЕМОЛИТ

Тремолит является типичным представителем моноклинных амфиболов, не содержащих FeO или содержащих его в незначительном количестве (до 3%) в виде изоморфной примеси к MgO. Химическая формула тремолита $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2[\text{OH}]_2$. Как и все амфиболы, тремолит встречается в изверженных породах, представляя типичный эпимагматический, сравнительно низкотемпературный минерал, нередко образующийся по кальциево-магнезиальным пироксенам. Его часто находят в метаморфизованных кристаллических известняках и доломитах, а также в кристаллических сланцах и роговиках.

Исследование термического поведения тремолита начато давно. В литературе имеется достаточное количество сообщений, но по некоторым вопросам, а именно о характере диссоциации, температуре обезвоживания, существуют весьма противоречивые данные. К ранним литературным сведениям об изменении тремолита при нагревании можно отнести работу Аллена и Клемента (Allen, Clement, 1908), где авторы попытались определить природу воды в тремолите. Для этого были взяты пять образцов тремолита, два из которых являлись исключительно чистым материалом. Пробы нагревались в атмосфере сухого воздуха до постоянного веса. На основании полученных данных построено пять кривых обезвоживания тремолита. Характер всех кривых одинаков: до 850—900° медленный и плавный подъем, затем резкий скачок вверх (фиг. 1). В результате происходит полная дегидратация минерала. Основываясь на микроскопических данных, авторы утверждали, что

Фиг. 1. Кривые обезвоживания tremolитов (Allen, Clement, 1908)

- 1 — Ham Island, Alaska;
- 2 — Ossing, N. V. Y.;
- 3 — Edwards, N. V.;
- 4 — Russel, N. V.;
- 5 — Ham Island Alaska



кристаллическая структура tremolита остается при этом неизменной и, следовательно, в минерале вода является адсорбционной, химически не связанной, а сам минерал может рассматриваться как твердый раствор. В этой же работе Аллен и Клемент исследовали еще один минерал из группы амфиболов — купфериц. Заключение о природе H_2O они распространяли на все амфиболы.

Выводы Аллена и Клемента об адсорбционной природе воды в амфибалах были подвергнуты сомнению Шаллером (Schaller, 1916), который вычислил соотношение оснований и кислот для тех же самых пяти образцов tremolита. Шаллер предположил, что формула для tremolита $8SiO_2 \cdot 5MgO \cdot 2CaO \cdot H_2O$, а не $3MgO \cdot CaO \cdot 4SiO_2$ и что вода, возможно, является не адсорбционной, если входит в состав минерала в определенном количестве.

Кобленц (Coblentz, 1911) на основании изучения воды в tremolите методом адсорбционного анализа доказал, что вода является конституционной и, возможно, входит в состав минерала в виде OH^- .

Рентгеновские данные, полученные Уорреном (Warren, 1929), подтверждали формулу для tremolита, предложенную Шаллером, а именно $H_2Ca_2Mg_5(SiO_3)_8$.

Позняк и Боузен (Posnjak, Bowen, 1931) провели систематические опыты обезвоживания двух образцов одного и того же tremolita с острова Гэм (Аляска), с которым работали Аллен и Клемент. Повторным определением в образцах установлено содержание воды в одном образце — 2,75, а в другом — 3,37, по данным Аллена и Клемента — 2,31%.

Позняк и Боузн сделали вывод, что выделение воды происходит в три стадии. Особый интерес представляет, по их мнению, вода, выделяющаяся при 900°* (вторая стадия). Ее содержание 2,1% для первого и 2,15% для второго образца. В формуле tremolita $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, предложенной Шаллером и Уорреном, количество воды составляет 2,22%, что хорошо совпадает с данными, полученными Позняком и Боузном. Распад кристаллической решетки tremolита после 900° фиксировался на рентгеновских снимках.

При 1150—1200° С наступает полное изменение структуры tremolита с образованием новых фаз: пироксена (диопсид-клиноэн-

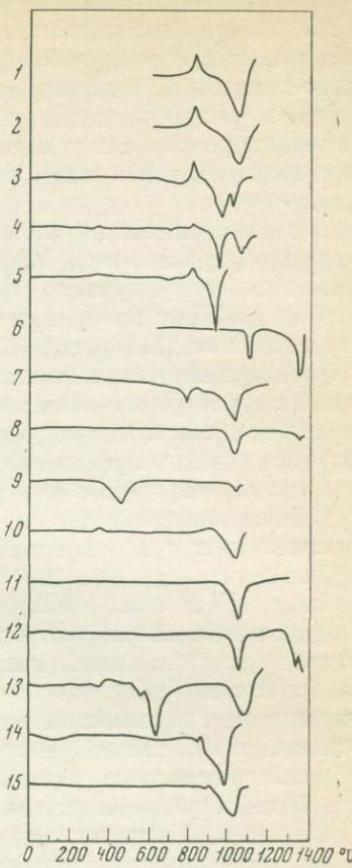
Таблица 1

Химические анализы tremolитов

Компонент	# анализа								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO_2	58,59	57,40	58,55	56,60	55,53	56,33	57,46	55,34	54,40
TiO_2	—	—	Не опр.	Сл.	—	0,06	0,06	0,14	0,10
Al_2O_3	0,10	1,29	» »	1,18	2,98	0,94	0,88	0,90	0,84
Fe_2O_3	—	0,86	—	0,94	5,54	1,35	0,56	0,51	2,14
FeO	—	—	0,31	3,30	0,49	4,93	0,29	0,82	0,51
MnO	—	—	Не опр.	0,20	0,10	0,03	0,05	0,09	Сл.
MgO	24,78	23,91	24,55	22,42	20,35	21,45	24,04	25,87	24,60
CaO	13,95	13,55	13,90	12,86	14,50	13,08	13,51	13,11	9,95
K_2O	0,10	0,11	—	Нет	0,23	0,09	0,18	0,31	1,74
Na_2O	0,12	0,33	0,37	0,42	0,69	0,30	0,35	1,00	4,70
H_2O^+	2,31	2,12	2,43	2,33	0,62	1,25	2,48	1,47	—
H_2O^-	—	—	0,40	—	0,20	—	—	—	—
SO_3	—	—	—	—	0,07	—	—	0,11	—
П. п. п.	—	—	—	—	—	—	—	—	1,45
CO_2	—	Сл.	—	Нет	—	—	0,40	—	—
F	—	—	—	—	—	—	0,20	—	—
Сумма	99,95		100,51	100,25	101,3	99,81	99,86	99,67	100,13
N_g	—	—	1,628	1,636	1,625	1,623	1,623	1,623	1,628
N_p	—	—	1,603	1,607	1,618	1,599	1,602	1,603	1,609

1 — Гем-Айленд, Аляска (Posnjak, Bowen, 1931); 2 — Германия (Pask, Warner, 1954); 3 — Слюдянка (Коржинский, 1956); Красноуральск (Овчинников и др., 1955); 5 — Якутская АССР (Ходак, 1956); 6 — Нижняя Силезия (Kowalski, Oszacka, 1964); 7 — Слюдянка (коллекция П. В. Калинина); 8 — Памир (коллекция М. А. Лицарева); 9 — Слюдянка, Байкал (Мин. музей АН СССР, № 46350).

* — здесь и в дальнейшем температура приводится в °С.



Фиг. 2. Дифференциальные термические кривые нагревания тремолитов

- 1 — Harvard, 97956 (Wittels, 1951);
- 2 — образец Боэна и Поздняка Witte's, 1951;
- 3, 4 — Южная Африка (Vermaas, 1952);
- 5 — Южная Африка (Heystek, Schmidt, 1953);
- 6 — Германия (Pask, Warner, 1954);
- 7, 8 — Восточная Сибирь (Коржинский, 1955, 1956);
- 9 — Урал (Овчинников и др., 1955);
- 10 — 12 — образец Ивановой, 1961;
- 13 — Якутия (Ходак, 1956);
- 14 — Швейцария (Bautsch, 1956)
- 15 — Нижняя Силезия (Kowalski, Oszacka, 1964)

статит) и кристобалита. Суммарная реакция распада решетки тремолита выражается следующим уравнением: $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 + \Delta H \rightarrow 2 \text{CaSi}_3\text{O}_3 \cdot 5\text{MgSiO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Впервые термографическое исследование тремолита провел Уиттес (Wittels, 1951, 1952). Один из образцов принадлежал Аллену и Клементу, другой взят из коллекции Гарвардского университета (Harvard, № 97956) (табл. 1; фиг. 2).

Особенность методики эксперимента, применяемой Уиттесом, состояла в большой скорости нагревания (30°C в минуту) и нагреве в вакууме при остаточном давлении около 1мм рт. ст. Приводимые автором кривые нагревания аналогичны и характеризуются двумя эффектами: экзотермическим (825°C) и эндотермическим ($1000—1050^\circ\text{C}$). Эти эффекты объясняются следующим образом: экзотермический является результатом структурного превраще-

ния, сопровождаемого необратимым сокращением длины волокон на 0,65%, которое наблюдалось с помощью высокотемпературного микроскопа. Это структурное превращение термографически необратимо вследствие близости к реакции распада. По мнению автора, начало разрыва некоторых структурных связей происходит при температуре несколько выше 850° С. Как отмечает Уиттес, это и является препятствием для термографической обратимости эффекта.

Закалочные опыты не обнаружили образования высокотемпературной формы выше 830° С, что затрудняет объяснение природы этого структурного превращения.

Тепловой эффект превращения, определенный автором, оказался равным 2,76 кал/г. Правда, Уиттес отмечал, что точность такого определения невелика, поскольку начало и конец термического эффекта на термограмме лежат на разных уровнях, что затрудняет точное определение площади термического эффекта.

Эндотермический эффект (950—1125° С) Уиттес рассматривает как результат твердофазового распада, который сопровождается образованием псевдоморфного пироксена, кристобалита и воды. Эта реакция идет с поглощением тепла в количестве —6,4 кал/г ($\pm 15\%$).

Вермаас (Vermaas, 1952) среди характеристик широкого ряда представителей амфиболовых асбестов Южной Африки приводит две термограммы волокнистых tremolитов (см. фиг. 2, кривые 3, 4). Кривые нагревания этих образцов не сопровождаются ни химическими анализами, ни оптическими константами. Отмечено лишь, что согласно рентгеновским и спектральным данным оба образца полностью укладываются в интервал соответствующих свойств, характерных для tremolита.

В отличие от Уиттеса, Вермаас при регистрации кривых ДТА проводил нагревание со скоростью не 30, а 15° в минуту и не в вакууме, а в воздушной среде. Приводимые автором термограммы идентичны и характеризуются такими же эффектами, как и кривые Уиттеса: экзоэффект (соответственно 818 и 820°) и эндоэффект (соответственно 940 и 960°). Появление экзотермического эффекта Вермаас объясняет не следствием структурных превращений, как Уиттес, а окислением двухвалентного железа, содержащегося в минерале. Рентгеновские исследования этих образцов, нагретых до 840°, не обнаружили структурных изменений. По мнению Вермааса, это является результатом малого содержания Fe^{2+} в tremolите.

Второй (меньший) эндотермический эффект (соответственно 1010 и 1060°) объясняется присутствием примеси талька. Причину появления экзотермической реакции (350°) на термограмме автор не указывает (см. фиг. 2, кривая 4). Эндотермический эффект (соответственно 940 и 960°) обусловлен твердофазовым распадом кристаллической решетки, сопровождаемым выделением молеку-

лярной воды, образованием пироксена (диопсид-клиноэнститит) и кристобалита.

Хейстек и Шмидт (Heystek, Schmidt, 1953) среди кривых ДТА минералов приводят одну кривую треполита, не сообщая ни химических, ни кристаллооптических данных о минерале. Характерной особенностью этой кривой нагревания является присутствие экзотермического (822°) и эндотермического (950°) эффектов (см. фиг. 2). Экзотермический эффект авторы объясняют окислением железа, присутствующего в минерале, эндотермический — выделением структурной воды. Хейстек и Шмидт полностью согласны с Уиттесом (1952), что продуктами распада являются пироксен (диопсид-клиноэнститит) и кристобалит.

Паск и Уорнер (1954) опубликовали среди серии кривых талька одну кривую нагревания треполита из Германии (см. фиг. 2 и табл. 1). Приводимая термограмма характеризуется двумя эндотермическими эффектами: максимумы при 975 и 1350°C . Природа этих реакций авторами не объясняется.

А. Ф. Коржинский (1955, 1956) приводит термограммы треполитов из Восточной Сибири (см. фиг. 2, кривые 7, 8 и табл. 1). Появление двух эндотермических эффектов он рассматривает следующим образом: в интервале 965 — 1100° — как результат удаления конституционной воды, в интервале 1260 — 1360° — как результат спекания и плавления. Эндотермический эффект с максимумом 780°C (фиг. 2, кривая 7) не обсуждается.

Автор утверждает, что по мере увеличения щелочей в амфиболах температура их дегидратации повышается, а температура спекания и плавления понижается. Происходит сближение температур дегидратации с температурой спекания и плавления. Увеличение содержания железа в амфиболах влияет на понижение температур дегидратации и плавления.

Л. Н. Овчинников, А. С. Шур, Н. Т. Елькина (1955) опубликовали кривые ДТА для амфиболов ряда скарновых месторождений Урала и среди них кривую нагревания треполита (см. фиг. 2, кривая 9 и табл. 1). На термограмме имеется два эндотермических эффекта. Первый эндотермический эффект (414 — 495°) авторы объясняли выделением конституционно-цеолитной воды, которая составляет 50% содержания всей воды в амфиболе. По данным рентгеновского анализа процесс завершается без разрушения кристаллической решетки. Выделение воды Овчинников и другие исследователи связывают с началом окисления закисного железа $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, дающим возможность изоморфной замены в ней OH^{1-} на O^{2-} , что приводит к значительному изменению оптических свойств. Второй эндотермический эффект (1001 — 1075°) авторы объясняют разрушением кристаллической решетки треполита с выделением второй половины конституционной воды с образованием клинопироксена и гематита. Из-за окисления Fe^{2+} определение выделяющейся воды как в первом, так и во втором случаях было затруднено.

В. П. Иванова (1961) приводит термограммы тремолита и тремолит-асбеста, не сообщая ни химических, ни минералогических данных. Автор отмечает только, что кривые нагревания записаны для эталонных минералов (см. фиг. 2, кривые 10—12). Все опубликованные термограммы характеризуются эндотермическим эффектом в интервале температур 1000—1100°. И только одна имеет еще один небольшой эндотермический эффект между 1300—1350° С. Природу эффектов автор не объясняет.

Ю. А. Ходак (1956) в работе о кембрийских доломитовых породах Алдана сообщает о кривой нагревания тремолита. Приводимая кривая ДТА тремолита (см. фиг. 2, кривая 13 и табл. 1) имеет слабые эффекты: эндотермические в интервале 300—370 и 530—560°, экзотермический — 370—420°, интенсивные эффекты: эндотермические при 590—640 и 990—1070°. Объяснений автор не приводит, лишь указывая, что в данном случае тремолит ассоциирует с кальцитом, местами разъеден карбонатами, доломитом и кальцитом.

Бауч (1956) опубликовал ряд кривых нагревания актинолитов и одну тремолита из Швейцарии (см. фиг. 2, кривая 14). Термограмма характеризуется двумя эффектами: экзотермическим — 850—900° и эндотермическим — 900—1000° С.

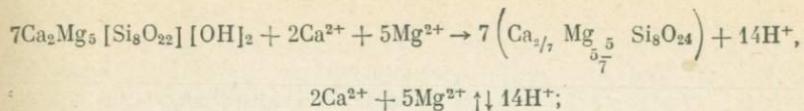
Ковальски и Осцаска (1964) приводят термограмму тремолита из Злоты-Сток (Нижняя Силезия) (см. фиг. 2, кривая 15 и табл. 1). На кривой нагревания имеется два эндотермических эффекта: сильный при 900—1080°, слабый при ~ 890° за счет присутствия примеси кальцита. Природу сильного эндотермического эффекта в интервале температур 900—1080° авторы не объясняют.

Механизм дегидратации и распада решетки тремолита привлек внимание и кристаллохимиков. Первая гипотеза была выдвинута Тило (Thilo, 1939). Согласно этой гипотезе реакция разложения протекает одновременно по всему объему исследуемого кристалла, при этом каждая ячейка, отдавая SiO_2 и H_2O , образует пироксен. Гипотеза Тило была критически рассмотрена и развита Фрименом и Тейлором (Freeman, Taylor, 1960). Они отнесли процесс распада решетки тремолита к топотаксическим превращениям (особый вид топохимических реакций, когда конечная фаза образуется путем постепенных преобразований структуры исходной фазы).

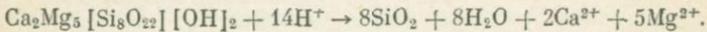
Постепенная перестройка решетки тремолита в пироксеновую происходит в результате миграции катионов в пределах неизмененного кремнекислородного остова. При самодиффузии катионов в пределах решетки образуются акцепторные и донорные области.

Акцепторные области, составляющие $7/8$ общего объема ячеек, принимают катионы из донорных областей, отдавая при этом свои протоны. Благодаря относительно малому движению катионов, акцепторные области могут превращаться в пироксены. В донорных областях структура разрушается. Механизм этого

процесса Фримен и Тейлор описывают следующими реакциями: для акцепторной области



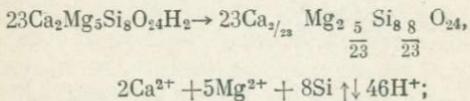
для донорной области



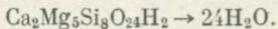
Избыток SiO_2 в донорных областях перекристаллизуется с образованием кристобалита. Разложение пироксена на диопсид-клиноэнстатит авторы не наблюдали.

По идеи Гейя и Ле-Метри (Gay, Le-Maitre, 1961) разрушение донорных областей происходит полностью с образованием пор, а акцепторные области образуют неустойчивый промежуточный продукт. Внутри этого продукта происходит дальнейшая миграция катионов, в результате чего образуются одни области, богатые металлическими ионами, другие — богатые Si. Первые области легко перекристаллизуются, образуя пироксен, вторые перекристаллизуются только после длительного нагревания при 1100° в кристобалит. Механизм представлен следующим образом:

для акцепторной области



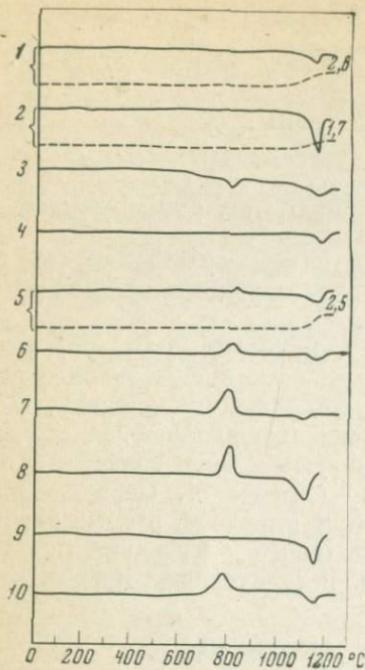
для донорной области



Из литературного обзора можно заключить, что в гношении термического поведения тремолита нет единого мнения. Одни авторы полагают, что вначале происходит дегидратация тремолита, а затем распад решетки, другие — что оба процесса протекают одновременно.

Кристаллохимики поддерживают последнюю точку зрения, но считают, что изменение решетки тремолита протекает через образование промежуточной фазы. А Уиттлс даже выдвигает гипотезу о полиморфном превращении тремолита, предшествующем распаду решетки последнего.

Не ясен вопрос о воде в структуре тремолита. Одни полагают, что структура содержит только группы OH (таких большинство), по мнению других, в структуре минерала содержится и молекулярная вода (H_2O^+) конституционно-цеолитного характера. Разногласия в интерпретации высокотемпературных превращений тремолита являются причиной расхождения и при определении формы самой термограммы. Если обратиться к фиг. 2, то можно



Фиг. 3. Дифференциальные термические кривые нагревания и сопряженные с ними кривые изменения веса (пунктир) tremolитов

- 1, 2 — Байкал (коллекция П. В. Калинина);
- 3 — Прибайкалье (Минералогический музей АН ССР, № 46348);
- 4 — то же, обработанный HCl;
- 5 — Памир (коллекция М. А. Липарева);
- 6 — то же, третий 5 час.;
- 7 — то же, третий 10 час.;
- 8 — то же, скорость нагревания 30 град/мин;
- 9 — р. Слюдянка (Минералогический музей АН ССР, № 46350);
- 10 — то же, третий 10 час.

увидеть, что наиболее общим свойством всех термограмм является эндотермический эффект в интервале 900—1100°. Остальные эффекты на термограммах по существу носят случайный характер и не воспроизводятся у разных авторов.

Отсутствие достаточно убедительных данных о природе эффектов побудило нас предпринять соответствующее исследование в этом направлении, чтобы получить наиболее характерные кривые нагревания для минералов этой группы.

Нами записаны кривые ДТА и сопряженные с ними ТГ (фиг. 3). Все образцы химически проанализированы, и определены оптические константы (см. табл. 1). Как видно, термограммы всех наших образцов в сущности одинаковы. Они характеризуются отчетливым эндотермическим эффектом выделения конституционной воды и разрушения решетки в интервале 1100—1200°. Температурные колебания, возможно, связаны с различным химическим составом. Твердофазовый распад tremolита при нагревании, как и амфиболов вообще, ни у кого не вызывает сомнений. Распад кристаллической решетки приводит к образованию лироксена диопсид-энстатитового ряда, кристобалита и сопровождается выделением структурной воды. По данным Овчинникова и других исследователей, в продуктах распада, наряду с пироксеном, содержатся свободные окислы же-

леза, обычно гематит. Присутствие гематита мы не наблюдали, возможно, потому, что наши образцы содержали малые количества FeO.

Кроме характерного эндотермического эффекта, на кривой образца с Памира обнаруживался один небольшой экзоэффект между 800—900°, такой же, как и на кривых Уиттеса и Вермааса, Хойстека и Шмидта. Как следует из изложенного выше, существует два толкования этого эффекта: Уиттес — за счет превращения в решетку минерала, Вермаас — результат окисления двухвалентного железа.

Согласно нашим данным, величина экзотермического эффекта зависит от степени дисперсности. С ростом дисперсности минерала наблюдается увеличение этого эффекта и смещение его максимума в сторону низких температур — от 850 до 750° (см. фиг. 3, кривые 6, 7). Рентгеновские исследования не выявили каких-либо существенных изменений в структуре тонко растертого образца. Ошибочность гипотезы Вермааса, полагавшего, что этот эффект связан с окислением двухвалентного железа, видна на примере образца № 46 350 (Минералогический музей АН СССР), не содержащего в своем составе FeO. На кривой ДТА тонко растертого образца был зафиксирован четкий экзотермический эффект (фиг. 3, кривая 10), который отсутствовал ранее на обычной кривой (кривая 9).

Для получения дополнительных доказательств того, что окисление не является причиной экзотермической реакции, мы провели ряд прямых определений закиси железа в образце (Памир) с помощью химического полумикроанализа. Определения были сделаны по ходу нагревания в аргоне с одновременной регистрацией кривой нагревания. Результаты определений ничем не отличались от кривой, полученной на воздухе, поэтому мы ее и не приводим.

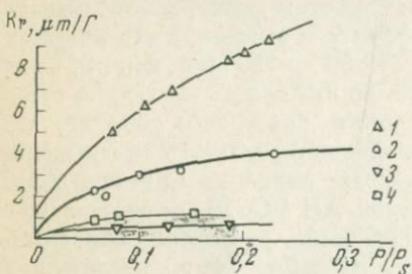
В результате прямого определения содержание FeO при 1200° составляло 0,95%, в исходном — 0,98. Следовательно, окисление в инертной среде двухвалентного железа не происходило, тогда как экзоэффект был зафиксирован. В процессе измельчения этого же образца значительная часть двухвалентного железа переходит в окисную форму (0,98% в исходном, 0,60 — после растирания в течение 10 час.). Вероятно, немаловажную роль при этом играет увеличение общей поверхности минерала и выделяющееся при растирании тепло, но при этом наблюдается резкое усиление экзотермического эффекта. Следовательно, экзоэффект вряд ли связан с окислением Fe^{2+} , как полагает Вермаас.

В лаборатории адсорбции МГУ под руководством Ю. С. Никитина¹ были сняты изотермы адсорбции пара криптона (при температуре кипения жидкого азота — 196° К) на образцах tremolita (Памир, Якутия). Образцы для опытов готовились в идентичных условиях. Экспериментальные данные представлены графически

¹ Пользуемся случаем, чтобы выразить ему благодарность.

на фиг. 4, где на оси абсцисс откладывалась величина относительного давления (P/P_S), на оси ординат — величина адсорбции пара криптона на минерале (a , $\mu\text{m}/\text{g}$).

По кривым адсорбции можно заключить, что tremolite с Памира более тонкодисперсный, чем, например, из Якутии, но дисперсность эта приобретена в процессе генезиса, а не механическим измельчением. По-видимому, отсюда и качественное различие термограмм. Появление экзоэффекта на термограмме памирского образца является следствием определенного измельчения образца. Отсутствие его на других термограммах, возможно, обусловлено



Фиг. 4. Изотермы адсорбции пара криптона на tremolite при температуре кипения жидкого азота (-196°C)

- 1 — Памир, 800° ;
- 2 — Памир 900° ;
- 3 — Якутия;
- 4 — Памир

просто разной степенью дисперсности. Видимо, при измельчении происходит нарушение кристаллической решетки, деформируется структура. При последующем нагревании в температурном интервале $800-900^{\circ}$ идет упорядочение деформированной решетки. Процесс сопровождается уменьшением поверхностной энергии, происходит укрупнение раздробленных кристаллов. Этот процесс протекает экзотермически.

Кривые адсорбции дают очень наглядное представление о том, как уменьшается количество адсорбата на tremolite (Памир), нагретого до 900° , по сравнению с tremolite, нагретым до 800° . Это свидетельствует о сокращении удельной поверхности минерала в этом интервале. Удельная поверхность исследуемых образцов была вычислена по уравнению

$$S = a_m w_m N_A,$$

где a_m — емкость монослоя (в $\text{мол}/\text{г}$) вычислялась по уравнению БЭТ (Герасимов, 1965); w_m — площадь, занимаемая молекулой в плотном монослое криптона ($21,5 \text{ \AA}$); N_A — число Авогадро.

Величины удельной поверхности tremolite (Памир), нагретого до 800 и 900° , довольно определенно указывают на процесс уплотнения материала в интересующем нас интервале температур (табл. 2).

Показателем того, что происходит лишь некоторое преобразование, а не принципиальная перестройка кристаллической решетки,

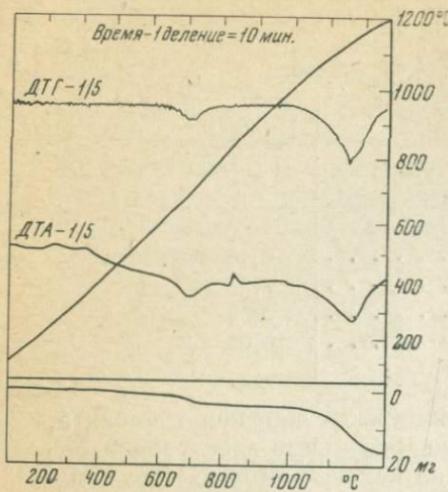
Таблица 2
Удельная поверхность tremolитов

Образец	Удельная поверхность, м ² /г
Исходный, Памир	0,10
Нагретый до 800°, Памир	1,15
Нагретый до 900°, Памир	0,39
Исходный, Якутия, № 46350	0,05

является идентичность дебаеграмм памирских образцов tremolита, нагретых до 900° и исходных. Предварительные электронографические изучения также указывают на какое-то структурное изменение в интервале температур 800—900°, но для определения природы этого явления потребуются дальнейшие исследования.

При сравнении термограмм Уиттелса с нашими обращает на себя внимание тот факт, что хотя кривые нагревания в основных чертах сходны между собой (содержат экзо- и эндотермические эффекты), но отличаются четкостью (резкостью) эффектов. Кроме того, на термограммах Уиттелса эндотермический эффект, обусловленный дегидратацией и распадом кристаллической решетки, сдвинут в сторону низких температур. Для воспроизведения форм термограмм Уиттелса мы увеличили скорость нагревания до 30° в минуту (скорость, с которой он работал). Для записи был взят образец (Памир), состоящий из 50% тонко растертого материала (в целях придания большей эффективности) и 50% нерастертого. Полученная кривая (см. фиг. 3, кривая 8) характеризуется резкими эффектами и аналогична термограмме Уиттелса, исключая сдвиг эндотермической реакции. Это можно объяснить тем, что Уиттелс работал в вакууме. Эндотермический эффект, выражавший реакцию дегидратации tremolита и распада кристаллической решетки, зависит от внешнего давления. При уменьшении давления реакция дегидратации наступает при более низких температурах.

Продолжая разбор эффектов на термограммах, приведенных в литературе, можно указать, что эндотермический эффект в интервале 750—800° возникает, вероятнее всего, за счет примеси кальцита. Эта реакция исчезает на нашей кривой после тщательной отборки под бинокуляром и последующей обработки слабой HCl без нагревания (см. фиг. 3, кривая 4). К аналогичному выводу пришел и Трейбер (Treiber, 1957), который термографически исследовал tremolит с большим содержанием кальцита.

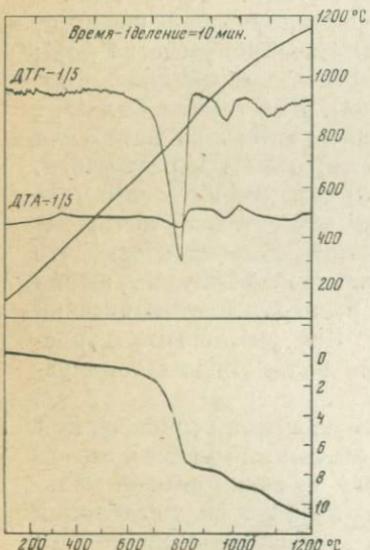


Фиг. 5. Дериватограмма tremолита, Памир

Следующий после реакции распада минерала высокотемпературный эндотермический эффект, отмеченный Коржинским (1955), является результатом частичного и затем полного расплавления. Этот эндотермический эффект, по литературным данным, не характерен, так как его температурная область в основном зависит от состава и соотношения продуктов распада, выделившихся при первом эндотермическом эффекте. В конечном счете он зависит от химического состава. Эндотермический эффект при 500—600°, почти незаметный на наших обычных термограммах трепелита с Памира, но более четко выступающий при записи на дериваторграфе, вероятно, появляется за счет примеси клиногумита (фиг. 5). Добавка всего 5% клиногумита к трепелиту резко изменяет внешний вид термограммы (фиг. 6).

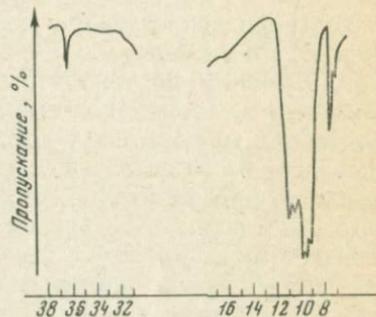
Л. Н. Овчинников соавт. приводят кривую ДТА с сильным эндотермическим эффектом при 400—500°. Авторы объясняют природу этого эффекта выделением конституционно-цеолитной воды. Появление эндотермической реакции при этих температурах не наблюдается ни на наших термограммах, ни на кривых нагревания других авторов.

По вопросу о воде в трепелитах и вообще в амфиболах нет единого мнения. На всех наших термограммах изменение веса образца при нагревании до эндотермического эффекта распада практически не происходит. Чувствительные кривые ТГ на дериваторграфе не обнаруживали выделение воды. И только при эндотермической реакции имеет место резкий перегиб, отображающий скачкообразное выделение воды в момент распада кристаллической решетки. Для подкрепления этого мнения мы



Фиг. 6. Дериватограмма трепелита с 5% клиногумита, Памир

можем привести данные ИК-спектроскопии, которые были получены в лаборатории ИГЕМ Е. С. Рудницкой. Методом ИК-спектроскопии в tremolite обнаружены полосы поглощения гидроксилов и молекулярной воды (фиг. 7). Полосы молекулярной воды с валентными колебаниями 3420 cm^{-1} и деформационными 1620 cm^{-1} постепенно уменьшаются по интенсивности и практически исчезают при 300° . Эту воду со всей очевидностью можно отнести к адсорбционной. Полоса гидроксилов (дублет $3680—3690\text{ cm}^{-1}$) в процессе нагревания до высокой температуры не изменяется.



На основании этого мы полагаем, что высокотемпературная вода амфиболов имеет структурный характер и содержится в решетке минерала в виде гидроксилов.

В итоге проведенного термоаналитического исследования tremolитов можно сделать следующие выводы.

1. Термоаналитически tremolites характеризуются наличием эндотермического эффекта при $1100—1200^\circ$, обусловленного удалением конституционной воды и одновременно распадом кристаллической решетки.

2. При разрушении кристаллической решетки, начиная с 1000° , образуются пироген, кристобалит и вода. Присутствие гематита, как утверждает Овчинников с соавт., мы не наблюдали, возможно, потому, что наши образцы содержали малые количества FeO .

3. Прямыми химическими определениями установлено, что экзотермический эффект при $800—900^\circ$ не является следствием окисления закиси железа, как ошибочно предполагали Вермаас, Хейстек и Шмидт.

4. При увеличении степени дисперсности tremolite изменяются термические свойства минерала: усиливается экзотермический эффект при $800—900^\circ$, смещается его начало с 830 до 750° , а максимум — с 850 до 780° . Выполняется эндотермический эффект распада кристаллической решетки; начало его становится неопределенным и по кривым потери веса может быть отнесено к 900° .

5. Появление экзотермического эффекта, по-видимому, связано с определенной степенью дисперсности материала. При растворении кристаллическая решетка испытывает некоторые деформации. При последующем нагревании, вероятно, идет процесс упорядочения, который сопровождается изменением светопреломления, уменьшением удельной поверхности минерала.

АКТИНОЛИТ

Эти породообразующие минералы широко распространены в природе. По химическому составу они представляют собой тремолиты, в решетке которых часть магния изоморфно замещена двухвалентным железом. К актинолитам обычно относят те разности железистых тремолитов, у которых содержание $\text{Ca}_2\text{Fe}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ колеблется от 10 до 35—40 мол. % или, если исходить из закиси железа, то приблизительно от 4 до 15 вес. % FeO. В некоторых разностях актинолитов содержится MnO, а также иногда алюминий с соответствующим ему в этом случае количеством щелочей для электростатической компенсации зарядов в решетке.

К настоящему времени некоторые представители актинолитов охарактеризованы в отношении ДТА.

Д. С. Белянкин и Е. Д. Донская (1939) приводят для совершенного чистого, изумрудно-зеленого цвета актинолита из Каслинской дачи (Урал) дифференциальную кривую нагревания и изотермическую кривую изменения веса (фиг. 8, кривая 1). Состав и оптические константы этого минерала приведены в табл. 3.

Авторы установили на термограмме этого актинолита при 920—1040° С единственный термический эффект — эндотермический. Они истолковали его как следствие распада решетки актинолита в твердом состоянии с одновременным освобождением конституционной воды. Адсорбционная вода минерала начинает выделяться при низких температурах, и этот процесс продолжается непрерывно вплоть до скачкообразного выделения конституционной воды и даже захватывает часть последней. Начиная с 400—500° идет окисление железа, сопровождающееся побурением минерала и повышением констант его светопреломления. При 600° большая часть железа оказывается уже окисленной. Своими наблюдениями авторы не подтвердили результатов более ранних исследований Коцу и других относительно того, что помимо термического эффекта, отвечающего твердофазовому распаду минерала, имеется еще один, более низкотемпературный (450—520°) эффект выделения воды. Эта вода выделяется из структуры минерала скачкообразно, но решетка последнего при этом сохраняется.

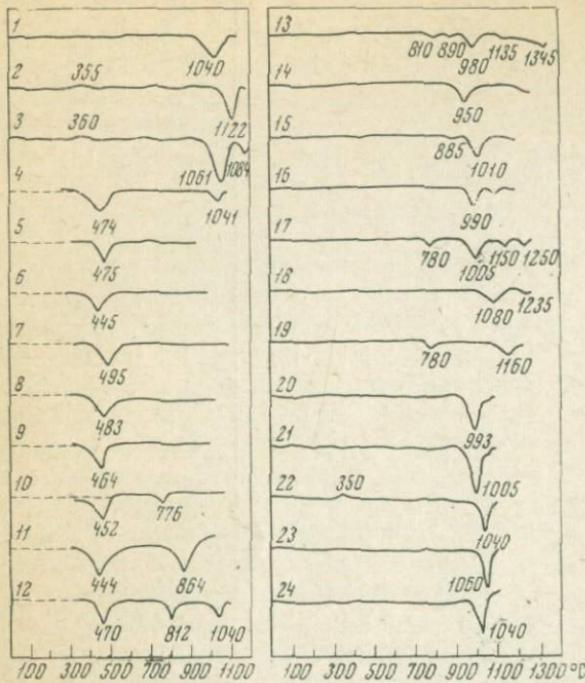
Вермаас (1952) приводит кривые ДТА для актинолитов (см. фиг. 8, кривые 2, 3). Эти кривые не сопровождены ни химическими анализами ни оптическими константами образцов. Отмечено лишь,

Таблица 3

Химические анализы актинолитов

Компоненты	# анализа													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO ₃	52,87	53,04	40,44	58,20	54,20	55,96	55,96	52,68	52,08	53,60	54,23	55,94	54,68	54,99
TiO ₂	0,18	0,32	Сл.	—	—	Не опр.	—	0,56	—	0,34	0,03	Нет	0,05	0,05
Al ₂ O ₃	3,70	4,74	2,28	0,37	1,45	1,93	1,40	4,78	1,37	3,56	0,63	1,45	2,18	2,27
Cr ₂ O ₃	0,27	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,27	0,42	0,25
Fe ₂ O ₃	0,84	0,92	3,36	—	0,47	—	0,47	0,60	0,20	1,86	2,31	0,67	2,70	1,89
FeO	6,56	7,82	12,78	2,91	5,34	3,74	6,63	9,60	15,95	4,80	8,25	5,24	4,65	4,43
MnO	0,12	0,38	1,22	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,17	0,84	0,34	0,20	0,75	0,27	0,11
NiO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,10	Нет	Нет
MgO	20,14	16,78	5,42	25,35	22,82	22,62	20,47	17,47	13,13	20,49	18,17	21,35	19,65	20,03
CaO	41,06	12,22	21,90	11,27	12,47	12,47	13,01	12,00	12,28	9,48	13,92	12,70	12,58	13,30
Li ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,01	0,008
Na ₂ O	}	0,83	0,70	Нет	0,16	0,06	0,17	0,09	0,84	0,50	2,90	0,37	0,37	0,22
K ₂ O		0,83	0,60	—	—	0,04	0,05	0,41	0,55	1,42	0,40	0,19	0,24	0,26
S	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,019	0,013
F	0,04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cl	0,04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	3,73	1,84	3,21	3,05	2,34	2,48	2,30	2,10	3,18	2,20	2,41	0,41	2,49	2,66
H ₃ O ⁻	0,13	—	—	0,20	0,47	0,10	0,20	0,10	0,32	0,08	—	0,07	0,04	—
CO ₂	—	1,64	8,90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,01	—	—	—
Сумма	100,48	101,00	99,51	101,51	99,32	98,91	99,98	101,01	100,40	101,07	100,26	99,44	100,38	100,52
N _g	1,638	1,643	—	1,640	1,638	1,638	1,644	1,659	1,660	1,640	—	1,640	1,641	1,640
N _p	1,618	1,623	—	1,615	1,614	1,614	1,623	1,639	1,635	1,616	—	1,618	1,622	1,617
2V	}	17—18	21	—	16	16	16	22	16	23	—	—	—	—
Номер термограммы (фиг. 8)		1	10	11	13	14	15	16	17	18	19	20	—	—

1 — Каслинская дача, Урал (Д. С. Белянкин, Донская, 1939, 1956); 2 — верхнее течение р. Лозьвы, Урал; 3 — среднее течение р. Ивдель, Урал (Овчинников и др., 1955); 4,5 — нефриты, Восточные Саяны; 6—9 — Восточные Саяны; 10 — Нижне-Исетск, Урал (Коржинский, 1956) 11 — Bautsch, 1956; 12—14 — Урал, Изумрудные копи, Мраморский завод, Кылтымская дача (Сердюченко, 1938).



Фиг. 8. Дифференциальные термические кривые нагревания актинолитов

- 1 — Урал, г Каслинская дача (Белянкин, Донска: 1939);
- 2, 3 — Южная Африка (Vermaas, 1952);
- 4—12 — Урал (Овчинников и др., 1955);
- 13—19 — Восточные Саяны, Урал (Коржинский, 1956);
- 20, 21 — Швейцария (Bau-tsch, 1956);
- 22—24 — по данным В. П. Ивановой (1961)

что оба образца по составу и свойствам полностью укладываются в интервал соответствующих показателей, принятых в литературе для данной разновидности амфиболов. Приведенные Вермаасом кривые ДТА актинолитов однотипны и характеризуются каждой двумя термическими эффектами: экзотермическим при 355 и 360° и эндотермическим с максимумами при 1122 и 1061° соответственно. Не приводя экспериментальных доказательств, автор утверждает, что железо актинолитов не окисляется во время термического анализа вплоть до твердофазового распада минерала. Этот вывод кажется удивительным, поскольку железистая составляющая в актинолитах количественно преобладает над таковой в tremolite. В последних в то же время, по Вермаасу, происходит интенсивное окисление железа с отображением этого на термограммах в виде высокотемпературного экзотермического эффекта, который он предположительно связывает с особыми свойствами решетки минерала, препятствующими окислению железа. Отмеченные выше небольшие экзотермические эффекты при 355 и 360° Вермаас не обсуждает. По рентгеновским данным при твердофазовом эффекте распада актинолита, отвечающем температурам эндотермических эффектов, образуется пироксен диопсид-клиноэнstatит-геденбергитового ряда, кристобалит и выделяется конституционная вода.

В отличие от предыдущих авторов (1955) Овчинников с соавт. получили для всех исследованных ими актинолитов эндотермический эффект на термограммах в интервале 350—500°, связанный со скачкообразным выделением воды амфибола (фиг. 8, кривые 4—12; табл. 4, колонки 2, 3). Второй эндотермический эффект, также связанный со скачкообразным выделением остатков воды, авторы получили не для всех исследованных образцов. Для отдельных образцов, загрязненных механической примесью кальцита, были получены также соответствующие этому минералу термические эффекты. На термограммах термические эффекты кальцита наблюдаются при несколько заниженных температурах для чистого минерала: 700 и 822°, что вполне естественно, принимая во внимание степень разбавления кальцита амфиболом (см. фиг. 8, кривые 11, 12). Авторы отмечают, что потеря веса при нагревании актинолитов на воздухе не соответствует убыли воды в том же температурном интервале вследствие одновременного с дегидратацией окисления железа, ведущего к увеличению веса. Начало окисления относится к температуре первого эндотермического эффекта и приводит к сильному изменению оптических свойств амфиболя, однако кристаллическая решетка минерала при этом не изменяется. Последнее подтверждено специальными рентгеновскими исследованиями авторов.

Таким образом, авторы считают, что дегидратация актинолитов происходит в два приема, каждый из которых ограничен узкими температурными интервалами. В интервале 350—500° (первый этап) выделяется конституционно-цеолитная вода, составляющая около 50% всей воды минерала, причем кристаллическая структура минерала не разрушается, но зато происходит окисление двухвалентного железа. В интервале 950—1100° (второй этап) разрушается решетка актинолита и скачкообразно выделяется вторая часть воды.

А. Ф. Коржинский (1955, 1956) опубликовал 22 термограммы для амфиболов из различных месторождений, преимущественно Восточной Сибири, и в том числе 10 термограмм для актинолитов (фиг. 8, кривые 13—19). Несмотря на некоторую разнохарактерность этих термограмм, выражющуюся в появлении на отдельных термограммах дополнительных эффектов, природа которых автором не обсуждается, А. Ф. Коржинский считает типичными признаками термограмм актинолита два эндотермических эффекта: выделение конституционной воды в интервале 900—1000° и спекание и плавление минерала в интервале 1100—1385°. Температуры этих эффектов автор ставит в связь с содержанием в минерале щелочей и железа. С увеличением щелочей температура дегидратации повышается, а спекания и плавления — понижается. В итоге в особо благоприятных случаях (см. фиг. 8, кривая 19) эти процессы совпадают по температуре и фиксируются единым термическим эффектом при 1160°. Повышение содержания железа в актинолите снижает температуры эффектов дегидратации и плавления.

Бауч (1956) приводит две термограммы актинолитов (см. фиг. 8, кривые 20, 21), содержащих 2, 11 и 2,74% H_2O соответственно. Для образца с меньшим содержанием воды он дает полный химический анализ (см. табл. 3, анализ 11). Автор отмечает, что оба образца при высушивании совершенно не обнаруживают потери веса, а по данным ДТА не видно, чтобы ниже 900° происходила отдача воды. Выделению воды отвечает интенсивный эндотермический эффект с максимумом для одного образца при 993° и 1005° — для другого. Характерно, что с увеличением содержания воды на 0,63% во втором образце наблюдается усиление эндотермического эффекта и соответственное смещение его максимума к более высоким температурам. Рентгеновские снимки, однако, не обнаруживают изменений в структуре образцов. По мнению автора, хотя вода в обоих случаях и различается количественно, она связывается в решетке одинаково в виде групп OH^- . Предположение о том, что избыточная вода второго образца является водой адсорбированной и удерживается в больших пустотах решетки, параллельных оси *C*, маловероятно.

В. П. Иванова (1961) в качестве эталонных термограмм актинолитов считает такие, которые имеют единственный эндотермический эффект в интервале 1000—1100°. Кривые 22—24 (см. фиг. 8) соответствуют эталонным термограммам актинолита, заимствованным из атласа эталонных термограмм минералов названного автора. Природу эффекта актинолита Иванова не обсуждает.

Интересные данные и соображения о поведении актинолита при нагревании приводят Сердюченко (1938), хотя они и не основываются на кривых ДТА. Автор детально изучил изотермическое обезвоживание трех образцов актинолита из месторождений Урала (Изумрудные копи, Мраморский завод, Кыштымская дача). Образцы детально охарактеризованы в отношении химического состава и оптических свойств (см. табл. 3, анализы 12—14). На основании полученных данных по обезвоживанию автор приходит к следующим основным выводам. Вода в составе актинолитов является существенным и постоянным компонентом и участвует в построении решетки минерала. При нагревании актинолитов она выделяется, но не постепенно, а скачкообразно и в несколько приемов. Последнее обусловлено тем, что вода связана в решетке минерала с разными структурными группами: бруситовой, лептохлоритовой, серпентиновой и тальковой, которые теряют ее при разных температурах. По мере выделения воды происходят изменения в структуре актинолита, что вызывает в некоторых температурных интервалах скачкообразное изменение его физических свойств.

Приведенные краткие литературные данные сильно отличаются не только в отношении вида кривых ДТА актинолитов, но и в отношении представлений о природе термических эффектов этих минералов, отображаемых термограммами. Единственно, в чем сходятся все авторы,— это в утверждении обязательности для

Таблица 4
Химические анализы актинолитов

Компоненты	# анализа														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO ₂	55,64	56,66	56,80	55,26	55,64	55,28	55,14	60,41	53,93	54,24	53,00	54,72	53,06	52,43	45,46
TiO ₂	0,12	0,14	0,00	0,05	0,05	—	0,08	Сл.	0,16	Сл.	0,32	0,10	0,43	0,05	0,19
Al ₂ O ₃	0,79	0,94	1,17	1,55	2,23	2,57	0,86	0,17	1,40	2,16	1,59	0,11	2,41	Нет	2,00
Cr ₂ O ₃	—	0,25	—	—	—	—	—	—	—	Сл.	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	2,85	0,35	0,43	0,62	1,48	0,59	2,11	2,85	2,08	1,36	2,50	1,59	2,93	3,20	8,89
FeO	2,39	2,85	2,95	3,94	4,26	5,85	5,99	6,05	9,32	7,28	9,77	10,48	11,47	11,99	14,22
MgO	20,52	23,50	22,81	22,35	20,07	20,02	—	16,69	17,30	19,54	17,31	17,89	14,55	14,10	8,14
CaO	6,91	11,06	11,91	12,83	12,33	13,22	7,90	12,04	12,20	11,91	13,40	13,27	11,46	12,81	13,58
MnO	1,08	0,12	0,29	0,07	0,23	0,14	0,06	0,00	0,14	0,36	Нет	Сл.	0,77	0,52	—
NiO	—	—	0,19	—	—	—	—	—	0,03	—	—	—	—	—	—
K ₂ O	1,93	0,21	0,07	0,23	0,12	0,10	—	—	0,06	—	0,15	0,95	0,24	Сл.	—
Na ₂ O	5,49	1,56	0,37	0,26	1,07	0,32	—	0,77	0,42	0,31	0,74	0,00	1,03	1,43	—
П.п.п.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	2,79	2,51	2,45	2,16	0,70	1,96	—	0,81	2,06	1,87	1,20	0,29	1,96	1,02	6,04
H ₂ O ⁻	—	0,13	0,06	0,10	0,00	0,08	—	0,25	0,23	0,66	0,00	0,53	0,34	0,92	0,88
F	0,09	—	—	0,14	—	0,06	—	—	0,06	—	—	—	—	—	—
Cl	—	—	—	—	—	—	—	—	0,13	—	—	—	—	—	—
CO ₂	—	—	—	0,77	1,50	—	—	—	—	0,51	—	—	—	—	—
Сумма	100,60	100,28	99,50	100,33	99,73	100,19	—	100,04	99,49	100,23	99,98	99,93	100,35	99,78	99,60
<i>N_g</i>	1,630	1,635	1,633	1,636	1,640	1,643	1,646	1,643	1,650	—	1,653	—	—	—	1,633
<i>N_p</i>	1,612	1,614	1,608	1,608	1,615	1,616	1,624	1,620	1,625	—	1,623	—	—	—	1,662
<i>cN_g</i>	14	13	16	15	16	17	—	12	16	—	16	—	—	—	17

1 — Алдан (Иванова); 2,5 — Сев. Кавказ (Шлюшко); 3 — Южный Урал (Меренков); 4, 9, 11 — Красноярский край (Павлов); 6 — Кольский п-ов (Гинзбург); 7 — Дальний Восток (Соколова); 8, 12 — Карелия (Токмаков); 13 — Сев. Кавказ (Лупанова); 10, 14 — Юго-Западная Тува (Еремеев); 15 — Закавказье (Кашкай).

актинолитов высокотемпературного эндотермического эффекта (температурные границы варьируют в пределах 900—1100°), обусловленного твердофазовым распадом минерала, одновременно сопровождающимся скачкообразным выделением конституционной воды. Несомненно, правильно интерпретируются эндотермические эффекты, следующие за разложением актинолита в тех случаях, когда они зарегистрированы как результат спекания и плавления продуктов распада минерала. Что касается термических эффектов, предшествующих разложению актинолита, то в некоторых случаях их появление можно связать с присутствием минералов-примесей, в частности кальцита (эффекты в интервале 700—850°). Во всех образцах актинолита, охарактеризованных Овчинниковым и другими, не ясна природа эффекта при 450—480°. Если он связан, как считают авторы, с выделением конституционно-цеолитной воды минерала, обусловленным перегруппировкой валентных связей в решетке в связи с окислением железа, то спрашивается, почему этот эффект не наблюдается для образцов актинолита у других авторов. Ведь некоторые из этих образцов содержат закись железа в близких или даже значительно больших количествах, чем рассматриваемые актинолиты (см. табл. 3, анализ 9; фиг. 8, криэя 18).

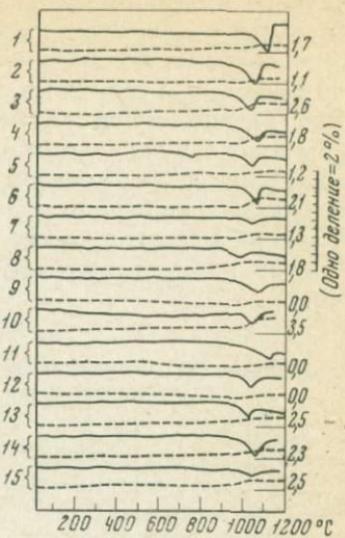
В нашей картотеке кривых ДТА минералов содержится большое количество термограмм актинолитов из различных мест Советского Союза. Многие из них относятся к образцам, охарактеризованным в химическом и кристаллооптическом отношении. Благодаря этому оказалось возможным подобрать довольно обширный термографический материал для соответствующей характеристики этих распространенных представителей группы амфиболов (табл. 4, фиг. 9).

На термограммах каждый из 15 образцов охарактеризован двумя кривыми: ДТА и ТГ, полученными хотя и для разных навесок, но из одной пробы и в одинаковых условиях регистрации, в одном опыте.

В результате проведенных нами термографических исследований выясняется, что характерным и обязательным для актинолитов является присутствие на их термограммах эндотермического эффекта, который, сохраняя одинаковые и сравнительно небольшие размеры у разных образцов, в то же время варьирует по температуре в пределах 950—1150°. Температурное перемещение эффекта несомненно связано с особенностями химического состава каждого данного актинолита и его кристалличностью. Однако прямой зависимости температуры от содержания железа или щелочей в минерале, которую выводят А. Ф. Коржинский, по нашим данным не видно.

Эндотермический эффект актинолита, как следует из литературных, а также и наших данных, является выражением энергетического баланса нескольких взаимосвязанных процессов:

Фиг. 9. Кривые ДТА (сплошные линии) и ТГ (пунктирные) актинолитов. (Номера кривых соответствуют номерам анализов в табл. 5)



а) твердофазового распада минерала, приводящего к возникновению нескольких новых соединений; б) выделения структурной воды; в) окисления (в отдельных случаях) остатка двухвалентного железа.

Твердофазовый распад отчетливо наблюдается как макроскопически (резкое изменение внешней окраски пробы после эндотермического эффекта), так и под микроскопом, а также подтверждается рентгенограммами продуктов нагрева. По Вермаасу, отрицающему возможность окисления железа актинолита в процессе регистрации ДТА с применением воздушной среды, распад приводит к образованию пироксена диопсид-клиноэнстатит-геденбергитовой серии и кристобалита и сопровождается выделением конституционной воды. По данным всех других авторов, занимавшихся изучением поведения этих амфиболов при нагревании, последние интенсивно окисляются и в продуктах распада наряду с пироксеном того или иного состава содержатся свободные окислы железа, обычно гематит. Общепризнанным является также представление о том, что в момент осуществления эндотермического эффекта из минерала выделяется структурная вода. На приводимых нами термограммах это явление хорошо иллюстрируется ступенчатым перегибом кривых потери веса, показывающим скачкообразный характер этого процесса (см. фиг. 9). Различные образцы существенно различаются по величинам потери веса до эндотермического эффекта. Характерно, что это изменение веса происходит постепенно, а отнюдь не скачкообразно и в общем невелико, если исключить возможные потери гигроскопической влажности и CO_2 .

Характерно, что эндотермическому эффекту соответствует существенно меньшее количество выделившейся конституционной воды, чем это следует из конкретного химического состава амфибола. Часть ее теряется до термического эффекта, и это, по-видимому, органически связано с процессом окисления железа. Пытаясь оценить масштабы окисления актинолитов при нагревании и выяснить характер этого процесса, мы провели ряд определений закиси железа в условиях регистрации кривых нагревания на воздухе и в аргоне (динамический метод), а также выдерживали образцы при заданной температуре 5 час. в атмосфере кислорода (статический метод) (табл. 5).

Таблица 5

Содержание FeO в актинолите 9 после нагревания на воздухе, в аргоне и кислороде (в вес. %)

Температура нагревания на воздухе (динамический метод), °C	Содержание FeO	Температура нагревания в Ar (динамический метод), °C	Содержание FeO	Температура нагревания в O ₂ (статический метод), °C	Содержание FeO
0	9,85	0	9,85	300	9,65
500	9,65	—	—	400	9,61
700	7,69	—	—	500	8,13
800	4,42	—	—	600	6,80
900	1,01	1000	9,62	700	3,42
1180	0,34	1200	9,60	900	0,72

Нагревание в аргоне проводилось в специальной нагревательной приставке к прибору НТР-62 в атмосфере тщательно очищенного аргона, который пропускался из газометра через сосуд с металлическим Na, очищаясь, таким образом, полностью от примеси кислорода. Как следует из экспериментальных данных, окисления Fe²⁺ в инертной среде, в аргоне, не происходит. Аналогичный вывод был сделан Ходжсоном и др. (Hodgson, Freeman, Taylor, 1965), которые также не наблюдали окисления крокидолита при нагревании в аргоне. При нагревании актинолита на воздухе или в атмосфере кислорода двухвалентное железо, содержащееся в нем, начиная с 500° окисляется и к моменту распада минерала большая его часть оказывается в трехвалентном состоянии. При нагревании в атмосфере кислорода окисление идет более интенсивно, чем на воздухе. Следовательно, переход Fe²⁺ → Fe³⁺ может совершаться либо на воздухе, либо в атмосфере кислорода, т. е. только с привлечением кислорода извне. Судя по полученным рентгенограммам, решетка минерала не испытывает заметных изменений при этом.

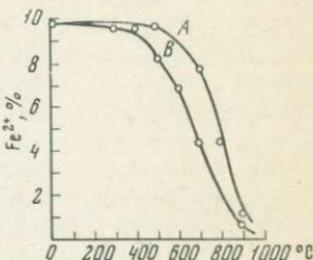
На основании полученных данных построен график изменения содержания FeO в актинолите 9 при нагревании на воздухе

(динамический метод, фиг. 10). Согласно этому графику окисление на воздухе при динамическом методе начинается с 500° и к 900° почти заканчивается, а при статическом методе начало и конец сдвинуты на 100° в сторону низких температур. Эти результаты хорошо согласуются с данными по окислению крокидолита в работе Ходжсона и др.

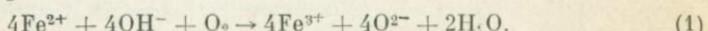
Процесс окисления закисного железа в некоторых амфиболах при нагревании и связанные с ним изменения свойств исследовались Аддисоном с сотр. (C. C. Addison, W. E. Addison, Neal, Sharp,

Фиг. 10. Изменение содержания FeO в актинолите 9 после нагревания на воздухе и в кислороде

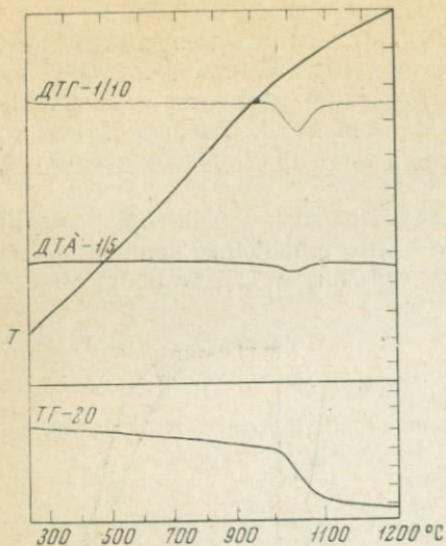
A — динамический метод (нагревание на воздухе);
B — статический метод (нагревание в кислороде)



1962) на примере крокидолита. По их мнению, процесс окисления крокидолита в статических условиях при температуре $400-450^{\circ}$ протекает по реакции



Реакция начинается на поверхности окислением Fe^{2+} кислородом воздуха, но протекает в дальнейшем за счет миграции электронов от атома Fe^{2+} к поверхности с одновременной миграцией протонов. Этот процесс сопровождается выделением воды и уменьшением веса образца. Образующаяся в процессе окисления на поверхности минерала вода по приведенной реакции препятствует миграции электронов, снижая при этом скорость окисления. Если лимитирующей стадией процесса окисления, как утверждает Аддисон и другие, является миграция электронов, то для всех минералов, в которых происходит окисление согласно уравнению (1), энергия активации должна быть величиной одинаковой. Предварительные подсчеты энергии активации актинолита, проведенные по методу, описанному в работе Г. О. Пилояна и О. С. Новиковой (1966), показали хорошую сходимость с данными Аддисона, вычисленными для крокидолита, а именно $E = 33$ ккал/моль. Это наводило на мысль, что механизм окисления крокидолита может быть применен к окислению актинолита. Для этого мы вычислили потерю веса образца 9, используя реакцию (1) для окисления крокидолита. При этом мы учитывали, что потеря веса частично компенсируется поглощенным кислородом воздуха, причем потеря веса до 500° не принималась во внимание как связанная с выделением адсорбционной воды. Полученные данные сравнивались с данными потери веса



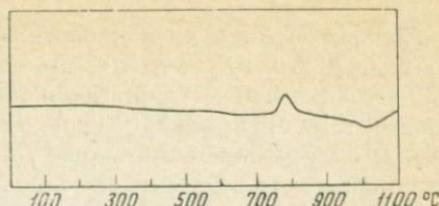
Фиг. 11. Дериватограмма актинолита 9

этого же образца на кривой ТГ дериватограммы (фиг. 11). Эти данные показали неплохую сходимость (табл. 6). Отсюда можно предположить, что механизм окисления крокидолита, описанный Аддисоном и другими, аналогичен механизму окисления актинолита.

Таблица 6
Изменение веса актинолита 9
при нагревании по данным кривых
нагревания и по реакции (1)

Темпера- тура, °C	Окислившаяся FeO, %	Потеря веса, вес. %	
		на дерива- торамме	вычисленная по реакции (1)
700	2,16	0,05	0,04
800	5,43	0,13	0,10
900	8,84	0,20	0,16
700	6,13	0,06	0,06
800	—	—	0,10
900	8,83	0,20	0,20

Фиг. 12. Дифференциальная термическая кривая нагревания актинолита 9, тертого в течение 10 час.



Окисление двухвалентного железа в актинолитах происходит с поглощением кислорода воздуха, но, как мы видим по кривым потери веса, прибавка в весе не наблюдается. Это может иметь место тогда, когда прибавка поглощенного кислорода компенсируется конечной потерей веса за счет выделения воды, а это значит, что кривая ТГ не покажет истинного количества выделившейся воды. Другими словами, при наличии железа в амфиболе нельзя правильно определить содержание в нем структурной воды исходя только лишь из данных потери веса при нагревании, независимо от того, в статических или динамических условиях опыта производились измерения. Истинное количество воды будет, очевидно, равно потере веса на кривой ТГ плюс прибавка веса за счет поглощенного кислорода при окислении Fe^{2+} .

Для иллюстрации того, насколько заметная разница получается в определении H_2O^+ обычным методом Пенфильда и суммированием потери и прибавки веса, приводим данные соответствующих определений (табл. 7).

Как следует из таблицы, расхождения столь существенны, что на это должно быть обращено внимание при определении действительного содержания H_2O в минерале. По-видимому, во всех слу-

Таблица 7

Содержание H_2O (в %) в актинолитах по данным химического и термоаналитического анализов

Образец	Исходное содержание		Содержание H_2O по данным химического анализа	Потеря веса с 500°C	Прибавка веса за счет поглощенного O_2	Истинное содержание H_2O в образце
	FeO	Fe^{2+}				
6	5,85	4,55	1,96	1,9	0,65	2,55
8	6,05	4,70	0,81	1,6	0,70	2,30
12	10,48	8,15	0,29	1,46	1,16	2,62

чаях, когда минерал содержит значительные количества FeO, необходимо как-то учитывать процесс окисления.

По аналогии с tremolитом была записана термограмма тонко растертого актинолита 9 (фиг. 12), на которой обнаружен экзоэффект, отсутствовавший ранее (см. фиг. 9, кривая 9). Очевидно, природа этого эффекта аналогична природе tremolита. По-видимому, это связано с определенным измельчением материала (см. описание tremolита).

ВЫВОДЫ

1. Термоаналитически все актинолиты характеризуются наличием эндотермического эффекта удаления структурной воды и одновременно распадом кристаллической решетки в температурном интервале 1000—1200°.

2. Окисление Fe^{2+} в актинолите происходит в широком интервале температур, начиная с 500°, на воздухе или в атмосфере кислорода, т. е. только с привлечением кислорода извне.

3. Механизм окисления двухвалентного железа в актинолите, по-видимому, сходен с механизмом окисления крокидолита, предложенным Адиссоном и др.

4. Количество H_2O , определенное по кривым потери веса ТГ, равно общей потере веса плюс прибавка веса за счет поглощенного кислорода при окислении Fe^{2+} .

ЛИТЕРАТУРА

- Белянкин Д. С., Донская Е. Д. Термооптическое исследование минерала актинолита.—Изв. АН СССР, сер. геол., 1939, № 1, 95—104.
Иванова В. П. Термограммы минералов.—Зап. Всес. мин. об-ва, сер. 2, 1960, ч. 90, вып. 1, 50—90.
Искюль В. Н. Экспериментальные исследования в области химической конституции силикатов. Хлориты. Петроград, 1917.
Коржинский А. Ф. Термический анализ некоторых роговых обманок Восточной Сибири.—Тр. 1-го совещ. по термографии. Изд-во АН СССР, 1955, стр. 266—271.
Коржинский А. Ф. О зависимости термических свойств амфиболов от содержания в них щелочей.—Докл. АН СССР, 1956, т. III, № 2, 445—447.
Курс физической химии, т. 1. Я. И. Герасимова. Госхимиздат, 1965, стр. 454.
Овчинников Л. Н., Шура А. С., Елькина Н. Т. Термоаналитическое исследование амфиболов.—Тр. 1-го совещ. по термографии, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 251.
Пилояц Г. О., Новикова О. С. О кинетике дегидратации синтетических неолитов.—Неорганические материалы, 1966, т. II, № 7.
Сердюченко Д. П. О воде амфиболов.—Изв. АН СССР, сер. геол., отд. матем. и естеств. наук, 1938, № 2, 269—277.
Топор Н. Д. Комплексный термический анализ минеральных образований с применением дифференциальных кривых потери веса.—Изв. АН СССР, сер. геол., 1964, № 11, 83—89.

- Ходак Ю. А. Изменения кембрийских доломитовых пород Алданского района Якутской АССР под влиянием послеюорских щелочных интрузий.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1956, № 9, 51—73.
- Цветков А. И., Виталь Д. А., Тельтовт М. Ю. Об изучении минеральных образований с помощью сопряженной регистрации кривых нагревания и кривых изменения веса.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1955, № 5, 97—108.
- Addison C. C., Addison W. E., Neal G. H., Sharp I. H. Amphiboles. Part I. The oxidation of crocidolite.— J. Chem. Soc., 1962, 1468.
- Allen E. T., Clement I. K. The role of water in tremolite and other minerals.— Amer. J. Sci., Ser. 4, 1908, v. 26, 101—219.
- Bautsch H. J. Quantitative mineralogisch petrographische Untersuchung des Asbestes von Klettigshammer.— Chemie der Erde, 1956, Bd. 18, N 4, 197—233.
- Coblenz W. W. The role water in minerals.— J. Franklin Inst., 1911, v. 172, N 4, 334.
- Freeman A. G., Taylor H. W. F. Die Entwasserung von Tremolit.— Silikattechnik, 1960, Bd. 11, 390—392.
- Gay P., Le Maître R. W. Some observations on «iddingsite».— Amer. mineral., 1961, v. 46, 92.
- Hodgson A. A., Freeman A. G., Taylor H. F. W. The thermal decomposition of crocidolite from Koegas, South Africa.— Mineral. Mag., 1965, v. 35, N 269, 5.
- Heysek H., Schmidt E. R. The technique of differential thermal analysis and its application to some South African minerals.— Trans. Proc. Geol. Soc. South Africa, 1953, v. 56, 159.
- Kowalski W. M., Oszacka B. Tremolite from zloty Stok (Lower Silesia).— Bull. Acad. Polon. Sci., ser. Sci. Geol. et Geogr., 1964, t. 12, N 3, 143—148.
- Pask I. A., Warner M. F. Fundamental Studies of Talk I Constitution of Talk.— J. Amer. Ceram. Soc., 1954, v. 37, 118.
- Paulik F., Paulik I., Erdey L. Der Derivatograph.— Z. analyt. Chem., 1958, Bd. 160, H. 4.
- Posnjak E., Bowen N. The role of water in tremolite.— Amer. J. Sci., 1931, v. 22, 203—214.
- Schaller W. T. The chemical composition of tremolite.— Bull. U. S. Geol. Survey, 1916, 610, 133.
- Thilo E. Chemische Untersuchungen von Silikaten. IX. Die Umwandlung von Tremolit in Diopsid beim Erhitzen.— Z. Kristallogr., 1939, Bd. 101, H. 4, 345—350.
- Treibler I. Analise termodifferentiale asupra tremolitelor din unele dolomite cristaline (sectorul Izvorul Mures, Reg. Autonomă Maghiara) Studii cercetari geol.— Geogr. Acad. RPR (Cluj), 1957, № 3—4, 317—327.
- Vermaas F. H. S. The amphibole-asbestos of South Africa.— Trans. Proc. Geol. Soc. South Africa, 1952, v. 55, 199—232.
- Warren B. E. The structure of tremolite $H_2Ca_2Mg_5(SiO_3)_8$.— Z. Kristallogr., 1929, Bd. 72, H. 1, 42.
- Wittels M. Structural transformations in amphiboles at elevated temperatures.— Amer. Mineral., 1951, v. 36, № 11—12, 851—858.
- Wittels M. The structural disintegration of some amphiboles.— Amer. Mineral., 1952, v. 37, N 1—2, 8—36.

К ВОПРОСУ О ХАРАКТЕРЕ ВОДЫ В МАГНЕЗИОАРФВЕДСОНИТ-АСБЕСТЕ

Ю. К. Андреев, И. В. Шумихина

В настоящее время определяющая роль воды в виде гидроксильной группы OH при образовании амфиболовой структуры не вызывает сомнения. В некоторых разновидностях амфиболов группа OH частично или полностью может замещаться ее кристаллохимическими аналогами Cl или F.

Теоретическая структурная формула амфибала требует вполне определенного количества OH, которое определяется при силикатном анализе по методу Пенфельда как высокотемпературная вода, выделяющаяся при температуре выше 110°C.

Еще в 1906 г. Замбонини обратил внимание на постоянство содержания воды в глаукофане (2,44—2,87%). Теоретическое содержание конституционной воды в кристаллохимической формуле актинолита и тремолита должно составлять 2,21%. В анализах кристаллически-зернистых амфиболов эта величина с некоторыми отклонениями в общем выдерживается. Когда же дело касается амфиболовых асбестов, и в особенностях щелочных амфиболовых асбестов, в содержании воды, определяемой в анализе как конституционная, наблюдаются значительные колебания.

В целях выяснения природы избыточной воды в составе амфиболовых асбестов были проведены экспериментальные исследования по обезвоживанию и насыщению образцов магнезиоарфведсонит-асбеста. Краткие сведения об этом были помещены в работе, посвященной проблеме генезиса магнезиоарфведсонита и магнезиоарфведсонит-асбеста, опубликованной еще в 1959 г. (Андреев, 1959).

В настоящей статье дается более полное описание этих опытов.

Динамика потери воды и ее природа в амфибалах и амфиболовых асбестах привлекала многих исследователей. Одна из последних работ, посвященных термическому разложению крокидолита, принадлежит Ходжсону (Hodgson, 1965). Им были исследованы

образцы крокидолита из различных месторождений Южной Африки и Австралии (табл. 1). Опыты проводились в атмосфере аргона и кислорода.

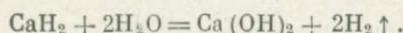
В экспериментах Ходжсона важен факт выделения воды из асбестов при нагревании в две стадии, что подтверждают и наши наблюдения. Наши опыты проводились следующим образом: нарезанный магнезиоарфедсонит (1-УР) с длиной волокна 1—2 мм прокаливался в муфельной печи в течение 2 час. при температуре 700°. Предыдущими опытами было установлено, что при такой температуре магнезиоарфедсонит-асбест отдает практически почти всю воду. Потеря составляет 1,3%. Затем прокаленные навески были помещены в эксикатор с раствором 5% H_2SO_4 ; упругость пара

Таблица 1
Дегидратация крокидолита (по Ходжсону)

Месторождение и № образца	Минимальные и максимальные потери воды, %		Интервалы температур, °C	Стадия потери воды
	атмосфера аргона	атмосфера кислорода		
Westerberg, RS. 1, 2, 8	0,46—0,77	0,48—1,16	100—590	Первая
	1,66—1,73	1,30—1,72	100—550 560—700 450—640	Вторая
Hounslow, RS. 17, 18, 19	0,67—0,79	0,67—0,70	100—600 100—470	Первая
	1,50—1,56	1,57—1,71	560—680 460—540	Вторая
Kuruman, L. 422, 440	1,35—1,42	0,33—0,75	100—600 100—370	Первая
	1,52—1,58	1,78—1,95	600—720 350—720	Вторая
Pomfret Pom. 1, 2, VH	0,53—0,77	0,36—0,59	100—620 100—430	Первая
	1,52—1,90	1,61—2,04	600—730 340—600	Вторая
Malipsdrift M. 4, 5, 9	0,33—0,40	0,23—0,40	100—600 100—430	Первая
	1,37—1,41	1,60—1,70	620—820 350—860	Вторая
W. Australia L. 483	0,63	0,30	100—580 100—330	Первая
	2,14	2,14	580—730 350—500	Вторая

16,5 %. В течение двух месяцев было установлено весовое равновесие. При регидратации образец поглотил 0,61 %.

Для того чтобы сравнить динамику выделения воды у непрекаленного асбеста, который в дальнейшем для краткости будем называть «сырье», и у асбеста, обработанного указанным выше способом (будем называть его «обработанный материал»), были проведены определения воды методом Берга. Сущность метода заключается в измерении объемов газов, выделяющихся при нагревании различных веществ. Объем водяных паров измерить непосредственно нельзя, так как они легко конденсируются. Поэтому навеску асбеста, помещенного в реакционный сосуд, нагревают в муфельной печи и выделяющиеся водные пары пропускают через гидрид кальция:



Выделяющиеся эквивалентные объемы водорода измеряются с помощью специально сконструированной газовой бюретки. После соответствующего пересчета определяют количество воды, выделившейся при данной температуре. Режим нагрева печи: 15 мин.—100°; величина навески от 0,05 до 0,10 г. Магнезиоарфведсонит-асбест, применявшийся при эксперименте, образует упругие и тонкие волокна светло-синего цвета с перламутровым блеском (в нераспущенным агрегате). Удельный вес колеблется от 3,045 до 3,246; температура плавления около 1100°. Показатели преломления $N_g = 1,642$, $N_m = 1,640$, $N_p = 1,633$, $N_m : c = 6^\circ$; плеохроизм: по N_g — светло-зеленый с голубым оттенком, по N_p — бесцветный со слабым желтым оттенком. Химический состав исследованного магнезиоарфведсонита-асбеста (в %): $\text{SiO}_2 = 55,36$; $\text{TiO}_2 = 0,02$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,42$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 10,28$; $\text{FeO} = 2,28$; MnO — следы; $\text{MgO} = 17,58$; $\text{CaO} = 1,28$; $\text{Na}_2\text{O} = 7,80$; $\text{K}_2\text{O} = 1,78$; $\text{H}_2\text{O} = 0,72$; $\text{H}_2\text{O}^+ = 3,16$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0,23$; $\text{NiO} = 0,15$; S — следы; $\text{V}_2\text{O}_5 = 0,04$; сумма 101,09.

Результаты экспериментов получены из двух параллельных определений (табл. 2).

Таблица 2

Сравнительное содержание воды в нарастающих процентах (метод Берга)

Образец	Temperatura pechi, °C									
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Сырье	0,15	0,24	0,37	0,42	0,44	0,44	0,53	0,71	1,30	1,30
Обработанный материал	0,17	0,26	0,35	0,35	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43

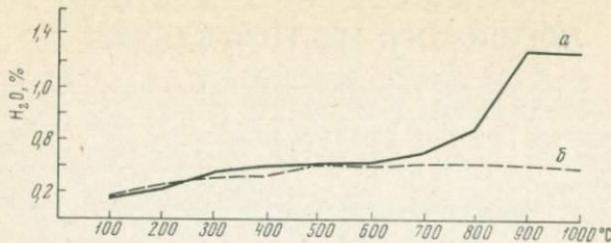


График обезвоживания магнезиоарфведсонит-асбеста, проведенного по методу Берга
а — сырье; б — обработанный материал

Анализ результатов обезвоживания по методу Берга необработанного асбеста и предварительно прокаленного и затем насыщенного материала показывает, что в образцах присутствует два типа воды (см. график). Адсорбционная вода выделяется до температуры 500—600° у образцов магнезиоарфведсонит-асбеста. Обращает на себя внимание одинаковый характер динамики выделения адсорбционной воды у сырья и обработанного материала.

Проведенные исследования отчетливо доказывают присутствие в магнезиоарфведсонит-асбесте двух типов воды: адсорбционной и конституционной. Важным является факт выделения адсорбированной воды в интервалах температур от 100 до 600°, что однозначно доказывается опытами по насыщению предварительно прокаленных образцов и повторному их обезвоживанию.

ЛИТЕРАТУРА

- Андреев Ю. К. Щелочноамфиболовая минерализация в некоторых змеевиковых массивах Урала.— Тр. ИГЕМ, 1959, вып. 39.
Hodgson A. A. The termal decomposition of miscelaneus crocidolites.— Mineral. Mag., 1965, v. 35, 291—305.

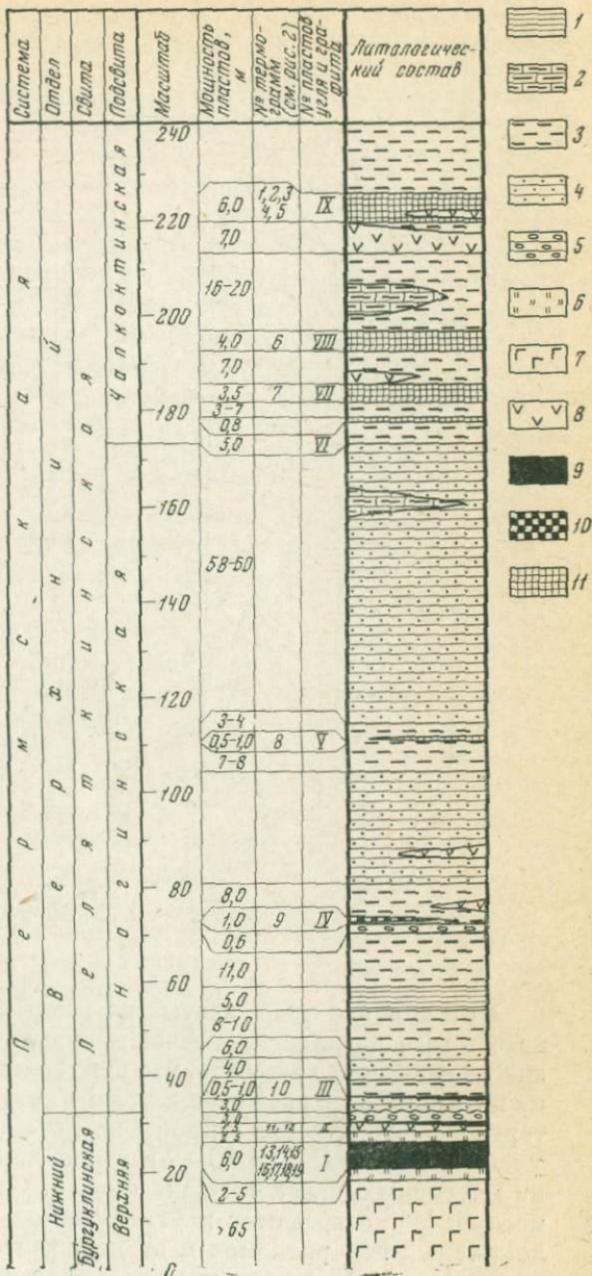
К ВОПРОСУ О ТЕРМОГРАФИИ ГРАФИТОВ И УГЛЕЙ НОГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

T. B. Marinina, T. N. Krasavina

Контактовый термометаморфизм углей вблизи траповых интрузий изучался рядом исследователей (Веселовский, 1940, 1955; Мазор, 1958; Обручев, 1933, и др.). Наиболее подробно этот вопрос рассмотрен в последние годы М. Н. Годлевским и др. (1962), которые указали, что степень метаморфизма углей зависит от расстояния их до интрузива, а графитизация имеет место лишь на контакте с интрузивами и происходит в результате длительного прогревания осадочной толщи при температурах порядка 700—1100° и высоких давлениях. Нами изучалась степень метаморфизма графитов и углей Ногинского графитового месторождения методами минерографии и термографии.

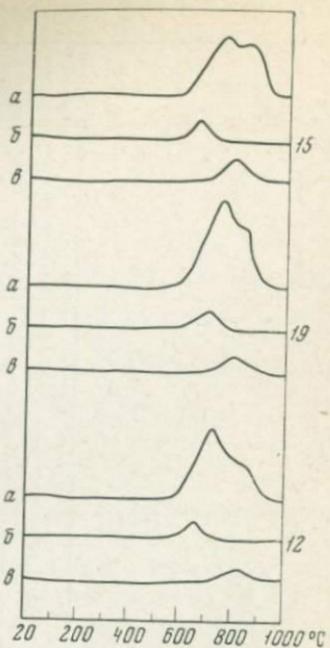
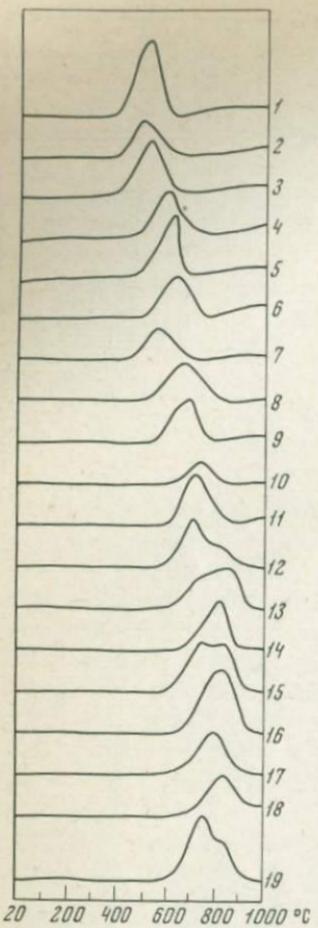
В районе месторождения распространены пермские угленосные осадки, прорванные интрузиями различной мощности и состава. В толще песчаников и алевролитов мощностью 210 м залегает девять пластов графита и угля (фиг. 1).

Минерографическое изучение графитов и углей показало, что в пределах месторождения встречаются угли различной степени метаморфизма. Графитовые руды состоят не только из скрыто-кристаллического, но и явнокристаллического мелко- и крупночешуйчатого графита. Для более точного определения состава графитов и углей в лаборатории термического анализа ВСЕГЕИ было проведено термографическое изучение их методом скоростного микротермического анализа с помощью установки ТУ-1 при средней скорости нагрева 85° в минуту, инертном веществе — глиноземе, концентрации органического вещества в навеске 2—3 %. Получены термограммы 19 проб графита и угля (фиг. 2). На термограммах наблюдаются отчетливые экзотермические эффекты, соответствующие окислению (выгоранию) органического вещества. Начало их колеблется в широком температурном интервале от 390 до 680° и зависит от степени метаморфизма органического вещества.



Фиг. 1. Стратиграфическая колонка Ногинского графитового месторождения

- 1 — аргиллиты;
 - 2 — мергели;
 - 3 — алевролиты;
 - 4 — песчаники;
 - 5 — конгломераты;
 - 6 — роговики;
 - 7 — габбро-долериты;
 - 8 — микродолериты и долериты;
 - 9 — графит;
 - 10 — графитизированный уголь;
 - 11 — уголь



Фиг. 3. Термограммы графитов
а — общая проба;
б — проба скрытокристаллического графита;
в — проба явнокристаллического графита

Фиг. 2. Термограммы графитов и углей
Ногинского графитового месторождения

При анализе проб, взятых из разных по площади участков одного и того же пласта, отмечаются различные температуры начала экзотермического эффекта, что свидетельствует о различной степени метаморфизма графитов и углей. Так, температура начала экзотермического эффекта у проб 4 и 5, отобранных из раздробленного участка пласта IX, на 60—70° выше, чем у проб 2 и 3, отобранных из массивных углей того же пласта. Однако различия в степени метаморфизма графитов и углей небольшие и зависят от наличия локальных зон разломов и от дополнительного прогрева пластов подстилающими маломощными силлами пойкилоофитовых долеритов. Одновременное присутствие в образцах графита скрытокристаллической и явнокристаллической разностей отображается

на термограммах в виде раздвоения экзотермического пика. Для подтверждения этого было проведено раздельное термографическое исследование каждой разности (фиг. 3). Скрытокристаллический графит образует экзотермический эффект в более низком температурном интервале с началом его при 590—610°. Явнокристаллический графит (мелко- и крупночешуйчатый) начинает выгорать при температуре 640—740°, поэтому в пробах, представленных явнокристаллическим графитом, экзотермический эффект сдвигается в область более высоких температур (см. фиг. 2, термограммы 10, 17, 18). Начало экзотермического эффекта у мелкочешуйчатого графита (проба 15) несколько ниже, чем у крупночешуйчатого (пробы 12, 19). В пробах, состоящих из явно- и скрытокристаллического графита, экзотермический эффект протекает в более широком температурном интервале с началом при более низких температурах (см. фиг. 2, термограммы 12, 13, 15, 19). Результаты анализов полностью соответствуют литературным данным (Аронскинд, 1961; Радченко, Коперина, 1960).

Полученные результаты минераграфического и термографического изучения показывают, что графиты и угли Ногинского месторождения по мере удаления от интрузии такситовых габбро-долеритов (сверху вниз по разрезу) образуют метаморфический ряд: крупночешуйчатый графит — мелкочешуйчатый графит — скрытокристаллический графит — графитизированный антрацит — антрацит — полуантрацит — тощий уголь. Превращение каменного угля в уголь, метаморфизованный от тощего до графита, по-видимому, произошло в результате термального воздействия на него интрузии габбро-долеритов. Минераграфическая и термографическая характеристики проб графита и угля приведены в таблице.

В результате минераграфического и термографического изучения 19 проб графитов и углей Ногинского графитового месторождения установлено следующее.

1. Графиты и угли месторождения по мере удаления от интрузии такситовых габбро-долеритов образуют метаморфический ряд от графитов до тощих углей (снизу вверх).

2. Графитовые руды месторождения состоят из скрытокристаллического и явнокристаллического графита. Одновременное присутствие в пробах этих разностей графита отображается на термограммах в виде раздвоения экзотермического пика.

3. Начало экзотермического эффекта на термограммах изученных проб, соответствующее окислению (выгоранию) органического вещества, колеблется от 390 до 680° и зависит от степени метаморфизма органического вещества.

4. Исследованные угли месторождения обладают различной степенью метаморфизма.

Авторы считают своим долгом поблагодарить В. П. Иванову и Ю. Г. Старицкого за ценные советы и указания при выполнении работы.

Минерографическая и термографическая характеристики образцов

Термо-грамма	Пласт	Место отбора пробы по пласту	Выработка; ее глубина, м	Минерографическое описание пробы	Темпера-тура начала экзотермического эффекта, °С
1	IX	Кровля	Скв. 15; 38,4	Уголь тощий, паровично-ножирный	390—400
2	IX	Средняя часть	» 15; 40,8	Уголь тощий	400—420
3	IX	Почва	» 15; 42,6	То же	400—420
4	IX	Средняя часть	» 17; 87,8	Полуантрацит, переходный к тощему углю	480
5	IX	Почва	» 17; 92,3	Полуантрацит	490—500
6	VIII	Средняя часть	» 16; 48	Антрацит	520—540
7	VII	Кровля	» 15; 74	Полуантрацит, переходный к тощему углю	470—480
8	V	Средняя часть	» 40; 68,7	Антрацит	530—550
9	IX	То же	» 31; 112	Графитизированный антрацит, состоящий из антрацита (50%), крупно- и мелкочешуйчатого графита (35%) и других нерудных минералов (15%)	550
10	III	Средняя часть	Скв. 36; 47,5	Графит мелкочешуйчатый с другими нерудными минералами. Порода интенсивно раздроблена	640—660
11	II	То же	Верхняя заброшенная штольня у штакета 320	Графит мелкочешуйчатый (10%) и скрытокристаллический (70%) с примесью кварца	600
12	II	»	Скв. 28; 95,6	Графит крупночешуйчатый (20%), мелкочешуйчатый (50%) и скрытокристаллический (20%) с примесью угля (10%)	590
13	I	Кровля	Береговой обрыв	Графит мелкочешуйчатый и скрытокристаллический	640
14	I	»	Скв. 28; 100,8	Графит мелкочешуйчатый (10%) и скрытокристаллический (45%) с кварцем (40—45%) и рутилом	680
15	I	Кровля	Скв. 28; 101,5	Графит мелкочешуйчатый (60%) и скрытокристаллический (20%) с другими нерудными минералами (20%)	600
16	I	Средняя часть	Береговой обрыв	Графит мелкочешуйчатый (25%) и скрытокристаллический (75%)	670
17	I	То же	Скв. 31; 157	Графит мелкочешуйчатый, интенсивно раздробленный с другими нерудными минералами	670

Окончание таблицы

Термо-грамма	Пласт	Место отбора пробы по пласту	Выработка; ее глубина, м	Минерографическое описание пробы	Темпера-тура начала экзотермического эффекта, °C
18	I	Средняя часть	Главный ствол штолни в 325 м от устья	Графит мелкочешуйчатый (60%) с другими нерудными минералами (40%)	680
19	I	Почва	Скв. 28; 106,5	Графит крупно- и мелкочешуйчатый (40%) и скрытокристаллический (60%)	600

ЛИТЕРАТУРА

- Аронский С. Ш. Первичная технологическая оценка графитсодержащего сырья.—Разведка и охрана недр, 1961, № 12.
- Веселовский В. С. Технология искусственного графита. Госгеолтехиздат, 1940.
- Веселовский В. С. Химическая природа горючих ископаемых. Изд-во АН СССР, 1955.
- Годлевский М. Н., Кравцов Г. С., Сливков В. Н. Вопросы теплообмена интрузива и вмещающих пород и контактовый термометаморфизм углей вблизи трапповых интрузивов. Изд-во СО АН СССР, 1962.
- Дигонский В. В., Крылов В. Н. К вопросу о графитообразовании.—ЖГХ, 1960, т. 33, вып. 3.
- Мазор Ю. Р. О метаморфизме углей Норильского района.—Изв. высш. учебн. завед., Геология и разведка, 1958, № 4.
- Обручев С. В. Тунгусский бассейн (южная и западная часть).—Тр. ВГРО, 1932, т. I, вып. 164; т. II, 1933, т. II, вып. 178.
- Радченко О. А., Коперина В. В. Применение термического анализа к изучению рассеянного органического вещества пород.—Докл. АН СССР, 1960, т. 135, № 3.
- Урванцев Н. Н. Норильское каменноугольное месторождение.—Тр. ГГРУ, 1931, вып. 95.
- Штернберг Л. Е., Касаточкин В. И., Мазор Ю. Р., Мозанкина К. Т., Виталь Д. А. Сравнительное изучение углей различных типов метаморфизма.—Изв. высш. учебн. завед., Геология и разведка, 1961, № 6.

ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВАРИСЦИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ САРЫСАЙ

A. Г. Котлова, Н. И. Щепочкина

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Настоящая работа является началом изучения термических свойств водных фосфатов алюминия и посвящена одному из наиболее распространенных минералов этой группы — варисциту ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Двуводный фосфат алюминия образует две модификации: ромбическую, названную варисцитом, и моноклинную, названную мета- или клиноварисцитом. Следует обратить внимание, что название «метаварисцит» для полноводной формы не совсем правильное. Приято считать, что приставка «мета» характеризует частично или полностью обезвоженную форму. Поэтому точнее называть моноклинную модификацию варисцита клиноварисцитом (аналогично клинобаррандиту — моноклинной модификации баррандита).

Имеется обширная литература, касающаяся оптического и химического исследований варисцита (табл. 1 и 2).

Как следует из таблицы 1, показатели преломления варисцитов колеблются в довольно широких пределах, что объясняется различным содержанием воды (обычно завышенным по сравнению с теоретическим составом) и частичным замещением алюминия железом, хромом или ванадием.

Термическое исследование двуводных фосфатов алюминия началось лишь в последние годы. Из более ранних можно указать на работу по обезвоживанию варисцита из Юты, выполненную Шаллером (Schaller, 1912). Он отметил, что при статическом нагревании порошка варисцита с выдержкой 1—3 дня при температурах 110, 115, 140 и 160° вес его постепенно уменьшался, и при 160° потеря веса составила 22,5%. Цвет образца при этом изменился от бледно-зеленого до лавандово-синего.

Впервые термический анализ к изучению варисцита был применен Мэнли (1950). Он изучал зеленый варисцит американского месторождения Ферфилд, округ Юта. На дифференциальной

Таблица 1
Оптические свойства варисцита по литературным данным

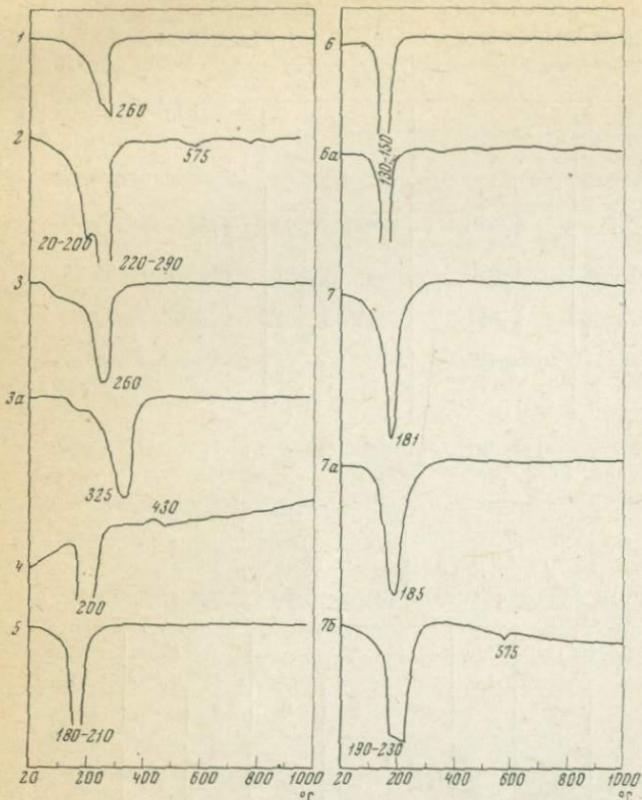
Показатель преломления	Образец				
	I		II	III	IV
	a	b			
N_g	1,576—1,594	1,582	1,595	1,593	1,576—1,595
N_m	1,571—1,588	1,558		1,587	1,565—1,581
N_p	1,554—1,568	1,551	1,565	1,567	1,554—1,577
Оптический знак	Отрицательный	Положительный			В основном отрицательный

I — Larsen, Schaller, 1925 (a — варисцит, б — метаварисцит); II — Manly, 1950;
III — Gucwa, Pelczar, Wieser, 1960; IV — Попова, 1963.

Таблица 2
Химический состав варисцита по литературным данным

Оксид	I	II	III		IV	V			VI		VII
			а	б		а	б	в	а	б	
CaO	0,18	—	—	0,03	0,34	Сл.	Сл.	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	31,25	31,9	21,49	25,55	29,92	29,4	21,1	33,4	32,2	31,4	32,26
Fe ₂ O ₃		—	10,69	4,03	2,60	2,80	Сл.	—	—	—	—
FeO	1,21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cr ₂ O ₃		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
P ₂ O ₅	44,05	46,1	21,94	45,09	41,35	43,0	28,4	45,0	45,3	44,2	44,94
H ₂ O	22,85	22,8	19,68	22,83	24,39	23,9	13,6	21,56	22,7	23,3	22,80
SiO ₂	—	—	24,52	2,75	—	Сл.	37,0	—	—	—	—
MgO	0,41	—	—	—	0,20	»	Сл.	—	—	—	—
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—	»	—	—	—	—
SO ₃	—	—	—	—	—	—	»	—	—	—	—
F	—	—	—	—	—	—	0,08	0,13	—	—	—
Cl	—	—	—	—	—	—	Сл.	—	—	—	—
Сумма	99,95	100,8	98,22	100,28	98,80	99,1	100,1	100,0	100,2	98,9	100,0

I — Petersen, 1871, Мессбах; II — Kleber, Weiner, 1958, Юта; III — Gucwa, Pelczar, Wieser, 1960, Висыновка (а — белый, б — зеленый); IV — Koch, Sarudi, 1933, Железник; V — Попова, 1963, Сарысай (а — мегаколлоидный белый аутигенный, б — кристаллический зеленый метаморфический, в — пересчет зеленого варисцита на чистое вещество); VI — Arridge, Farmer, B. D. Mitchell, W. A. Mitchell, 1933 (а — синтетический варисцит, б — синтетический метаварисцит); VII — теоретический состав варисцита.



Фиг. 1. Дифференциальные термические кривые варисцитов

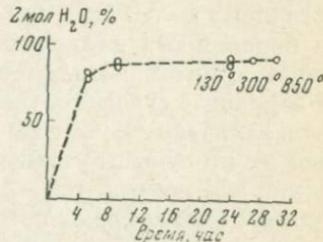
- 1 — Ферфилд, Юта (Manly, 1950);
- 2 — Висынковка, (Gucwa, Pelczar, Wieser, 1960);
- 3 — гелеподобный варисцит;
- 3а — зеленый варисцит (Иванова, 1961);
- 4 — Железник (Koch, Sasaki, 1963);
- 5 — Сарысай (Попова, 1963);
- 6 — синтетический варисцит;
- 6а — синтетический метаварисцит (Arlidge, Farmer, Mitchell, Mitchell, 1963);
- 7 — смесь варисцита с клиноварисцитом из Мессбаха;
- 7а — клиноварисцит из Ферфилда;
- 7б — варисцит из Арканзаса (Cech, Slansky, 1965)

кривой нагревания (фиг. 1, кривая 1) записана одна эндотермическая реакция с пиком 260°. При нагревании выше 260° образец оставался кристаллическим, но определенной структуры не имел. Только при нагревании до 1000° выявилась тридимитоподобная структура. Однако переход в конечную структуру происходит настолько медленно, что на кривой ДТА это никак не выражается. Мэнли отметил, что при нагревании до 300° происходит изменение цвета образца из зеленого в лавандовый, что отражает изменение химического состава варисцита: удаление гигроскопической и кристаллизационной воды.

Клебер и Вайннер (1958) провели обезвоживание ромбического варисцита из Юты (фиг. 2). На основании рентгенографического изучения продуктов прокаливания ими установлено, что обезвоживание варисцита проходит через многие промежуточные ступени и ведет к конечному продукту — кристобалитоподобному AlPO_4 .

Гуква, Пелзер и Визер (1960) изучали варисцит польского месторождения Висынювка. Судя по химическому составу, эти образцы нельзя рассматривать как чистый варисцит, а следует отнести к иромежуточным членам изоморфной серии варисцит $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — штренгит $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (см. табл. 2). Кроме того, белый варисцит содержал большое количество SiO_2 (24%), что авторы объяснили наличием в нем примесей халцедона, кварца и диккита. Гуква с соавт. произвели пересчет химического анализа зеленого

Фиг. 2. Кривые обезвоживания варисцита из Юты



варисцита на структурную формулу $(\text{Al}_{0,79}\text{Fe}_{0,08})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в которой оказался определенный дефицит в содержании алюминия и трехвалентного железа. По мнению авторов, это характерно для всех железосодержащих варисцитов. Формула показывает, что в зеленом варисците только небольшая часть алюминия замещена на трехвалентное железо. После нагревания варисцит независимо от цвета исходного образца становился пурпуровым, что сопровождалось существенным изменением оптических свойств: проявлялся слабый плеохроизм, сильно уменьшился показатель преломления $N_{\max} = 1,482$ и двупреломление 0,003. На кривой ДТА (см. фиг. 1, кривая 2) польского варисцита фиксируются два низкотемпературных эндотермических эффекта: один при 200°, другой при 220—290°. Кроме этого, имеется еще несколько эндотермических эффектов при температурах выше 400°, которые авторы объясняют наличием различных примесей, и в частности кварца. Авторы не приводят каких-либо объяснений низкотемпературного эффекта при 200°. Они лишь отмечают, что гигроскопическая и кристаллизационная вода выделяется в широком температурном интервале от 20 до 290°.

Иванова (1961) приводит термограммы гелеподобного и зеленого варисцитов. Максимум эндотермического эффекта на дифференциальной кривой нагревания гелеподобного варисцита лежит при 260°, а зеленого — при 320° (см. фиг. 1, кривые 3 и 3а).

Кох и Саруди (1963) исследовали варисцит чехословацкого месторождения Железник (см. табл. 2). На кривой ДТА этого образца кроме эндотермического эффекта с максимумом около 200° имеется еще маленький экзотермический эффект при 430°. Однако

никаких объяснений последнего не приводится (см. фиг. 1, кри-
вая 4).

Попова (1963) провела микроскопическое, термическое, хими-
ческое и рентгенографическое исследование варисцитов месторож-
дения Сарысай (см. табл. 1 и 2). Она отмечает, что варисцит в за-
висимости от условий образования имеет различный химический
состав, а отсюда и разные физические, оптические и другие свойст-
ва. На основании химического анализа она показала, что метамор-
фогенному варисциту отвечает формула $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, аутигенному
и гипергенному — $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot aq$, что объясняется адсорбцией
воды на поверхности варисцита. Под микроскопом варисцит об-
наруживает криптокристаллическое, метаколлоидное и кристал-
лически-зёренистое строение. Однако, несмотря на то, что образцы
варисцита отличаются друг от друга по свойствам, термическое
поведение их по существу одинаково: на кривой ДТА один эндо-
термический эффект при $180-210^\circ$ (см. фиг. 1, кривая 5). Кривые
изменения веса показывают потерю кристаллизационной воды при
 250° . При дальнейшем нагревании до $360-650^\circ$ выделяются ос-
татки кристаллизационной воды. Изменение веса при $750-950^\circ$
отвечает, по мнению автора, выделению газов SO_3 , F , Cl .

Эрлайдж, Фэрмер, Б. Д. Митчелл и В. А. Митчелл (1963) синте-
зировали варисцит и метаварисцит. Как следует из табл. 2, синте-
тические варисцит и метаварисцит отвечают формуле $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Именно такое написание формулы этих фосфатов подтверждается
методом инфракрасной спектроскопии. Термическое поведение
синтетических варисцита и метаварисцита одинаково. Оба на кри-
вой ДТА дают глубокий эндотермический пик с максимумом при
 $130-150^\circ$ (см. фиг. 1, кривые б и ба). Однако дебаеграммы этих
образцов различаются весьма существенно. Характерной для вар-
исцита является очень сильная линия $3,05 \text{ \AA}$, а для метаварисци-
та $2,70 \text{ \AA}$. Наблюдается заметное различие и в значениях сильных
линий (табл. 3).

В 1965 г. появилась работа Чеха и Сланского (Čech, Slansky,
1965), которые систематизировали имеющийся разрозненный ма-
териал по исследованию двуводных алюмофосфатов. Они изучили
методом рентгеновского и термического анализов 26 минералов
с формулой $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и на основании собственных и литератур-
ных данных разделили их на три рентгеновские и две термические
группы. Рентгеновские группы соответствовали варисциту, кли-
новарисциту и смеси варисцита с клиноварисцитом. Авторы пока-
зали, что клиноварисцит и варисцит достаточно надежно отличают-
ся рентгенографически (см. табл. 3). Для клиноварисцита ха-
рактерно отражение $2,70 \text{ \AA}$, интенсивность которого оценивается
в 10, а для варисцита характерен рефлекс $3,04 \text{ \AA}$, интенсивность
которого также 10. На рентгенограммах смеси клиноварисцита
с варисцитом присутствуют оба рефлекса, но с меньшими интен-
сивностями. По термическому поведению в первую группу попа-

Таблица 3

Интенсивности линий и межплоскостные расстояния варисцита
и клиноварисцита по литературным данным

Варисцит		Клиноварисцит		Смесь варисцита с клиноварисцитом из месторождения Мессбах, Czech, Slansky, 1965		Синтетический варисцит, Arlidege a. oth., 1963		Синтетический метаварисцит, Arlidege a. oth., 1963	
J	d	J	d	J	d	J	d	J	d
9	5,35	6	6,33	4	6,41	Оч. с.	5,38	Ср.	6,30
6	4,81	6	4,77	9	5,38	С.	4,83	С.	4,78
1	4,49	8	4,54	7	4,82	Оч. с.	4,28	»	4,55
10	4,26	1	4,38	3	4,41	С.	3,90	Сл.	4,43
1	4,06	9	4,27	10	4,27	Ср.	3,64	С.	4,23
6	3,89	3	4,01	5	3,91	»	3,21	Сл.	4,01
5	3,63	<1	3,85	2	3,74	Оч. с.	3,05	С.	3,50
1	3,46	7	3,51	1	3,65	С.	2,92	Сл.	3,24
6	3,34	<1	3,35	5	3,46	»	2,87	»	3,10
3	3,19	5	3,24	<1	3,34	Ср.	2,64	Оч. с.	2,70
10	3,035	4	3,11	3	3,20	»	2,58	Сл.	2,57
8ш	2,89	1	2,99	8	3,04	»	2,49	Ср.	2,50
<1	2,78	10	2,701	1	2,93	»	2,45	Сл.	2,42
<1	2,70	4	2,574	8	2,88	»	2,40	»	2,39
4	2,63	6	2,490	<1	2,81	»	2,34	Ср. сл.	2,28
5	2,56	5	{ 2,422 2,391	5	2,74	Сл.	2,29	Ср.	2,20
						»	2,20	Сл.	2,16
7ш	2,463	6	2,282	7	2,69	Ср. сл.	2,14	»	2,094
3	2,386	6	2,197	<1	2,64	Ср.	2,085	»	2,060
4	2,337	4	2,152	3	2,57	Сл.	2,050	»	2,002
4	2,277	1ш	2,095	6	2,47	»	2,018	С.	1,950
1ш	2,204	5	2,059	3	2,40	Ср.	1,960	Сл.	1,925
3	2,132	3	2,006	4ш	2,320	»	1,945	»	1,853
4	2,093	7	1,951	<1	2,28	Сл.	1,918	»	1,810
2	2,044	2	1,924	1	2,204	Ср.	1,860	»	1,780
3	2,015	<1	1,900	4	2,146	Сл.	1,843	»	1,758
5ш	1,951	3	1,858	2	2,092	»	1,780	»	1,733
3	1,917	2	1,814	4	2,037	Ср.	1,753	Ср.	1,710
4	1,855	3	1,781	1	2,001	Сл.	1,718	Сл.	1,662
3	1,811	4	1,762	4	1,955	Ср.	1,605	»	1,637
2	1,779	2	1,733	2	1,916	»	1,592	»	1,620
6	1,749	5	1,711	1	1,846	»	1,576	»	1,582
3	2,718	<1	1,691	<1	1,791	»	1,559	»	1,530
4	1,673	4	1,662	1	1,756	Ср. с.	1,520	»	1,510
2	1,639	1	1,640	2	1,727	Ср.	1,500	Ср.	1,484
4	1,606	4	1,620	4	1,689				

Таблица 3 (окончание)

Варисцит		Клиноварисцит		Смесь варисцита с клиноварисцитом из месторождения Мессбах		Синтетический варисцит		Синтетический метаварисцит	
J	d	J	d	J	d	J	d	J	d
3	1,589	2	1,604	<1ш	1,658				
<1	1,573	4	1,584	5	1,617				
3	1,557	1	1,555	3	1,599				
<1	1,540	3	1,532	<1	1,583				
4	1,517	4	1,509	4	1,564				
3	1,496	5ш	1,485	<1	1,534				
4	1,445	1ш	1,459						
2	1,428	2	1,438						
3	1,403	1ш	1,424						
2	1,383	3ш	1,401						
3	1,369	<1	1,378						
3	1,341	2	1,360						
1	1,311	3	1,352						
1	1,297	4	1,334						
3	1,283	2	1,314						
1	1,267	3	1,294						
3	1,251	2	1,282						
2	1,235	1	1,268						
1	1,221	3	1,252						
		1	1,246						
		2	1,232						

дают клиноварисцит и смесь его с варисцитом. Кривые ДТА ее характеризуются эндотермической реакцией с пиком 180—210° (см. фиг. 1, кривые 7 и 7a). Сюда относятся клиноварисцит из Ферфилда, Юта, варисциты типа Мессбах, а также варисциты Сарысай, изученные Поповой. Во вторую группу попадают варисциты типа Люцин, т. е. собственно варисцит. Она характеризуется более высокой температурой основного эндотермического пика и иногда двойной эндотермической реакцией (см. фиг. 1, кривая 7б). В последнем случае первый меньший пик наблюдается при 190—205°, а второй, главный, при 230—275°. Сюда же можно отнести кривые, полученные Гуква с сотр., Мэнли, а также кривую гелеподобного варисцита с пиком около 255°, опубликованную Ивановой. Что касается второго ее образца, то Чех и Слански считают сомнительным принадлежность его к группе варисцита, так как температура пика его эндотермического эффекта при 325° значительно выше, чем температура пиков для этого минерала, приводимая до сих

пор в литературе. Однако мы считаем систематизацию литературных данных по дифференциально-термическим кривым, не учитывая условий их записи (скорость нагревания, масса вещества и т. д.), очень приблизительной, так как вид термической кривой сильно зависит от условий эксперимента.

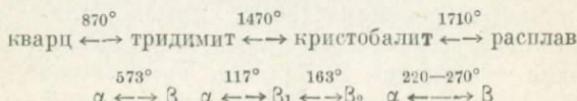
Из приведенных литературных данных следует, что ромбический варисцит и его моноклинная модификация — клиноварисцит довольно близки по своим свойствам. Различаются они в основном рентгенографически. Отличие в оптических свойствах заключается лишь в знаке минерала: варисцит отрицательный, клиноварисцит — положительный. Однако некоторые авторы, в том числе Чех и Слански, считают, что тот и другой имеют одинаковый отрицательный знак.

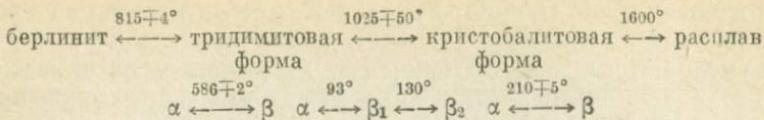
З. Д. Попова, останавливаясь на оптической характеристике варисцитов месторождения Сарысай, указывает, что наряду с оптически отрицательными, иногда встречаются оптически положительные образцы. По-видимому, здесь речь идет о разных модификациях этого минерала.

Кривые ДТА варисцитов и клиноварисцитов (см. фиг. 1) характеризуются большим эндотермическим эффектом с пиком 180—275°, который связывается обычно с потерей кристаллизационной воды. Причем, как установили Чех и Слански, у клиноварисцита он наблюдается при 190—210°, а у варисцита — при 230—270°. В течение дальнейшего нагревания, как правило, никакие эффекты на кривой ДТА не фиксируются. Появляющиеся на некоторых кривых слабые экзо- и эндотермические эффекты при высоких температурах большинством авторов объясняются наличием примесей или же совсем остаются без внимания.

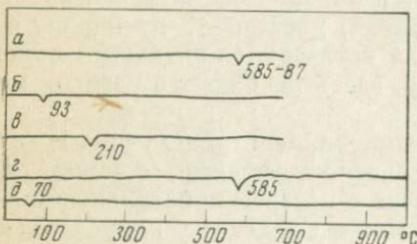
Конечным продуктом нагревания варисцита или клиноварисцита в твердом состоянии является безводный фосфат алюминия. Как известно, в природе AlPO_4 встречается в виде минерала берлинита. По данным Хюттенлöhера (Huttenlöcher, 1935), Штрунца (Strunz, 1941), Грюнера (Grüner, 1945) и других исследователей, природному берлиниту, а также синтетически полученному AlPO_4 свойственны все структурные превращения кварца. Можно предположить, что поведение безводного фосфата алюминия, образующегося при дегидратации варисцита (клиноварисцита), будет аналогично поведению берлинита при высоких температурах. Поэтому представляет интерес краткий обзор литературных данных по высокотемпературным превращениям берлинита.

Схематически области устойчивости полиморфных фаз берлинита по Беку (Beck, 1949) в сравнении с модификациями SiO_2 можно представить следующим образом:





Поскольку высокотемпературные модификации AlPO_4 не имели специальных названий, Бек предложил называть их тридимитовой и кристобалитовой формами AlPO_4 . На кривой нагревания природный берлинит, как и полученный из аморфного материала, дает эндотермический пик при $585-587^\circ$ (фиг. 3, кривая *a*). Для тридимитоподобной формы AlPO_4 характерен острый эндотермический эффект около 93° (см. фиг. 3, кривая *b*), а для кристобалитоподобной — эндотермический пик при 210° (см. фиг. 3, кривая *c*).



Фиг. 3. Дифференциальнопротермические кривые полиморфных форм AlPO_4
a — берлинит;
b — тридимитоподобная форма;
c — кристобалитоподобная форма;
d — синтетический берлинит;
д — реактив AlPO_4 , прокаленный до 1000°

Мэнли (1950) исследовал синтетические молочно-белые кристаллы берлинита, имеющие показатели преломления $N_g = 1,535$, $N_p = 1,525$. На кривой нагревания (см. фиг. 3, кривая *д*) получена одна эндотермическая реакция при 585° , которая отвечает $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращению.

Шафер и Рой (Shafer, Roy, 1957) уточнили приведенные Беком температуры термической устойчивости полиморфных форм AlPO_4 и определили температуру превращения кварцевой формы в тридимитоподобную, как соответствующую $705 \pm 7^\circ$. Построена pT -кривая для этого превращения, и из нее подсчитана энтальпия превращения, равная 262 кал/моль AlPO_4 .

Флёрке и Лахенмайер (Flörke, Lachenmayer, 1962) изучали с помощью ДТА и рентгенографического анализа обратимые превращения AlPO_4 , полученного различными способами. Температура превращения берлинита соответствовала 580° . Тонкокристаллические препараты могут не дать заметного эффекта на кривой ДТА, однако это превращение хорошо устанавливалось рентгенографически. Кристобалитоподобная форма претерпевала полиморфные превращения при 220° , если образцы предварительно прокаливались при температуре около 1300° . С уменьшением температуры прокаливания этот эффект сдвигался к более низким температурам и происходил в широком интервале. Тридимитоподобная форма AlPO_4 имела одно обратимое полиморфное превращение при 90° .

Конечно, температурные интервалы перехода берлинита в тридимито- и кристобалитоподобные формы не будут совпадать с таковыми для превращения AlPO_4 , образовавшегося из варисцита или клиноварисцита, так как исходные структуры их заметно различаются, но последовательность превращений, вероятно, будет одна и та же.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика исходных образцов. Изучение термических свойств варисцита проводилось на двух образцах месторождения Сарысай (Казахстан). Как указывалось выше, варисциты этого месторождения исследовались ранее З. Д. Поповой. Один образец в виде скоплений зеленоватых сферолитов в кварце предоставлен нам сотрудниками ВИМСа, другой — белый с легким голубоватым оттенком опаловидный образец был получен из Минералогического музея АН СССР.

Зеленый варисцит под микроскопом представлял собой сильно анизотропные зернышки, показатели преломления которых, определенные в иммерсионных жидкостях, оказались равными $N_g = 1,593$, $N_p = 1,568$. Минерал двуосный, отрицательный.

Белый варисцит в иммерсионных препаратах имел вид слабо анизотропных агрегатов, средний показатель преломления которых равен $1,577 \pm 0,003$.

Химический анализ образцов проводился двумя способами. В первом случае навеска сплавлялась с содой и фосфор осаждался по молибдатному методу. После осаждения полуторных окислов определялось железо. Алюминий рассчитывался по разности. Во втором случае навеска вещества растворялась в горячей соляной кислоте и фосфор отделялся от полуторных окислов с помощью разделительной колонки. Далее анализ протекал, как и в первом случае. Оба метода дали хорошо совпадающие результаты. Вода определялась, как потеря при прокаливании, щелочи — фотометрическим методом. Поскольку зеленого варисцита было мало, химический анализ его сделан после записи кривой нагревания, а затем пересчитан с учетом воды, определенной методом термического анализа (табл. 4).

Формулы, рассчитанные по результатам химического анализа белого образца $(\text{Al}_{0,98}\text{Fe}_{0,04})_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,25\text{H}_2\text{O}$ и зеленої разновидности $(\text{Al}_{1,06}\text{Fe}_{0,01})_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,18\text{H}_2\text{O}$, довольно хорошо согласуются с теоретическим составом варисцита. Небольшой избыток H_2O в этих образцах можно отнести за счет адсорбированной влаги. Помимо окислов, указанных в табл. 4, спектральным анализом в обоих образцах определено присутствие элементов Be, Mn, V, Cu, Ti, Mg, Cr, а в белом варисците еще Ga, Mo, Zr и Ca.

Исходные вещества изучались рентгенографически (табл. 5). На дифрактограмме белого образца отражения 2,70 и 3,05 Å указы-

Таблица 4
Химический состав исследуемых образцов*

Оксиды	Варисцит зеленый					Варисцит белый		
	весо-вые %	пересчет на 100%	пересчет с учетом H_2O	молекулярные кол-ва	молекулярные отношения	весо-вые %	молекулярные кол-ва	молекулярные отношения
SiO_2	0,35	0,35	0,27	—	—	0,37	—	—
Al_2O_3	42,65	42,38	32,71	0,3207	1,06	30,10	0,2951	0,96
Fe_2O_3	0,70	0,70	0,54	0,0034	0,01	2,31	0,0144	0,04
P_2O_5	56,10	55,74	43,03	0,3030	1	43,60	0,3070	1
CaO	0,84	0,83	0,64	—	—	—	—	—
Na_2O	—	—	—	—	—	0,15	—	—
K_2O	—	—	—	—	—	0,06	—	—
H_2O	—	—	22,81	1,2672	4,18	23,52	1,3067	4,25
Сумма	100,64	100,00	100,00			100,11		

* Аналитик Н. А. Матвеева.

вают на присутствие в нем как варисцита, так и клиноварисцита. В зеленом образце отмечено интенсивное отражение 3,04, что свидетельствует о наличии только варисцита. Были сняты дифрактограммы белого образца, представляющего смесь клиноварисцита с варисцитом¹. По дифрактограммам было установлено, что клиноварисцит в белом образце является преобладающей фазой (фиг. 4).

Термическое исследование образцов проводилось главным образом на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Эрдей. В качестве эталона использовался Al_2O_3 . Скорость нагревания 10—11 град/мин.

В некоторых случаях кривые записывались на другой установке для ДТА, где проба (150—170 мг) и эталон Al_2O_3 в фарфоровых трубочках помещались в отверстия никелевого блока. Спай Pt — PtRh термопары находился в центре вещества. Скорость нагревания около 20 град/мин. На кривой ДТА белого образца, записанной на дериватографе (фиг. 5, кривая а), зафиксирован один интенсивный эндотермический пик около 200°. Навеска вещества в этом случае была 250 мг. Больше никаких термических эффектов на кривой не наблюдалось.

¹ Дифрактограммы были сняты на установке УРС-50И сотрудником Института геологии и разработки горючих ископаемых АН СССР Ю. М. Королевым, за что авторы выражают ему благодарность.

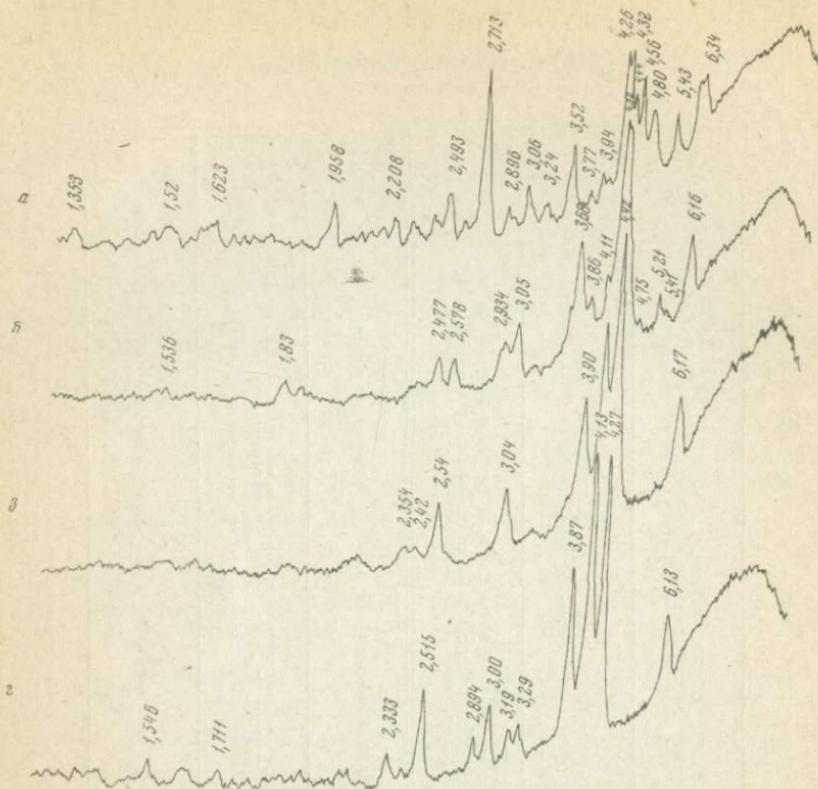
Таблица 5

Интенсивность линий и межплоскостные расстояния исследованных образцов

Смесь клиноварисцита с варисцитом		Варисцит		Смесь клиноварисцита с варисцитом		Варисцит	
J	d (Å)	J	d (Å)	J	d (Å)	J	d (Å)
2	6,54	4	5,85	4	1,66	6	1,34
4	6,00	10	5,34	4 м. р.	1,62	4	1,28
9	5,34	8	4,87	4	1,59	5	1,25
7 ш.р.	4,98	10	4,23	4	1,58	4	1,24
	4,67	6	3,87	4	1,53	<1 м. р.	1,19
10	4,23	5	3,63	4	1,53	3	1,15
5	3,87	8	3,34	4	1,49	3	1,14
9	3,52	7	3,19	3дв	1,44	3	1,14
6	3,22	10	3,04	3	1,41	3	1,12
7	3,05	10	2,89	3	1,40	2	1,07
7	2,98	2р	2,58	8	1,35	2	1,06
6	2,90	8	2,45	1	1,34	2	1,05
10	2,70	<1ш	{ 2,38	2	1,32	3	1,04
			{ 2,29	6	1,30	1	1,04
8	2,48	<1ш	{ —	1	1,29	1р. дв	1,01
4	2,40		{ 2,01	2	1,27		
6ш	2,29	5дв	{ 1,95	2	1,26		
7	2,21		{ 1,92	3	1,25		
7	2,17	6	1,85	4	1,23		
<1			{ —	4	1,22		
			— 9	1,75	4		
			— 2	1,72	1	1,20	
			— 5	1,67	6	1,19	
10	1,95	6 ш. р.	1,59	2	1,19		
3	1,90	5	1,56	1	1,17		
3р	1,86	7	1,52	1	1,15		
3	1,78	6	1,49	6	1,13		
3	1,75	7	1,44	2	1,11		
3	1,72	6	1,40	2	1,07		
4	1,69	4дв	1,37	5	1,04		
				2	1,03		

Кривые ДТА зеленой разновидности характеризовались ступенчатой эндотермической реакцией с перегибом в области 160—180°, пиком около 270° и небольшим экзотермическим эффектом около 660—680°. Записана кривая ДТА для навески 400 мг (фиг. 6).

Анализируя результаты термического, оптического и рентгенографического исследований двух образцов варисцитов месторожде-



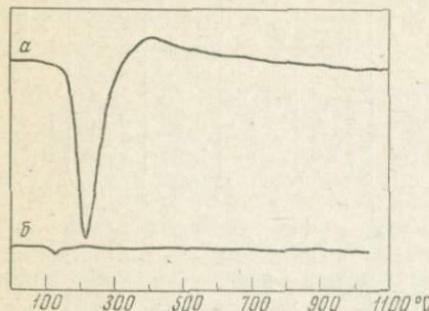
Фиг. 4. Дифрактограммы смеси клиноварисцита с варисцитом
а — исходная «смесь»; нагретая, °С: б — до 360; в — до 700; г — до 1060

ния Сарысай, можно заключить, что зеленый образец действительно представляет собой варисцит, а белый — смесь клиноварисцита с варисцитом. Для краткости изложения последний в дальнейшем будем обозначать как «смесь».

В процессе эксперимента выяснилось, что в данном конкретном случае навеска вещества несколько влияет на температуру пика эндотермической реакции «смеси». Оказалось, что при скорости нагревания 10—11 град/мин изменение массы вещества от 150 до 580 мг вызывает сдвиг температуры пика со 190 до 230° (табл. 6).

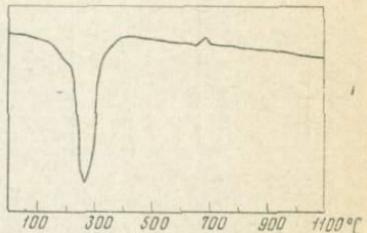
Дериватограммы варисцита разной массы не дали заметного сдвига температуры пика эндотермической реакции. Так, при навесках 200, 300, 400 и 500 мг эндотермический пик наблюдался примерно при 270° (табл. 7). Температура же перегиба эндотермического эффекта с увеличением массы образца увеличилась со 160 до 180°. Влияние навески на температуру экзотермического пика

специально не исследовалось из-за отсутствия материала. Замечено только, что с уменьшением навески с 400 до 300 мг экзотермический эффект становится более широким и расплывчатым. Потеря веса как варисцита (22,5—23,0%), так и «смеси» (22,6—23,1) довольно хорошо согласуется с теоретическим количеством воды в минерале.



Фиг. 5. Дифференциально-термические кривые

a — исходного белого образца; *b* — прокаленного до 1100°



Фиг. 6. Дифференциально-термическая кривая варисцита

Термовесовые кривые дали возможность количественно проследить обезвоживание образцов и рассчитать потерю веса на разных этапах нагревания. Так, у варисцита (см. табл. 7) до основного эндотермического эффекта в области перегиба кривой (120—160°) терялось около 1% веса, остальная потеря веса приходилась главным образом на основную эндотермическую реакцию. Постепенное уменьшение веса наблюдалось до конца опыта. Исключение составлял опыт, где навеска вещества была 200 мг и потеря

Таблица 6

Термоаналитические результаты нагревания смеси клиноварисцита с варисцитом

Навеска, мг	Температура эндотермического пика, %	Потеря веса, %			
		общая	0—120°	120—400°	400° до конца нагрева
150	190	23,40	0,30	22,30	0,50
250	200	22,88	0,40	22,20	0,28
300	195	23,40	0,33	22,27	0,53
400	210	22,60	0,25	22,33	—
580	230	22,95	0,11	22,76	0,08

Таблица 7

Термоаналитические результаты нагревания варисцита

Навеска, мг	Температура эндотермического пика, °С	Температура перегиба эндотермического эффекта, °С	Температура экзотермического пика, °С	Конечная температура опыта, °С	Потеря веса, %				
					общая	0—120°	120—160°	160—400°	400° до конца
200	270	160	—	580	22,5	Нет	1,00	21,50	Нет
300	270	170	660	810	23,0	»	0,85	21,93	0,22
400	270	175	680	1100	22,95	»	0,87	21,63	0,45
500	270	180	—	440	Весовая кривая бракована				

веса закончилась при 400°. При нагревании «смеси» (см. табл. 6) до 120° потеря веса составила 0,11—0,50%, т. е. адсорбированная вода присутствовала в ней в незначительном количестве. Основное уменьшение веса (22,20—22,76%) приходилось на температурную область эндотермического эффекта (120—400°). С 400° и до конца опытов вес образца уменьшался медленно и потеря при этом составила всего 0,1—0,5%. Такое последовательное обезвоживание образцов хорошо отражается на кривых ДТГ, иллюстрирующих скорость изменения веса проб.

Небольшая потеря веса, наблюдающаяся после эндотермической реакции до конца опыта, вероятно, вызвана удалением летучих F, Cl, SO₃, которые в незначительных количествах определены З. Д. Поповой в варисцитах Сарысай (см. табл. 2).

Следует обратить внимание на цвет прокаленных проб. Белый порошок «смеси» после потери кристаллизационной воды становился сиреневатым. Этот оттенок постепенно усиливался с нагреванием, и образцы, прокаленные до 1100°, имели сиреневую окраску. Зеленоватый исходный варисцит после дегидратации стал сиреневым. Эта окраска сохранялась в образцах, нагретых до температуры экзотермического эффекта. Пробы варисцита, прокаленные выше этой температуры, имели слегка желтоватый, почти белый цвет. С чем связано такое изменение окраски, сказать трудно. Можно предположить, что это влияние микропримесей. Как отмечалось выше, в литературе имеются указания на странное изменение цвета у варисцитов при прокаливании, однако какие-либо объяснения этого явления отсутствуют.

Дегидратация. Из анализа дериватограмм варисцита и «смеси» следует, что основное количество воды выделяется в интервале от 120 до 340—400°. Рентгенографическое исследование показало, что кристаллическая структура обоих образцов после обезвоживания в какой-то степени сохраняется (см. фиг. 4). Оптические

свойства при этом меняются более наглядно. Средний показатель преломления «смеси» уменьшается от 1,577 до $1,474 + 0,004$. Показатель преломления варисцита находится в пределах 1,453—1,444. (Y исходного образца $N_g = 1,593$, $N_p = 1,568$.) Было замечено, что после годового хранения на воздухе «смеси», нагретой до 320° , ее показатель преломления сильно увеличился. Он оказался больше 1,520 (более точно не определен из-за отсутствия пробы). Этот факт натолкнул на мысль, что структура образцов после обезвоживания не является устойчивой, а со временем частично или полностью восстанавливается до первоначального состояния.

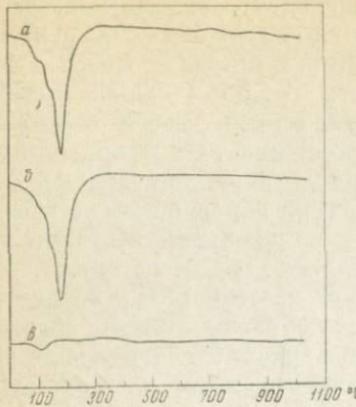
Была осуществлена серия опытов по всестороннему исследованию проб, насыщенных водой, для чего образцы «смеси», нагретые до 350, 400, 500, 600 и 700° , и образцы варисцита, нагретые до 430, 600 и 750° , помещались в экскатор с насыщенным раствором медного купороса, создающего относительную влажность 98° . Для установления сроков насыщения периодически отбирались пробы «смеси» и определялись их показатели преломления. Поскольку содержание воды в пробах было величиной переменной, то брался средний показатель преломления с указанием верхнего и нижнего пределов. Определены значения показателей преломления проб до и после выдержки в экскаторе (табл. 8).

Таблица 8

Зависимость показателя преломления от температуры предварительного нагревания и последующего насыщения водой смеси варисцита с клиноварисцитом

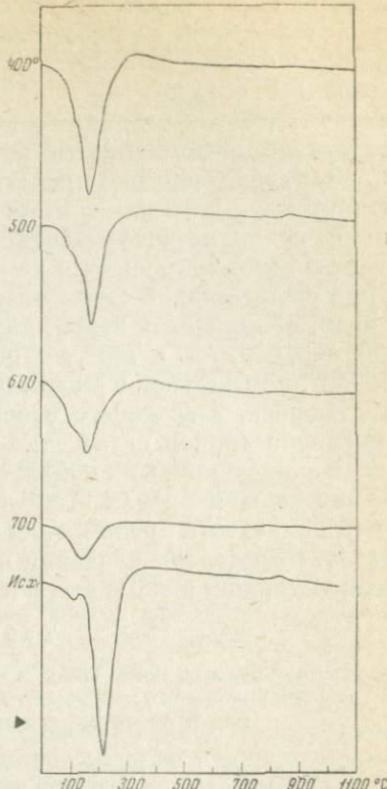
Температура предварительного нагревания образца, $^\circ\text{C}$	Средний показатель преломления образца	
	после нагревания	после поглощения воды
350	$1,480 \pm 0,005$ $1,485 > N > 1,476$	$1,515 \pm 0,006$ $1,521 > N > 1,510$
400	$1,475 \pm 0,002$ $1,476 > N > 1,473$	$1,518 \pm 0,008$ $1,527 > N > 1,510$
500	$1,475 \pm 0,005$ $1,481 > N > 1,470$	$1,509 \pm 0,012$ $1,521 > N > 1,497$
600	$1,473 \pm 0,003$ $1,476 > N > 1,470$	$1,497 \pm 0,004$ $1,521 > N > 1,493$
700	$1,463 \pm 0,004$ $1,467 > N > 1,459$	$1,479 \pm 0,004$ $1,484 > N > 1,474$

Насыщенные водой пробы исследовались на дериватографе. Регидратированный варисцит, предварительно нагретый до 430 и 600° , дал на кривой ДТА (фиг. 7, кривые *a*, *b*) трехступенчатый эндотермический эффект, ступеням которого соответствовали



Фиг. 7. Дифференциальные термические кривые регидратированного варисцита, выдержанного в течение 28 суток в эксиликаторе с относительной влажностью 98% и предварительно нагревенного

α — до 430°; *β* — до 600°; *γ* — до 750°



Фиг. 8. Кривые ДТА регидратированной «смеси»

четкие минимумы на кривой ДТГ. Экзотермический эффект не обнаружен. Возможно, что причиной этого были сравнительно маленькие навески вещества. На кривой ДТА регидратированной «смеси», предварительно нагретой до 400, 500 и 600°, наблюдалась эндотермический пик при 160—175° и небольшой перегиб в области 110—120° (фиг. 8). Кривые ДТГ при этих температурах имели ясные двойные минимумы.

Анализируя дериватограммы, можно сделать вывод, что образцы варисцита и «смеси», предварительно нагретые до 600°, способны частично восстанавливать кристаллизационную воду. У насыщенных проб, предварительно нагретых до 700 («смесь») и 750° (варисцит), на кривых ДТА наблюдался широкий эндотермический эффект с пиком при 120—150°. На кривых ДТГ ему соответствовал широкий минимум. Можно предположить, что в этом случае присутствовала только адсорбированная вода. С увеличением температуры предварительного нагревания уменьшались величина эндотермического эффекта и общая потеря веса насыщенных проб.

На основе термовесовых кривых проведено условное распределение потери веса по температурным этапам, соответствующим выделению адсорбированной и кристаллизационной воды в насыщенных образцах.

Принимая количество кристаллизационной воды в исходном варисците 22,5, а в «смеси» 22,3% (средняя потеря веса, приходящаяся на основной эндотермический эффект), мы рассчитали количество вещества, вновь поглотившего кристаллизационную воду (табл. 9).

Таблица 9

Условия опытов и результаты нагревания насыщенных образцов, предварительно нагретых до различных температур

Смесь клиновариаси- та с варисцитом	Образец	Навеска, мг	Температура пред- варительного нагре- вания, °C	Время выдержки в атмосфере с относи- тельной влажностью 98%, сутки	Температура андо- термического пика, °C	Потеря веса, %				Расчитанный пока- затель предломления
						общая	до 120°	120—160°	160—400°	
Варисцит	220	430	28	175	14,32	3,64	2,73	7,73	0,22	46,49
	220	600	28	175	13,54	4,09	2,73	6,50	0,22	41,02
	190	750	28	120	2,31	1,58	0,53	—	0,20	2,35
	280	Исходная	37	205	24,82	1,79	22,32	0,71	100,00	
	340	350	37	173	13,44	2,94	9,79	0,71	43,90	1,514
	330	400	37	170	14,81	3,48	10,45	0,85	46,86	1,518
	120	500	37	160	10,82	1,67	8,33	0,83	35,70	1,506
	250	500	37	170	14,80	4,28	9,84	0,56	44,12	1,514
	200	600	37	158	10,90	3,40	6,65	0,85	29,82	1,499
	300	700	37	130	3,67	3,33	1,50	0,33	6,70	1,474

Опыты по насыщению прокаленных проб показали, что после удаления кристаллизационной воды исходная структура как варисцита, так и «смеси» разрушается примерно на 50%. Дальнейшее повышение температуры термообработки «смеси» уменьшает количество вещества, способного поглощать кристаллизационную воду, что указывает на продолжающееся постепенное изменение структуры.

В случае варисцита картина несколько иная. Нагревание обезвоженных образцов вплоть до температуры, предшествующей экзотермическому эффекту, по кривой нагревания исходного вещества, почти не вызывает изменения структуры, возникшей при дегидра-

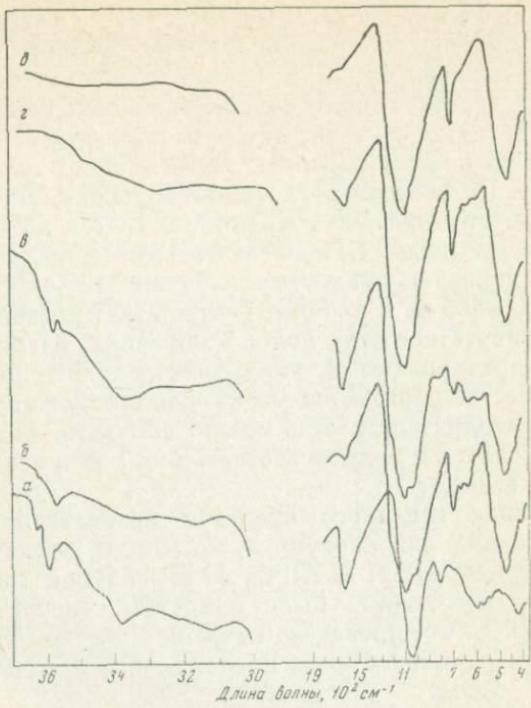
тации. При нагревании до температуры несколько выше экзотермической реакции наблюдаются полное разрушение исходной структуры и образование новой фазы, о чем свидетельствуют опыты по регидратации (см. табл. 9).

Для того чтобы подтвердить рассчитанное нами процентное количество вещества, восстанавливающего при регидратации исходную структуру, мы подсчитали средние показатели преломления для «смеси» и сравнили их с определенными экспериментально. При этом для исходного вещества принято $N = 1,577$, для конечного продукта, исследования которого описаны ниже, $N = 1,466$. Рассчитанные показатели преломления насыщенных проб хорошо совпали с их средними значениями, определенными в иммерсионных препаратах (см. табл. 8).

Используя данные о степени превращения исходной структуры «смеси» в новую фазу и соответствующие им температуры, полученные из опытов по насыщению, мы рассчитали энергию активации этого процесса и определили температуру, при которой он проходит с заметной скоростью. Небольшое число опытов по насыщению варисцита не позволило провести подобный расчет для этого случая. Методика вычислений описана в работе Пилояна и Новиковой (1966). Полученные результаты показали, что энергия активации процесса невелика: $2 - 3 \cdot 10^3$ ккал/моль. Температура, при которой образование новой фазы проходит с заметной скоростью (динамическое нагревание со скоростью 10—20 град/мин), приблизительно равна 600° . Как увидим ниже, она вполне соглашается с результатами, полученными при изотермическом нагревании «смеси».

Для подтверждения выводов об изменении структуры исследуемых образцов при нагревании, сделанных главным образом на основании термоаналитических расчетов кривых нагревания насыщенных образцов и изменения их показателей преломления, были сняты инфракрасные спектры исходной «смеси», а также дегидратированных образцов (фиг. 9)¹. ИК-спектр исходной «смеси» характеризуется интенсивной основной полосой около 1050 см^{-1} с небольшой ступенькой у 1150 см^{-1} , более слабой полосой 835 и двумя полосами около $605 - 575$ и 425 см^{-1} . Все эти полосы характерны для аниона PO_4 . Около 1650 см^{-1} находится сильная полоса, соответствующая деформационным колебаниям кристаллизационной воды. В валентной области колебаний групп OH наблюдается широкая полоса с четкими максимумами: $3620 - 3588$, 3370 со ступенькой у 3450 и 3120 см^{-1} . Прогревание «смеси» при 360° привело к заметному уменьшению интенсивности полос 3580 и 3360 , исчезновению максимумов 3620 и 3450 , а также сдвигу полосы 3120 к 3170 см^{-1} . Уменьшается интенсивность полосы

¹ ИК-спектры варисцита записаны Е. С. Рудницкой, за что авторы выражают ей благодарность.



Фиг. 9. ИК-спектры «смеси»

α — исходной; нагретой, °С: б — до 360; в — до 400 и регидратированной; г — до 600 и регидратированной; д — до 700

деформационных колебаний воды 1650 см^{-1} и появляется ступенька около 1560 см^{-1} . Основная полоса валентных колебаний в тетраэдрах PO_4 расширяется, и максимум ее смещается на 1110 см^{-1} ; около 1045 см^{-1} (положение максимума основной полосы исходного образца) наблюдается менее интенсивный максимум, а полоса 835 см^{-1} исчезает. Вместо нее в области $700—650\text{ см}^{-1}$ наблюдается полоса с тремя максимумами: 700 (сильная), 645 и 672 см^{-1} (более слабые). Сильная полоса около 480 имеет два пика при 540 и 420 см^{-1} .

Изменение характера полос поглощения указывает на то, что при нагревании произошло изменение структуры исходного вещества и уменьшилось количество воды в нем. Образец «смеси», нагретый до 400° , а затем насыщенный водой, дает спектр в области валентных колебаний OH , очень близкий к спектру исходного вещества. Полоса деформационных колебаний воды получается такая же, как и у исходного образца. Основная полоса колебаний тетраэдров PO_4 содержит элементы исходного вещества и измененного нагреванием: имеются два максимума почти одинаковой интенсивности 1120 и 1045 см^{-1} . Появляется слабая полоса 830 см^{-1}

и сохраняется полоса 700 см^{-1} . Остается сильная полоса 480 см^{-1} , а полоса 425 не наблюдается; по-видимому, она перекрывается более интенсивной полосой 480 см^{-1} . В этом случае имеется смесь измененного вещества и регидратированного до исходного.

«Смесь», нагретая до 600° , затем насыщенная водой, практически не восстанавливает картины, характерной для воды в исходном веществе. По полосам поглощения воды она стоит ближе к образцу, прогретому при 360° . «Смесь», нагретая до 700° , практически теряет всю воду. Оставшееся вещество представляет собой новую фазу, характеризующуюся полосами 1120 см^{-1} со слабым пиком $1050, 720$ и 480 см^{-1} , которые соответствуют безводному алюмофосфату. Присутствие этих полос в образцах, нагретых до 360° , а также в регидратированных, указывает на то, что новая фаза в каком-то количестве образуется уже после обезвоживания и сохраняется при регидратации. Как можно заметить, результаты ИК-спектров находятся в полном соответствии с результатами опытов, описанными выше.

Исследование конечного продукта прокаливания. Конечный продукт прокаливания варисцита, по Мэнли, представляет собой алюмофосфотридимит, т. е. AlPO_4 со структурой тридимита. Для его изучения необходимо было получить некоторые эталонные данные по AlPO_4 , что проведено нами на аморфном белом порошке реактива AlPO_4 с показателем преломления, находящимся в пределах $1,457$ — $1,464$.

Порошок, нагретый до 1000° , был изотропный и имел показатель преломления $N = 1,467 + 0,003$. На рентгенограмме его получены линии, близкие к тридимиту. На кривой ДТА прокаленного AlPO_4 (см. фиг. 3, δ) наблюдался отчетливый эндотермический эффект около 70° , соответствующий низкотемпературному обратимому превращению алюмофосфотридимита.

При исследовании конечного продукта прокаливания «смеси» на кривой ДТА при вторичном нагревании образца, прокаленного до 1100° , получен отчетливый эндотермический пик около 125° (см. фиг. 5, b), соответствующий полиморфному превращению тридимитоподобного AlPO_4 , однако температура его оказалась несколько выше указанной в литературе и полученной нами для реактива AlPO_4 , но об этом будет сказано ниже. Присутствие тридимитоподобного AlPO_4 в пробе, прокаленной до 1100° , подтверждено также рентгенографически (см. фиг. 4, z). Под микроскопом этот образец имел вид темно-коричневых, слабоанизотропных зернышек со значением среднего показателя преломления в пределах $1,465$ — $1,473$, что отвечает тридимитоподобному AlPO_4 .

Для определения температурного интервала образования алюмофосфотридимита в продуктах прокаливания варисцита и «смеси» были проведены опыты по динамическому и статическому нагреванию соответствующих образцов до разных температур с последующим вторичным нагреванием до 300° с целью выявления эндо-

термического эффекта полиморфного превращения тридимито-подобного AlPO_4 . Динамическое нагревание осуществлялось на дериватографе, а статическое — в платиновой печи, в фарфоровых тиглях. В последних температура измерялась платино-платинородиевой термопарой, находящейся в центре вещества. Охлаждение проводилось в эксикаторе с прокаленным CaCl_2 . Повторное нагревание прокаленных проб проведено на установке ДТА с на-весками вещества 150—170 мг. Чувствительность записи регулировалась сопротивлением во внешней цепи, которое менялось от 1000 до 100 ом.

Варисцит, динамически нагретый до 440 и 1050°, а «смесь» — до 320, 600, 700 и 800°, при вторичном нагревании не дали на кривой ДТА никаких низкотемпературных эффектов. Впервые эндотермический эффект полиморфного превращения тридимитоподобного AlPO_4 появился на кривой ДТА «смеси» после предварительного прокаливания до 900°, а варисцита — до 1100°. Если предварительное нагревание осуществлялось до 1250°, то наблюдался второй эндотермический эффект, соответствующий, вероятно, полиморфному превращению алюмофосфокристобалита.

На положение пиков эндотермической реакции существенное влияние оказывала предшествующая термообработка. Так, например, если образцы «смеси», динамически прокаленные до разных температур, дважды нагревались до 1050°, то после первого нагревания эндотермические пики находились при температурах 50—70 и 130—150°, а после второго — при 84—94 и 173—188°.

Аналогично вел себя и реагент AlPO_4 . После первого нагревания до 1000° на кривой ДТА появился эндотермический эффект при 70°, а после второго нагревания до 1050° — при 87°. Можно предположить, что эндотермические пики при 50—130° соответствуют тридимитоподобной, а при 150—190° — кристобалитоподобной формам AlPO_4 . Наблюдаемый разброс температур, вероятно, связан с тем, что получаемые фазы недостаточно организованы. Лишь при неоднократно повторном нагревании до высоких температур температура превращения становится более стабильной и, например, для тридимитовой формы соответствует 85—95, а для кристобалитоподобной 175—190°. На это в свое время указывали Флёрке и Лахенмайер.

Варисцит, предварительно прокаленный в статических условиях при разных температурах и выдержках (табл. 10), на кривых ДТА не дал низкотемпературных эндотермических эффектов, в то время как «смесь», выдержанная длительное время при 500 и 600°, обнаружила на кривой ДТА эндотермические эффекты при 123—127° (фиг. 10). Увеличение температуры статического нагревания привело к тому, что эндотермический эффект на кривой ДТА не проявился. Повторное нагревание образцов на установке для ДТА до 1050 и 1250° привело к появлению на дифференциально-термических кривых одного или двух эндотермических эффектов, соот-

Таблица 10

Условия и результаты статического нагревания исследуемых образцов

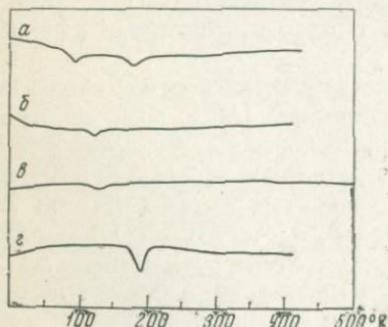
Образец	Темпера- тура, °С	Выдер-ж- ка, часы	Температура эндо- термического эффек- та, °С	Температура эндо- термических эффек- тов после повторного нагревания, °С
Варисцит	400	11	Эффекта нет	—
		20	» »	—
	500	24	» »	—
	600	26	» »	85, 200
	700	35	» »	80, 190
	Смесь клинова- рисцита с варис- цитом	400	9	» »
		18	» »	95, 175
		500	23	—
		600	29	—
		700	30	123
			Эффекта нет	190
				190

ветствующих полиморфным превращениям тридимито- и кристобалитоподобного AlPO_4 (см. фиг. 10 и табл. 10).

Из этих опытов следует, что в изотермических условиях нагревания переход исходной «смеси» в алюмофосфотридимит происходит уже при 500° в таких количествах, что последний обнаруживается методом термического анализа. Однако если у образца, выдержанного при 500° , при повторном нагревании эндотермический эффект на кривой ДТА выражен сравнительно ясно, то у прокаленного при 600° он становится менее четким, расплывчатым, а у прокаленного при 700° исчезает совсем.

Этот факт объясняется, по нашему мнению, двумя причинами:

1. Возможностью образования кристобалитоподобной фазы. По-



Фиг. 10. Дифференциальноп-
термические кривые «смеси»,
записанные после предвари-
тельного изотермического на-
гревания при разных темпе-
ратурах

α — 400° , 9 час. и последующий
нагрев до 1050° ;
 β — 500° , 23 час.;
 γ — 600° , 29 час.;
 δ — 600° , 29 час. и последующий
нагрев до 1250°

скольку при изотермическом нагревании выдержки были довольно длительные, весьма вероятно, что наряду с алюмофосфотридимитом при температурах 600 и 700° образовался также алюмофосфокристобалит. Появление кристобалитоподобного AlPO_4 уменьшило количество алюмофосфотридимита в пробе, что с увеличением температуры нагревания привело к уменьшению и без того небольшого эндотермического эффекта, а затем и к полному его исчезновению; влиянием примеси SiO_2 . Поскольку статическое нагревание проб осуществлялось в фарфоровых тиглях, можно допустить, что длительные выдержки при достаточно высоких температурах вызвали некоторое загрязнение проб кремнеземом. Кроме того, исходные образцы уже содержали 0,35% SiO_2 .

Флёрке и Лахенмайер отмечали, что даже небольшая примесь SiO_2 (до 0,5%) делала эндотермические пики полиморфных превращений тридимито- и кристобалитоподобных форм AlPO_4 широкими и размытыми. Можно предположить, что при некотором соотношении между алюмофосфотридимитом и алюмофосфокристобалитом в присутствии незначительных количеств SiO_2 эндотермические эффекты полиморфных превращений этих фаз могут не проявиться. Относительно некоторого несоответствия температур полиморфных превращений разных форм AlPO_4 упомянутые авторы показали, что, кроме всего прочего, присутствие SiO_2 (даже 0,5%) снижает температуру полиморфного превращения алюмофосфокристобалита до 160°, а у алюмофосфотридимита повышает до 115°.

Таким образом, методом термического анализа отчетливо устанавливается присутствие тридимитоподобного AlPO_4 в продуктах прокаливания исследованных образцов. Причем он начинает обнаруживаться на термограммах «смеси» после динамического нагревания выше 900, а после изотермического — выше 500°. На термограммах варисцита алюмофосфотридимит обнаруживается после динамического нагревания выше 1100° и часто наряду с алюмофосфокристобалитом. В опытах изотермического нагревания варисцита (до 700°) установить температурный интервал образования алюмофосфотридимита не удалось.

Варисцит и «смесь», прокаленные изотермически, были помешаны в эксикатор с относительной влажностью 98%. По истечении срока выдержки были записаны дериватограммы, которые оказались сходными с таковыми, записанными для насыщенных образцов, предварительно нагретых в динамических условиях до разных температур (табл. 11). Структура «смеси», возникшая после обезвоживания, при изотермическом прокаливании изменяется постепенно, и оптимальная температура образования новой фазы лежит в области 500—600°. У варисцита структура, образовавшаяся при дегидратации, почти не изменяется до 500°. Длительная выдержка при 600° привела к тому, что исходная структура после дегидратации почти не восстановилась.

Таблица 11

Термоаналитические результаты нагревания насыщенных образцов, предварительно прокаленных в статических условиях

Образец	Навеска, мг	Температура, °С	Время, часы	Условия статического нагревания	Время нахождения образца в атмосфере с относительной влажностью 98%, ступки	Температура андегор-мического пика, °С	Потеря веса, %				Продент вещества, восстанавливаемого кристаллизационному волны
							общая	до 120°	120—160°	160—300°	
Смесь клиноварисцита с варисцитом	200	400	20	28	170	14,70	4,80	3,50	6,15	0,25	42,89
	140	500	24	28	170	13,93	4,10	3,50	5,70	0,60	40,86
	110	600	27	45	140	4,54	2,73	1,36	0,45	—	8,04
	230	320	20	60	158	15,95	4,78	10,87	0,30	48,74	
	130	400	18	26	150	11,76	3,84	7,31	0,61	32,78	
	130	500	23	30	140	10,92	5,77	4,23	0,92	19,00	
	140	600	27	25	100	7,57	6,07	1,21	0,29	5,40	
	56	600	100	25	100	5,00	3,40	0,35	1,25	1,50	

Следовательно, на основании описанных опытов можно заключить, что образование алюмофосфотридимита после дегидратации «смеси» при дальнейшем нагревании протекает постепенно без каких-либо эффектов на кривой ДТА. В то же время образование этой фазы у варисцита затруднено и сопровождается экзотермической реакцией при 600—700°.

С изменением структуры варисцита и «смеси» при нагревании меняются их оптические свойства. Образцы «смеси», прокаленные до 500 и 600°, практически имели такой же показатель преломления, что и образец, нагретый до 320°, а именно $N_{\text{ср}} = 1,475 \pm 0,005$ для 500° и $N_{\text{ср}} = 1,473 \pm 0,003$ для 600°. Пробы, нагретые до 700, 800 и 900°, имели под микроскопом одинаковый вид: все мелкокристаллические, рыжеватые, слабоанизотропные зернышки в виде сот или икринок. Средний показатель преломления между 1,459 и 1,467. Образец, нагретый до 1100°, отличался от вышеописанных только тем, что его зернышки окрашены в более темный цвет.

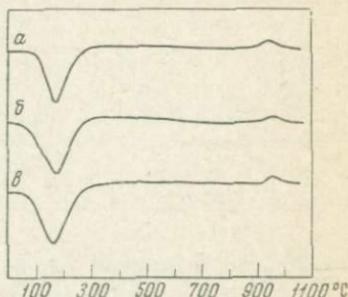
Сравнивая оптическую характеристику прокаленных образцов «смеси», можно отметить, что пробы, нагретые до 320, 500 и 600°, отличаются от остальных более высоким показателем преломления. Показатель преломления варисцита с нагреванием резко понижает-

ся, при этом сильно уменьшается двупреломление (по данным Гуква с соавт. оно равно 0,003). N_g и N_p находятся в пределах 1,453—1,444.

Влияние дисперсности проб на образование новой фазы. Образцы варисцита, терты 2 и 5 час., исследовались на дериватографе. На кривых ДТА (фиг. 11, а) наблюдался широкий эндотермический эффект с пиком 170—175°. При температуре 940—950° обнаружен

Фиг. 11. ДТА тертого варисцита

а — 2 час.;
б — 2 час. и регидратированного;
в — 5 час., нагревето до 350°
и регидратированного



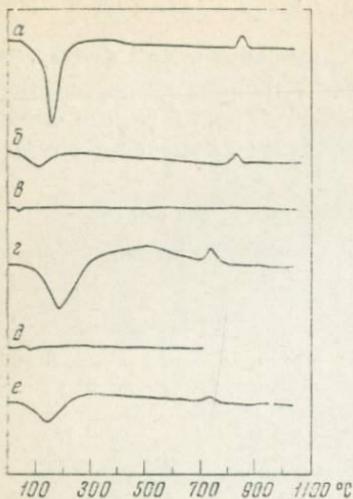
маленький широкий экзотермический пик. Потеря веса из-за сильной гигроскопичности проб не была постоянна, а зависела от того, когда записана кривая,— сразу после растирания или спустя некоторое время. Во всяком случае она была ниже потери веса не, тертого образца.

На кривых нагревания «смеси», тертой 2 и 19 час. (фиг. 12, а, г), кроме эндотермического эффекта с пиком 160—170° наблюдался экзотермический эффект при 750—850°.

Гигроскопичность тертых проб не позволила определить термическим путем, присутствует ли тридимитоподобная форма AlPO_4 до экзотермического эффекта. Повторное нагревание тертой «смеси», прокаленной до 1050°, обнаружило маленький отчетливый эндотермический пик при 60—80°, соответствующий полиморфному превращению алюмофосфотридимита (фиг. 12, в, д). При вторичном же нагревании тертого варисцита, предварительно прокаленного до 1060°, на кривой ДТА не наблюдалось никаких эффектов, в то время как у нагреветого до 1250° появилась отчетливая эндотермическая реакция при 175°, соответствующая, вероятно, полиморфному превращению алюмофосфокристобалита.

Таким образом, растирание варисцита еще более затрудняет переход его в тридимитоподобную форму, о чем свидетельствует сдвиг экзотермического эффекта на кривой ДТА в сторону более высоких температур. Растирание «смеси» также делает более трудным переход в алюмофосфотридимит и вызывает появление экзотермического эффекта при температурах 750—850°.

Микроскопическое исследование проведено на образцах «сме-



Фиг. 12. ДТА тертой «смеси»

- α — 2 час.;
- б — 2 час., 750°;
- в — 2 час., 1050°;
- г — 19 час.;
- д — 19 час., 1030°;
- ε — 19 час., 350° регидратированной

си». Показатель преломления исходного тертого вещества в основной массе стал несколько ниже, а именно 1,540 (1,537—1,543). У образца, нагреветого до 750°, $N_{cp} = 1,486$, а до 1050° — $N_{cp} = 1,466$.

Исходные тертыe образцы, а также нагретые до разных температур, насыщались водой в атмосфере относительной влажности 98%, после чего записывались дериватограммы (табл. 12). Из сравнения с данными табл. 7 видно, что при растирании, а также при последующем насыщении водой увеличивается количество адсорбированной воды и доля потери веса, приходящаяся на первый этап выделения кристаллизационной воды (120—160°). Потеря веса в области основной эндотермической реакции резко уменьшается. Насыщенная «смесь», тертая 19 час. и предварительно прокаленная до 350°, содержала почти одну адсорбированную воду.

Термическое, оптическое и рентгенографическое исследование двух образцов варисцита месторождения Сарысай (Казахстан) показало, что один из них представляет собой чистый варисцит, а другой — клиноварисцит в смеси с варисцитом. Показано различие кривых ДТА варисцита и его смеси с клиноварисцитом. В то время как на кривой «смеси» имеется только один эндотермический эффект при 180—230°, свидетельствующий об одноступенчатой потере кристаллизационной воды (не считая некоторой потери адсорбированной воды), на кривой ДТА варисцита эндотермический эффект двухступенчатый: перегиб при 160—180° и основной пик при 270°. Конечным продуктом нагревания варисцита и его смеси с клиноварисцитом является алюмофосфатридимит.

Таблица 12

Термоаналитические результаты нагревания тертых образцов варисцита

Время растирания, часы	Температура предварительного нагревания, °С	Время выдержки в эксканторе, сутки	Навеска, мг	Температура пика, °С		Потеря веса, %				
				эндотермического	экзотермического	до 120°	120—160°	160—300°	от 300° до конца опыта	
2	—	—	180	175	960	1,66	3,33	7,22	1,11	13,32
2	28	120	170	940	6,67	8,33	5,83	0,83	21,65	
5	350	27	150	155	960	6,00	3,33	6,20	0,93	16,46

Переход от исходной структуры к структуре алюмофосфотридимита у смеси варисцита с клиноварисцитом протекает постепенно, осуществляется без термических эффектов на кривой ДТА, в то время как у варисцита переход этот сопровождается экзотермической реакцией около 650°. Наличие небольшого экзотермического эффекта на кривых ДТА варисцитов, приведенных в литературе, не всегда должно объясняться присутствием примесей, а может указывать на то, что исследуемое вещество является истинно варисцитом. Отсутствие экзотермического эффекта на кривых ДТА заведомо варисцитов может быть вызвано условиями эксперимента (небольшая навеска вещества, малые скорости записи и т. д.).

Алюмофосфотридимит в продуктах прокаливания «смеси» начинает обнаруживаться методом ДТА только после 900°, а в продуктах прокаливания варисцита после 1100°, причем после 1250° наряду с алюмофосфотридимитом присутствует и алюмофосфокристобалит. Последний наблюдается при изотермическом нагревании образцов, а также при соответствующей термообработке продуктов прокаливания.

Определена оптимальная температура образования новой фазы при нагревании «смеси». Она равна 500—600°, что подтверждается опытами по статическому нагреванию проб. Растирание обоих образцов затрудняет образование новой фазы и вызывает появление экзотермического эффекта на кривой ДТА «смеси» около 750—850° и сдвиг экзотермического пика варисцита в область более высокой температуры 950°.

Авторы выражают сердечную благодарность канд. геол.-минерал. наук Г. О. Пилояну за ценные советы в процессе проведения работы, лаборантам Н. А. Матвеевой, Н. Ф. Соловьевой, Н. Т. Ивановой и Е. К. Шкунову за выполнение химических, терми-

ческих и рентгенографических анализов, а также сотрудникам ВИМС Л. И. Карповой и И. Г. Жильцовой, любезно предоставившим образцы варисцита.

ЛИТЕРАТУРА

- Иванова В. П. Термограммы минералов.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1961, ч. 90, вып. 1, 50—90.
- Пилоян Г. О., Новикова О. С. О кинетике дегидратации синтетических цеолитов.— Неорганические материалы, 1966, т. III, № 7, 1298—1301.
- Попова З. Д. Варисцит — главный рудообразующий минерал месторождения Сарысай.— Изв. АН КазССР, сер. геол., 1963, вып. 1 (52), 64—81.
- Arledge E., Z., Farmer V. C., Mitchell B. D., Mitchell W. A. Infra-red, X-ray and thermal analysis of some aluminium and ferric phosphates.— J. Appl. Chem., 1963, v. 13, N 1, 17—27.
- Beck Warren R. Crystallographic inversions of the aluminum orthophosphate polymorphs and their relation to those of silica.— J. Amer. Ceram. Soc., 1949, v. 32, N 4, 147—151.
- Gech F., Slansky E. X-ray powder study and thermal investigation of $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ minerals.— Acta Universitatis Carolinal, Geologica, 1965, N 1, 1—30.
- Flörke O. W., Lachtmayer H. DTA und Röntgenuntersuchungen an AlPO_4 .— Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1962, Bd. 39, N 1, 55—62.
- Grüner John W. Isostructural relationship of AlPO_4 and SiSiO_4 .— Bull.— Geol. Soc. Amer., 1945, v. 56, N 12, pt 2, 1163.
- Gucwa I., Pelczar A., Wieser T. Variscites from Wisniowka (Holy Cross Mts).— Bull. Acad. Polon. Sci., ser. geol.-geogr., 1960, v. 8, N 1, 37—43.
- Huttenlöcher H. F. Kristallstruktur des Aluminium orthophosphates AlPO_4 .— Z. Kristallogr., 1935, Bd. 90, H. 6, 508.
- Kleber W., Weigner K. L. Vergleichende kristallographische Untersuchungen an den rhombischen Phosphaten und Arsenaten vom Typus $\text{Y}(\text{ZO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.— Neues Jahrb. Min. Abh., 1958, Bd. 90, 253—284.
- Koch S., Sarudji I. The hydrous basic aluminum phosphates of Zeleznik (Vashegy), Slovakia (ГССР).— Acta Mineral. Petr., 1963, т. 16, Fass 1, 3—10.
- Larsen E., Schaller W. T. The identity of variscite and peganite and the dimorphous form, metavariscite.— Amer. Mineral., 1925, v. 10, 23—28.
- Manly R. L. The differential thermal analysis of certain phosphates.— Amer. Mineral., 1950, v. 35, 108—115.
- Petersen Th. Zur Kenntnis der Thonerdehydrophosphate.— Neues Jahrb. Min. Geol. Pal., 1871, 353—359.
- Schaller W. T. Krystallisierte Variscite von Utah.— Z. Kristallogr., 1912. Bd. 50, H. 4—5, 321—346.
- Schafer E. C., Roy Rustum. Studies of Silica Structure Phases. III: New Data on the System AlPO_4 .— Z. Phys. Chem., Neue Folge, 1957, Bd. 11, 1—15.
- Strunz H. Isotypie von Berlinit mit Quarz.— Z. Kristallogr., 1941, Bd. 103, H. 4, 228—229.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПРИ ДИАГНОСТИКЕ КРИСТОБАЛИТА И ТРИДИМИТА

T. A. Зибогова, B. B. Наседкин

Кристобалит и тридимит обладают отчетливо выраженным полиморфизмом. Для кристобалита характерны две модификации: высокотемпературная β -кристобалит и низкотемпературная α -кристобалит. Тридимит имеет три модификации: высокотемпературную β -тридимит, среднетемпературную β_1 -тридимит и низкотемпературную α -тридимит. Превращение α -кристобалита в β -разновидность происходит в температурном интервале от 220 до 270°. При температуре ниже 220° устойчива α -модификация, при температуре выше 220° — β -кристобалит. Переход $\alpha \rightarrow \beta$ сопровождается увеличением объема на 3,7%. При этом на кривой нагревания образуется характерный эндотермический эффект. Флёрке (Flörke, 1955) было установлено, что упорядоченный низкотемпературный кристобалит переходит в высокотемпературную модификацию при 267°. Чем меньше степень упорядоченности структуры, тем ниже температура инверсии. Переход α -тридимита в β_1 -разновидность осуществляется при 117°. В температурном интервале от 117 до 163° устойчив β_1 -тридимит, а выше 163° — β -тридимит. Однако в связи с наличием различных структурных аномалий температура превращения $\alpha \rightarrow \beta_1$ может варьировать от 106 до 130°, а $\beta_1 \rightarrow \beta$ — от 150 до 177°.

Д. Рой и Р. Рой (D. Roy, R. Roy, 1965) показали, что между тридимитом и кристобалитом существует непрерывный ряд нерекондных разновидностей в виде твердого раствора. К аналогичному выводу ранее пришел и Флёрке. Исследуя тридимиты со структурной неупорядоченностью, он показал наличие в них слоев кристобалитового типа. В свою очередь в кристобалите было установлено присутствие структурных элементов тридимита. Таким образом, в соответствии со взглядами названных авторов структурно неупорядоченный тридимит содержит трехслойные пакеты кристобалита, а неупорядоченный кристобалит — двухслойные пакеты тридимита. В тридимитах, содержащих кристо-

балитовые слои, термические эффекты сдвигаются в сторону более высоких температур, и, наоборот, в кристобалитах с тридимитовыми пакетами — в сторону низких температур. На кривых ДТА реакции полиморфного превращения проявляются в виде максимумов эндотермического типа. Отмеченные выше полиморфные превращения сопровождаются изменением объема вещества.

Нами исследованы четыре разновидности минералов тридимит-кристобалитового ряда, взятые из вулканических пород Армении, Азербайджана и Закарпатья.

ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ

Закарпатский кристобалит (обр. 8-60). Встречен в пузыристых разновидностях липарита горы Ардов в окрестностях г. Берегово. Кристобалит имеет вид кристалликов размером 0,01—0,1 мм, которые в виде сферических агрегатов покрывают стенки пустот. Под микроскопом минерал обнаруживает слабое двупреломление порядка 0,002, $N_g = 1,485 \pm 0,001$, $N_p = 1,483 \pm 0,001$.

Артикий тридимит (обр. 40). Образцы тридимита взяты из разновидности артикского туфа, обнаруженного в карьере с. Туфашен Армянской ССР. Тридимит встречается в виде отдельных пластинок и поликристаллических агрегатов сферической формы. Размер пластинок достигает 0,1—0,2 мм. Под микроскопом в скрещенных николях видно, что каждая пластинка состоит из серии двойников или распадается на агрегат более мелких индивидов. Минерал обладает отчетливым двупреломлением: $N_g = 1,480$, $N_p = 1,477$.

Тридимит района Кечалдаг (обр. 16). Минерал найден в сферолитовых образованиях кислых эфузивов горы Кечалдаг, расположенной в 10—12 км к юго-востоку от пос. Истису Азербайджанской ССР. В сферолитах волокна полевого шпата радиально отходят от центра, образуя агрегат сферической формы. Игловидные кристаллы или пучки кристаллов калинат-рового полевого шпата пронизывают прозрачные шаровидные выделения тридимита. Каждый сфераид последнего в свою очередь состоит из серых пластинчатых кристалликов тридимита. Оптические свойства тридимита: $N_g = 1,480 \pm 0,001$, $N_p = 1,478 \pm 0,001$. Размер отдельной пластинки 0,05 мм. Диаметр агрегата 0,1—0,2 мм.

Тридимит Артени (обр. Т-4). Тридимит найден на западных склонах горы Артени, в 70 км к западу от г. Еревана. Он образует сростки и друзовидные агрегаты, сплошной коркой покрывающие стенки пор в липарите. Размер кристаллов 0,01—0,3 мм. Под микроскопом тридимит обнаруживает слабое двупреломление (0,002—0,003). В срезах кристаллов, параллельных

грани призмы, наблюдается прямое угасание; $N_g = 1,478 \pm 0,01$, $N_p = 0,475 \pm 0,001$. Двойники довольно часты. Удельный вес $2,20 \pm 0,01$. Химический состав тридимита: SiO_2 98,39, Al_2O_3 1,24, Na_2O 0,15, K_2O 0,22, CaO 0,39 (Наседкин, Зиборова, 1967).

Анализ данных рентгенограмм порошка исследованных минералов показал, что для образца 8-60 характерны дуплет $4,45$ ($J = 8$), $4,00$ ($J = 10$) и отражения $3,15$; $2,45$. Отражение $4,00$ А областает небольшой интенсивностью (см. таблицу). Эти данные позволяют рассматривать образец 8-60 как кристобалит с элементами структуры тридимита (Flörke, 1955, 1957, Hill a Roy, 1958; Sato, 1964). Образец Т-1 — это типичный неупорядоченный тридимит, для которого характерны линии как высокотемпературной (4,33; 4,11; 3,86), так и низкотемпературной модификаций (3,28). Образцы 40 и 16 занимают промежуточное положение. Причем из описанных трех образцов тридимита образец 40 (артикский тридимит), по-видимому, в наибольшей степени приближается к кристобалиту (рефлекс 4,11 отсутствует, и вместо него наблюдается 4,05). Аналогичный сдвиг в сторону кристобалита характерен и для остальных линий минерала. Тридимит из Кечалдага (обр. 16) содержит мельчайшие игловидные включения полевого шпата. Эти включения проявились на дебаеграмме в виде целого ряда дополнительных линий, которые несколько затрудняют диагностику минерала; тем не менее удается установить, что он весьма близок к образцу 40.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

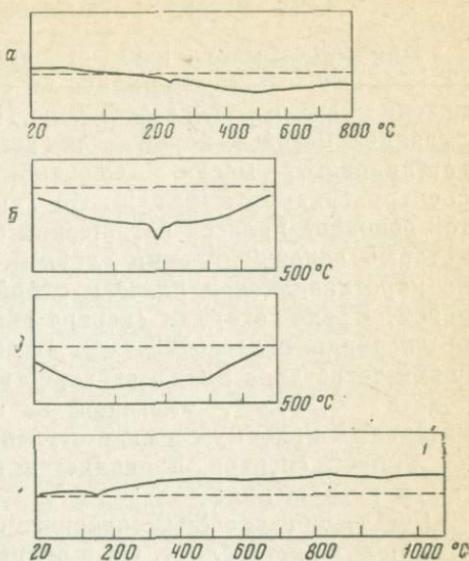
Дифференциальные кривые четырех изученных образцов тридимита и кристобалита сняты в термической лаборатории ИГЕМ АН СССР (фиг. 1, аналитик Н. Ф. Соловьева). Для исследования бралась навеска минерала 100—120 мг. Скорость нагревания 100° в 6—10 мин. На кривой a отчетливо выделяется один эндотермический эффект с пиком при 240° . Эндотермические максимумы соответствуют температуре реакции полиморфного превращения низкотемпературных модификаций тридимита и кристобалита в высокотемпературную. От образца 8-60 к Т-1 наблюдается последовательное понижение температуры эндотермического эффекта. Учитывая данные других исследователей (Flörke, 1957, 1961) и наши соображения о кристобалитовой природе этого минерала, максимум при 240° можно рассматривать как результат реакции превращения низкотемпературного кристобалита в высокотемпературный. Эта температура несколько ниже 267° , соответствующей инверсии высокоупорядоченного низкотемпературного кристобалита. Понижение температуры превращения, по всей вероятности, вызвано наличием в кристобалите структурных элементов тридимита.

Рентгенограммы образцов тридимита и кристобалита
($2R = 57,3$; Fe-излучение)

8-60		40		16		T-I	
J	d(Å)	J	dA	J	dA	J	dA
—	—	—	—	2	8,36	—	—
—	—	—	—	2	7,55	—	—
—	—	—	—	6	5,34	—	—
—	—	—	—	10	4,84	4	4,83
8	4,45	8	4,54	4	4,53	4	4,56
—	—	—	—	—	—	10	4,53
10	4,00	10	4,05	2	4,10	10	4,11
—	—	—	—	—	—	4	4,02
—	—	—	—	6	3,86	8	3,86
—	—	1	3,77	4	3,75	1	3,63
—	—	—	—	1	3,57	—	—
1	3,48	1	3,48	4	3,41	—	—
—	—	2	3,23	1	3,29	8	3,28
6	3,15	6	3,14	1	3,06	2	2,99
—	—	—	—	1	2,96	2	—
—	—	6	2,85	—	—	2	2,87
2	2,75	2	2,75	—	—	2	2,75
—	—	—	—	—	—	1	2,67
8	2,45	8	2,47	2	2,52	8	2,50
—	—	—	—	—	—	3	2,40
1	2,34	1	2,34	2	2,31	3	2,31
1	2,21	1	2,22	2	2,23	1	2,14
2	2,13	3	2,13	1	2,13	2	2,09
2	2,02	1	2,06	1	2,02	2	2,06
—	—	3	2,02	—	—	3	1,97
—	—	4	1,934	2	1,92	2	1,83
4	1,864	4	1,867	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	1	1,832	1	1,825	1	1,797
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	1	1,731	—	—	—	—
2	1,694	4	1,692	—	—	2III	1,692
—	—	1	1,647	—	—	3	1,628
4	1,612	4	1,610	—	—	—	—
—	—	1	1,567	—	—	3	1,548
—	—	1	1,533	—	—	—	—
—	—	4	1,494	—	—	1	1,492
—	—	4	1,431	—	—	—	—
2	1,438	1	1,423	—	—	1	1,417
—	—	2	1,398	—	—	1	1,398
2	1,369	4	1,365	—	—	—	—
1	1,352	1	1,348	—	—	—	—

Фиг. 1. Кривые нагревания минералов ряда тридимит-кристобалит

а — кристобалит, образец 8-60, За карпатье, гора Ардов;
б — тридимит, образец 40, Армянская ССР, р-н Туфашена;
в — тридимит, образец 16, Азебайджанская ССР, гора Кечал;
г — тридимит, Т-1, Армянская ССР, гора Артени



Кривая ДТА *б* содержит два эндотермических эффекта, расположенных в узком температурном интервале. Четкий глубокий максимум при 180° осложнен ступенчатым изгибом, соответствующим температуре 220° . Последний свидетельствует о реакции $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения, характерной для неупорядоченного кристобалита. Первый возможен в тридимите, содержащем кристобалитовые пакеты. Таким образом, в данной фазе наблюдаются два типа структурных аномалий: для одной характерно преобладание структурных элементов кристобалита, для другой — тридимита.

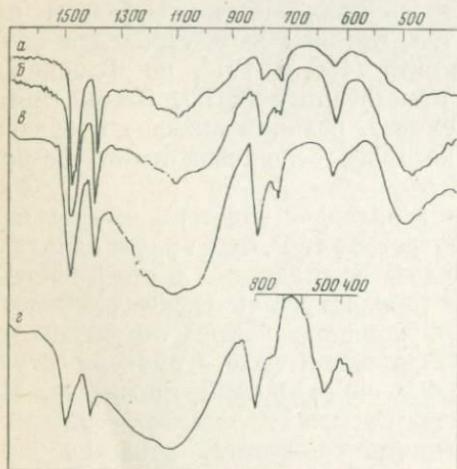
Кривая *в* характеризуется эндотермическим эффектом при 190° . Эта температура выше той, которая характерна для полиморфного превращения тридимита (130 и 177° , по Флёрке), и ниже температуры инверсии кристобалита (267°). По-видимому, так же как и в предыдущем случае, реакция вызвана превращением в тридимите, решетка которого осложнена пакетами кристобалита.

Дифференциальная кривая *г* обладает эндотермическим максимумом, соответствующим температуре 145° . Этот эффект однозначно соответствует реакции перехода β_1 -тридимита в его β -модификацию. Несколько пониженная температура инверсии (145° вместо 177°), по-видимому, вызвана неупорядоченностью структуры минерала, а именно присутствием в одной фазе структурных элементов различных температурных модификаций тридимита. Наличие разновидностей, переходных между высоко-, средне- и низкотемпературной модификациями тридимита, показано в работах Сато (1964).

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Инфракрасные спектры образцов тридимита и кристобалита (T-1, 16, 40 и 8-60) снимались на спектрофотометре UR-10 в диапазоне волновых чисел от 700 до 1800 см^{-1} . Препараты приготавливались методом порошка и затем покрывались тонким слоем вазелинового масла. Спектр образца T-1 соответствует спектру тридимита (фиг. 2). Он характеризуется довольно размытой основной полосой поглощения с максимумом около 1100 см^{-1} , который осложнен двумя слабыми ступенями (1150 и 1210 см^{-1}) на коротковолновом плече и одной (1040 см^{-1}) — на длинноволновом. Кроме того, для спектра образца T-1 характерна узкая и интенсивная полоса 795 см^{-1} . В области деформационных колебаний тетраэдров SiO_4 в спектре тридимита проявляется сильная полоса 475 см^{-1} , имеющая на коротковолновом плече дополнительный максимум в виде ступени у 590 см^{-1} . Около 640 см^{-1} на кривой спектра проявляется еще один очень слабый максимум поглощения.

Спектр образца 8-60 содержит основные полосы поглощения, присущие кристобалиту. Он в отличие от T-1 характеризуется основной полосой с весьма четким максимумом у 1093 см^{-1} . Тесные ступени поглощения, которые только наметились на спектре образца T-1, на данном спектре имеют вид слабых полос с максимумами 960 , 1050 и 1200 см^{-1} . Довольно отчетливо отмечены также пик 795 см^{-1} . В области 400 — 700 см^{-1} для кристобалита характерна четкая полоса с максимумом 615 см^{-1} . Полоса 475 см^{-1} осложнена слабо проявленными ступенями у 460 и 480 см^{-1} . Спектры образцов 16 и 40 занимают промежуточное положение по отношению к описанным спектрам



Фиг. 2. ИК-спектры образцов тридимита и кристобалита

- a* — кристобалит, образец 8-60; Закарпатье, гора Ардов;
- b* — то же, Армянская ССР, р-н Турашена;
- c* — тридимит, образец 16, Азербайджанская ССР, гора Кечалды;
- d* — тридимит, T-1, Армянская ССР, гора Артени

Т-1 и 8-60. Переходный характер этих спектров наиболее отчетливо проявляется в диапазонах волновых чисел от 750 до 500 и от 700 до 1300 см^{-1} . Постепенно нарастает интенсивность полосы 615 см^{-1} .

При рассмотрении спектров в указанной последовательности видно, что максимумы полос поглощения ($475, 1100 \text{ см}^{-1}$) становятся более четкими. Так, например, если в случае образца Т-1 мы имели широкие полосы колебания, напоминающие полосы поглощения спектров стекол, то уже спектр образца 40 и тем более образца 8-60 дает прямо противоположную картину. Основная широкая полоса колебаний как бы разделяется на ряд сравнительно узких и четких. Такое изменение ИК-спектров говорит в пользу того, что при переходе от образца Т-1 к 8-60 происходит все большее и большее упорядочение структуры минерала (Сидоров, 1958).

Данные дифференциального термического анализа полностью согласуются с результатами, полученными в процессе рентгеновского, ИК-спектроскопического и кристаллооптического исследований образцов тридимита и кристобалита. Они подтверждают данные других исследователей о наличии последовательного перехода в ряду кристобалит-тридимит. Крайними членами этого ряда среди изученных минералов являются образцы 8-60 и Т-1. Образец 8-60 обладает наиболее высокими, характерными для кристобалита значениями и величинами межплоскостных расстояний. ИК-спектр его характеризуется присутствием кристобалитовой полосы 620 см^{-1} и отвечает наиболее упорядоченной структуре в этой группе минералов. Максимум на дифференциальной кривой при 240° также подтверждает принадлежность этого минерала к кристобалиту. Оптические константы, величины межплоскостных расстояний для образца Т-1, отсутствие полосы 620 см^{-1} на ИК-спектре, а также размытый характер спектра однозначно свидетельствуют о тридимитовой природе этого минерала. Температура эндотермического эффекта близка температуре инверсии $\beta_1 \rightarrow \beta$ -тридимит. Оптические и рентгеновские параметры и характер ИК-спектров образцов 16 и 40 занимают промежуточное положение между соответствующими характеристиками названных выше крайних членов. Температуры термических реакций также свидетельствуют о промежуточной между кристобалитом и тридимитом природе этих образцов. Физически это, по-видимому, выражается в появлении в решетке тридимита структурных элементов кристобалита. Кристобалитовые пакеты могут закономерно чередоваться с тридимитовыми. Период идентичности кристаллической решетки при этом возрастает и создается возможность образования «сверхструктур», которые на термограммах проявляются в виде двух эндотермических эффектов (образец 40). Исследование этого явления нами продолжается. Следует отметить, что в сочетании с другими методами исследования (рентгенографи-

фическим, кристаллооптическим, ИК-спектроскопическим) дифференциальный анализ в ряде случаев может оказаться решающим при отнесении той или иной модификации SiO_2 к определенному виду.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Наседкин В. В., Зиборова Т. А. Минералогия тридимитовых пород Армении, Армения и значение тридимита в эффузивных минеральных парагенезисах. Из АН СССР, сер. геол., № 1, 1968.
- Сидоров Т. А. ИК-спектры при низких температурах и структура кварца и кристобалита.— Оптика и спектроскопия, 1958, т. 4, № 6, 800—801.
- Förg O. W. Struktural anomalies in tridymite and cristobalite.— Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1955, Bd. 32, 369—381.
- Förg O. W. Über die Röntgen-Mineralanalise und die thermische Ausdehnung von Cristobalit und Tridymit und über die Zusammensetzung von Silikamassen.— Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1957, Bd. 34, H. 11, 343—360.
- Förg O. W. Die Kristallarten des SiO_2 und ihr Umwandlungsverhalten.— Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1961, Bd. 38, H. 3, 89—132.
- Hill V., Roy R. Silica structure studies V. The variable inversion in cristobalite.— J. Amer. Ceram. Soc., 1958, 12.
- Roy D., Roy R. Tridymite-cristobalite relations and stable solid solutions.— Amer. Mineral., 1964, v. 49, N 7/8.
- Sato M. X-ray study of tridymite (1). On tridymite M and tridymite S.— Mineral. J., 1964, v. 4, N 2.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ПРИРОДНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО МОРДЕНИТА

Г. В. Гвахария, Т. В. Батиашвили

За последнее время среди большого разнообразия синтетических цеолитов морденит как высококремнеземистый, термо- и кислотостойкий цеолит приобрел особое значение. Природный морденит был открыт более 100 лет назад (How, 1864) в вулканогенном комплексе Новой Шотландии и впоследствии детально описан (Ross, Shannon, 1925). В известной сводке по цеолитам России Ферсман (1922) отмечает три находки морденита. Впоследствии Шкабара и Штурм (1940) исследовали морденит на Н. Тунгуске. Белянкин и Петров (1945) отметили морденит в Грузии. Разновидность морденитаптиолит был описан Гвахария (1952; р. Уравели, Грузия). Во всех отмеченных местах морденит является продуктом поствулканической низкотемпературной гидротермальной деятельности.

Ряд авторов (Схиртладзе, 1948; Ренгартен, 1958; Васильев, 1954; Moiola, 1964) описали морденит как аутигенный минерал в осадочных комплексах Западной Грузии, в Западном Казахстане, Поволжье, на Урале, в формации «Эсмеральда» в Неваде и т. д.

Синтез морденита впервые был осуществлен Баррэром (Barrer, 1948), у нас в СССР — Сендеровым (1963). Не касаясь других работ, интересно отметить опыты (Ellis, 1960) по получению морденита из вулканического стекла, опущенного в буровую скважину термальных вод Новой Зеландии.

Материалом для данной работы послужили образцы морденита, собранные на агатовом месторождении Зиарети-Ахалцихского района Грузинской ССР, и синтетический морденит, полученный Л. И. Пигузовой ВНИИНП.

Месторождение Зиарети находится в 12 км к юго-западу от г. Ахалциха, в южной агатоносной полосе Ахалцихской депрессии. Вмещающие породы представлены туфобрекциями так называемой Памачской свиты верхнеэоценового возраста. Бес-

цветный или снежно-белого цвета тонкокристаллический морденит выполняет миндалины и пустоты между угловатыми обломками пород. Ватообразные тонковолокнистые образования под бинокуляром обнаруживают тонкоигольчатое строение. Длина прозрачных иголочек морденита достигает 2—3 мм. В ассоциации с морденитом находятся халцедон и агат, апофиллит, гейландит и кальцит. Миндалины и пустоты подстилают агат или халцедон, в некоторых случаях розовый гейландит, за которыми следует голубоватый апофиллит с выделениями морденита. Четко выделяются две генерации кальцита: первая — крупнокристаллическая, с ромбоэдрическими очертаниями желтоватого цвета, иногда близкая к апофиллиту или гейландиту, и вторая — в виде мельчайших до 1—2 мм прозрачных кристалликов скаленоэдрического облика, как бы присыпанных на иголочки морденита. Минералогический анализ ассоциации указывает на низкие температуры гидротермального процесса, имевшего место при образовании морденита.

Исследовалась тщательно отобранная и обработанная мономинеральная навеска Зиаретского морденита. Химический анализ Зиаретского морденита выполнен В. И. Кобиашвили в лаборатории Геологического института АН ГрузССР (см. таблицу). Для сравнения в таблице даны анализы морденита из Новой Шотландии, Югославии и Болгарии.

Химический состав морденита из разных месторождений

Оксид	Зиарети (Гвахария, Батиашвили)	Новая Шотландия (How, 1864)	Югославия (Дир и др., 1966)	Болгария (Костов, 1960)
SiO ₂	68,34	67,33	67,22	67,41
TiO ₂	0,03	—	—	—
Al ₂ O ₃	10,29	13,88	11,07	11,90
Fe ₂ O ₃	0,57	—	1,12	0,62
MnO	0,14	—	—	—
MgO	0,18	—	0,28	0,09
CaO	3,75	3,94	3,72	4,75
Na ₂ O	2,41	2,25	2,39	1,62
K ₂ O	—	0,09	0,36	0,28
H ₂ O ⁻	5,63	12,88	14,33	3,54
H ₂ O ⁺	9,05			10,13
Сумма	100,09	99,77	100,49	100,34

Как видно из таблицы, морденит из Зиарети отвечает составу известково-натриевого морденита. Спектральный анализ морденита из Зиарети обнаружил еще ряд элементов (в %): Be 0,0001—0,0003; Mn 0,1—0,32; Ga 0,0007—0,0009; Cu 0,004—0,006; Li 0,004—0,006; Co 0,001—0,003; Cr 0,001—0,003; Sr 0,01—0,03; Ba 0,04—0,06.

Обращает на себя наличие марганца — элемента, геохимически характерного для гидротермальных минералов Ахалцихской верхнеэоценовой формации, на что указывалось Гвахария (1951) для розовых апофиллитов Перса. Столь же характерны высокие количества стронция и бария (Гвахария, 1959). Помимо химического анализа, морденит из Зиарети идентифицирован оптически и рентгенографически.

ТЕРМОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В последнее время в СССР и за рубежом все большее значение приобретают термографические исследования. В частности, как для природных, так и для синтетических цеолитов известен ряд работ (Логвиненко, Кулеско, Шуменко, 1962; Логвиненко, Калякин, Бергер, Кулеско, 1963; Иванов, 1961; Корыткова, 1965; Гвахария, Батиашвили, 1966; Батиашвили, 1966; Pipping, 1964; Shepard, Starkey, 1964). Столь широкое распространение термографии в изучении цеолитов обусловлено широкими возможностями методики, позволяющей изучать позиции и свойства воды в кристаллической решетке цеолитов, высокотемпературные превращения минералов, вопросы, связанные с сорбционными и десорбционными свойствами цеолитов и т. д.

Как видно из приведенной дериватограммы¹, для Зиаретского морденита (фиг. 1) характерен один четко выраженный эндотермический эффект с максимумом 220°. На ДТА отмечается еще один дополнительный, весьма слабый эндотермический эффект в пределах 700—800°, который не характерен для морденита, и, по-видимому, вызван примесью.

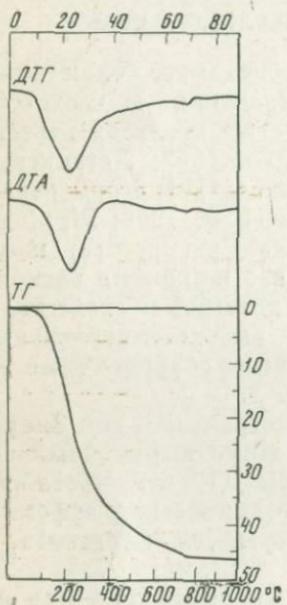
Сопоставляя кривые ДТГ и ТГ с кривыми ДТА (см. фиг. 1), мы видим, что эндотермический эффект обусловлен выделением воды из цеолита. Основную часть воды цеолит теряет в интервале эндотермического эффекта от 50 до 400, что составляет 37 мг (11,21%), а остальная часть воды, составляющая 9,4 мг (2,84%), выделяется выше 400°. Кривые ДТГ и ТГ показывают, что выделение воды из морденита происходит плавно и одноступенчато.

Как известно, способность дегидратированного цеолита сорбировать различные вещества и относительный предел термостой-

¹ Исследования проводились на дериватографе Венгерской фирмы Метримпекс. Эталон Al_2O_3 , скорость нагрева 10 град/мин. Перед началом исследования навеска на трое суток помещалась в экскатор с насыщенным раствором нитрата кальция.

кости являются главнейшими свойствами цеолитов, определяющими область их практического использования. В динамических условиях определение относительной термостойкости цеолита легко осуществляется термическим анализом с применением дифрактометрического контроля.

Для определения способности к регидратации дегидратированного цеолита, а также тех возможных структурных изменений, которые могли произойти при повторном поглощении воды, авторами было проведено специальное исследование. Предварительно на дифференциальной термической кривой устанавливались наиболее интересные точки реакции. Затем цеолит нагревался до этой температуры. Прогретый таким образом цеолит помещался в экскатор с нитратом кальция на 10 суток для регидратации, после чего он вновь подвергался термическому анализу.

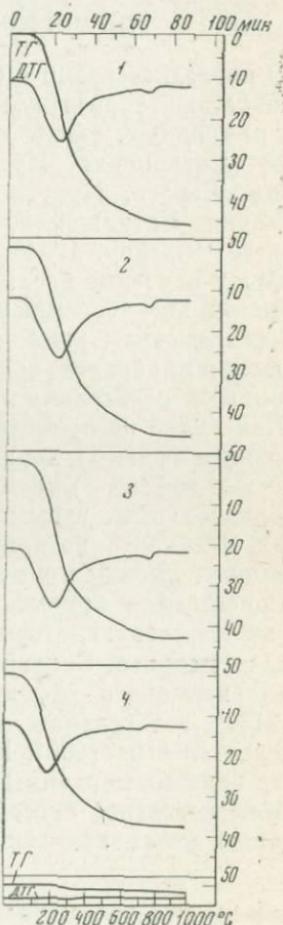


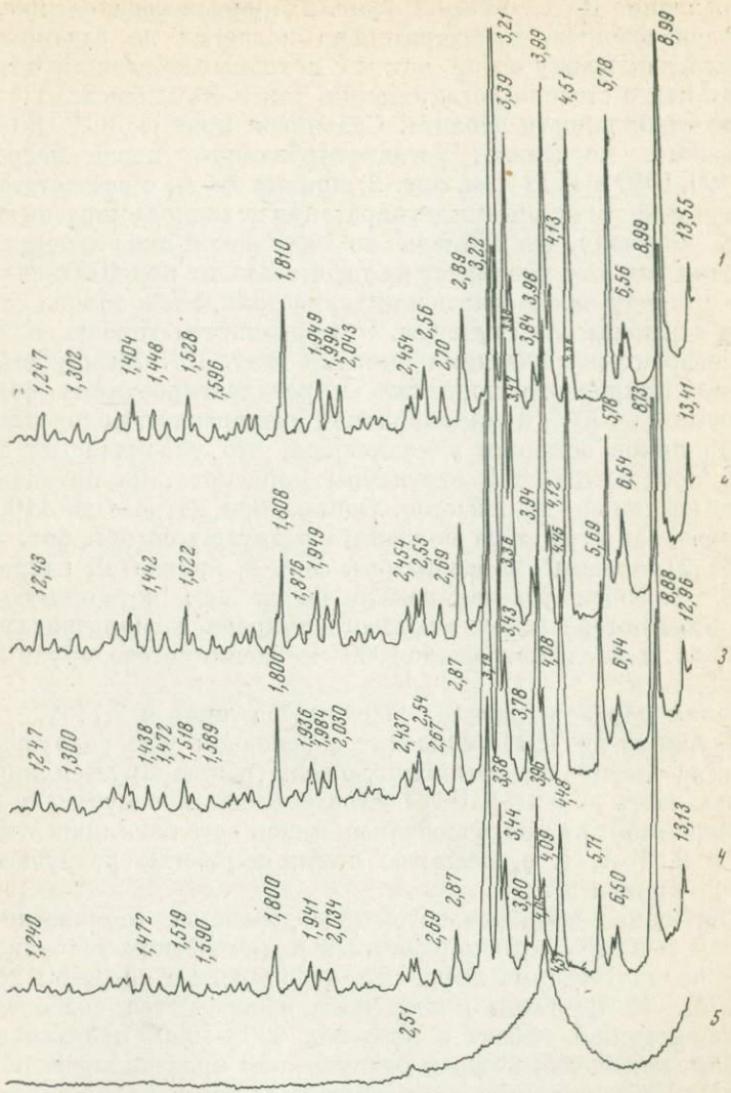
Фиг. 1. Дериватограмма морденита из Зиарети (навеска 330 мг, потеря в весе 46,4 мг или 14,06 %)

Фиг. 2. Кривые ДТА, ТГ и ДТГ Зиаретского морденита

1 — природный исходный морденит; регидратированный, предварительно нагретый, °С:

- 2 — до 220; 4 — до 1000;
- 3 — до 400; 5 — до 1100





Фиг. 3. Дифрактограммы Зиаретского морденита

1 — природный исходный морденит, нагретый, °С:

2 — до 220;

3 — до 400;

4 — до 1000;

5 — до 1100

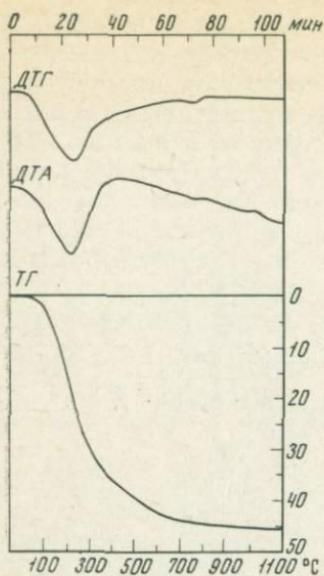
Сравнение ДТА, ДТГ, ТГ (фиг. 2) кривых регидратированных образцов цеолита, предварительно нагретых до заданных температур как между собой, так и с исходным образцом, позволяет судить как о степени регидратации, так и об изменениях в термической стабильности цеолита. Сравнивая кривые ДТА, ДТГ и ТГ природного морденита, регидратированного после нагрева до 220, 400, 1000 и 1100° (см. фиг. 2, кривые 1—4), с соответствующими термическими кривыми дегидратации исходного морденита, приходим к выводу, что примерно до 1000° какой-либо разницы между кривыми нет. Это указывает на то, что цеолит при 1000° сохраняет свою природу как в отношении термостойкости и объема сорбции, так и в отношении структуры. Эти результаты хорошо согласуются с дифрактометрическими данными (фиг. 3)¹. Между дифрактограммой природного морденита и регидратированных образцов, нагретых до 1000°, принципиальной разницы нет: количество и характер пиков остаются одинаковыми, что указывает на сохранность кристаллической структуры морденита, но интенсивность пиков несколько понижается. Однако при нагреве до 1100° кристаллическая структура морденита разрушается (см. фиг. 3, кривая 5). Природный морденит (см. фиг. 2, кривая а), нагретый до 1000°, способен регенерировать почти всю потерянную воду. При этом потеря в весе исходного природного морденита 46,4 мг (14,06%), а после нагрева до 1000° морденит регенерирует 37,4 мг (11,32%).

Таким образом, разница выражается лишь в 2,74%.

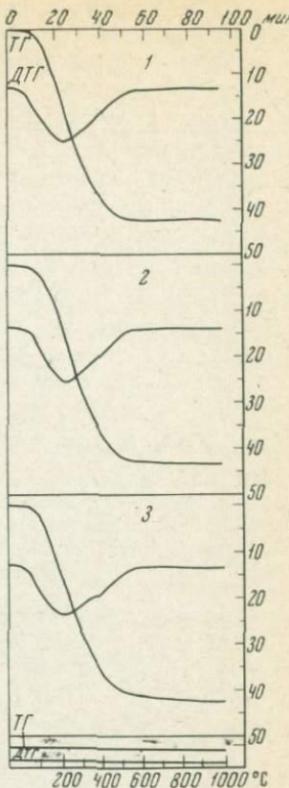
Нагретый до 1100° морденит в основном уже разрушен и не может регенерировать потерянную воду (регенерируется лишь ничтожная часть — 0,6%). Это обстоятельство согласуется и с дифрактограммой: из многочисленных пиков остались лишь три: 4,31; 4,05 и 2,51 Å, т. е. вещество почти полностью разрушено (см. фиг. 3, кривая 5).

Для более убедительного доказательства термической стабильности природного морденита в динамических условиях была снята дериватограмма морденита из Зиарети с нагревом до 1100° (фиг. 4). У природного морденита обозначается слаборазвитый экзотермический эффект в пределах 990—1060°, появление которого вызвано почти полным разрушением кристаллической структуры цеолита, что было подтверждено другими дифрактограммами (см. фиг. 3, кривая 5). Экзотермический эффект выражен слабо. Это указывает на то, что процесс разрушения кристаллической структуры цеолита происходит медленно. Межплоскостные расстояния у морденита из Зиарети соответствуют литературным данным для природных морденитов (Михеев, 1957; Harris, Brindley, 1954).

¹ УРС-50ИМ, антикатод Cu₁. Исследователь Т. В. Батишвили.



Фиг. 4. Дериватограмма морденита из Зиарети, нагретого до 1100°

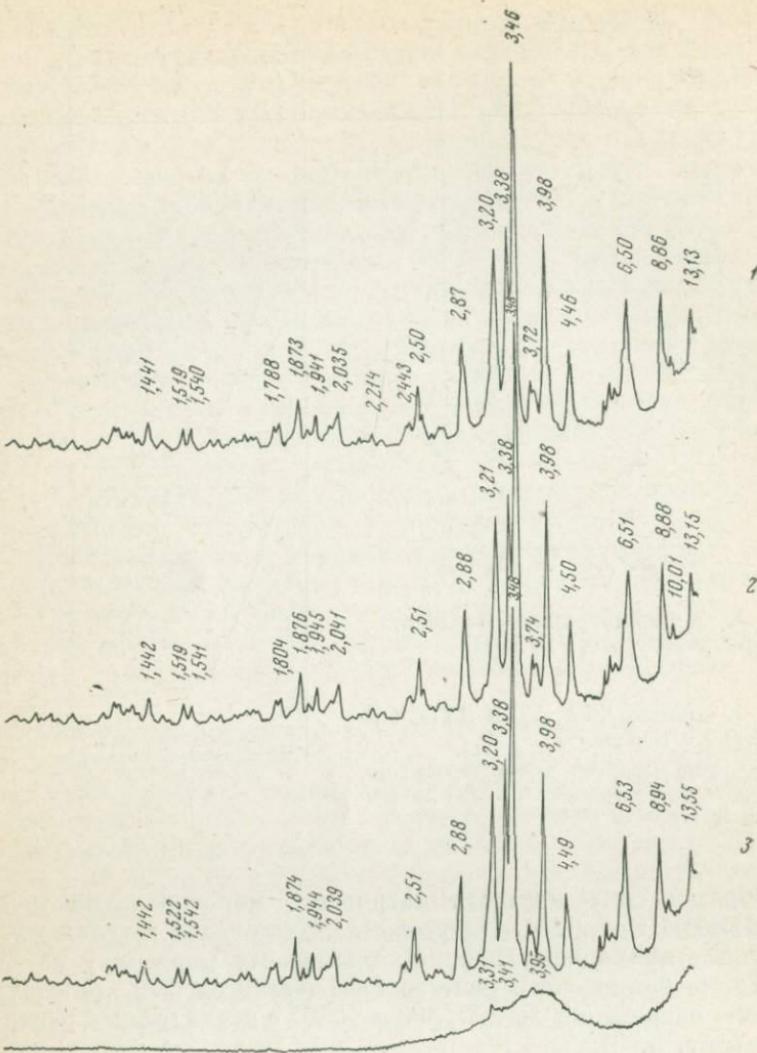


Фиг. 5. Кривые ДТА, ТГ и ДТГ синтетического морденита

1 — исходный морденит, регидратированный, предварительно нагретый, °С: 2 — до 200; 3 — до 500; 4 — до 1000

Образец синтетического натриевого морденита, полученного из ВНИИНП от Л. И. Пигузовой, исследовался в условиях, аналогичных природному натрий-кальциевому мордениту из Зиарети. Термографически и рентгенографически он был исследован до и после нагревания до 200, 500 и 1000° с последующей регидратацией (фиг. 5, 6).

Из приведенных дериватограмм синтетического морденита видно, что для цеолита характерен только один эндотермический эффект с максимумом при 200 и окончанием около 500°. При сопоставлении между собой кривых ДТГ, ТГ и ДТА мы видим, что эндотермическая реакция обусловлена выделением воды из цеолита, причем в течение этой реакции теряется почти вся его вода, т. е. из общего количества 13% теряется 12,63%, и лишь 0,37% воды цеолит теряет в интервале нагрева между 500—1000°. В синтетическом мордените, так же как и в природном, потеря воды проходит плавно в один этап. Процесс регидратации синтетиче-



Фиг. 6. Дифрактограммы синтетического морденита

1 — исходный морденит, нагретый, °С; 2 — до 200; 3 — 500; 4 — до 1000

ского морденита проходит в полной аналогии с природным. Проведенные дополнительно исследования на установке АТВУ-5 показали, что синтетический морденит в отличие от природного сохраняет структуру только до 800° и, нагретый до этой температуры, способен регенерировать основную часть потерянной воды: из общего количества 13% регенерируется 11,50%. Нагретый в

интервале 800—900° он сорбирует лишь 1,41 %, а выше 950° полностью теряет способность к регидратации.

Таким образом, пределом относительной термостабильности синтетического морденита нужно считать 800°, тогда как для природного этот предел лежит около 1000°. На это обстоятельство указывает и анализ дифрактограмм. Так, при 1000° (см. фиг. 6, кривая 4) синтетический морденит практически является рентгеноаморфным. Различие в свойствах природного морденита из Заира и синтетического морденита ВНИИНП, возможно, обусловлено их различным составом: природный морденит отвечает известково-натриевой форме морденита, а синтетический — натриевой.

ЛИТЕРАТУРА

- Батиашвили Т. В. Термографическое исследование никелевых форм цеолитов типа А.— Сообщ. Геол. об-ва Грузии, т. 5, 1966а, вып. 2.
- Батиашвили Т. В. Термографическое исследование кобальтовых форм цеолитов типа А.— Собр. Геол. об-ва Грузии, 1966б, т. 5, вып. 1.
- Белянкин Д. С., Петров В. П. Петрография Грузии. Изд-во АН СССР, 1945.
- Васильев В. С. Морденит в мезо-кайнозойских отложениях Нижнего Поволжья и Зап. Казахстана.— Докл. АН СССР, 1954, т. 95, № 1.
- Гвахария Г. В. Об апофилите из окрестностей сел. Перса.— Сб. трудов, посвящ. А. И. Джанелидзе (на груз. языке, русск. резюме), 1951. Тбилиси. Изд-во АН ГрузССР, 1951.
- Гвахария Г. В. Цеолиты Грузии. Ин-т геологии и минералогии. Монография № 3. Тбилиси, Изд-во АН ГрузССР, 1952.
- Гвахария Г. В. К вопросу содержания стронция, галлия и германия в цеолитовых ассоциациях Грузии.— Сб. трудов, посвящ. А. И. Джанелидзе. Тбилиси, Изд-во ГрузССР, 1959.
- Гвахария Г. В., Батиашвили Т. В. Термические и рентгенографические исследования серебряных форм цеолитов типа А.— Сб. «Нерудные ископаемые», ИГЕМ АН СССР, 1966.
- Дир У. А., Хаур Р. А., Зусман Д. Ж. Породообразующие минералы, т. 4. Изд-во «Мир», 1966, стр. 446.
- Иванов В. П. Термограммы минералов.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1961, сер. 2, ч. 90, вып. 1.
- Корыткова Э. Н. Исследование процесса дегидратации-регидратации некоторых природных цеолитов и их структурных изменений при нагревании. Автореферат. Л., 1965.
- Логвиненко Н. В., Кулеско Г. И., Шуменко С. И. Исследования некоторых гидротермальных и осадочных гейландитов.— Минералог. сб. Львов. геол. об-ва, 1952, № 16.
- Логвиненко Н. В., Каракин Л. И., Бергер М. Г., Кулеско Н. Г. О минералах группы натролита.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1963, ч. 92, вып. 3.
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеотехиздат, 1957.
- Ренгартен Н. В. Цеолитовые и цеолитодержащие осадочные породы.— Справочное руководство по петрографии осадочных пород, т. II. Гостоптехиздат, 1958.
- Сендеров Э. Э. Изучение кристаллизации морденита в гидротермальных условиях.— Геохимия, 1963, № 9.

- С х и р т л а д з е Н. И. О минералогическом составе некоторых глин Западной Грузии.— Труды Геологического института АН ГрузССР, мин. петр. серия, 1948, т. 1.
- Т о т К., Ф л о р а Т. Дериватографические исследования синтетических цеолитов, II. *Acta Chimica, Acad. sci., Hungaricae*, Budapest, 1965 (на русск. яз.).
- Т о т К., Ф л о р а Т. Дериватографическое исследование синтетических цеолитов, I. *Acta Chimica, Acad. sci., Hungaricae*, Budapest, 1963 (на русск. яз.).
- Ф е р с м а н А. Е. Материалы к исследованию цеолитов России. Ч. IV.— Общий обзор цеолитов России.— Труды геол. и мин. музея им. Петра Великого Российской Академии наук, т. II, вып. 7. Петроград, 1922.
- Ш к а б а р а М. Н., Ш т у р м Е. А. Цеолиты нижне-тунгусского района.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1940, ч. XIX, № 1.
- В а г г е р Р. М. J. Chem. Soc., 1948, 2158.
- E l l i s A. J. Mordenite synthesis in a natural hydrothermal solution.— *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1960, v. 19, N 2.
- H a r r i s P. G., B r i n d l e y G. W. Mordenite as an alteration product of a pitchstone glass.— Amer. Mineral., 1954, v. 39, N 9—10.
- H o w D. C. L.— J. Chem. Soc. London, 1864, N 17, 100.
- M o i o l a R. J. Authigenic mordenite in the Esmeralda «formation».— Nevad. Amer. Mineral., 1964, v. 49, N 9—10.
- P i p p i n g F. The dehydration and chemical composition of laumontite.— International mineralogical association. Zeolite symposium. New Delhi, India, Abstracts, 1964.
- R o s s C. S., S h a n n o n U. S. Nat. Mus., Proc., 1925, 64, Art. 19.
- S h e p a r d A. O., S t a r k e y H. C. The effects of absorbed cations on the thermal behavior of heulandite and clinoptilolite.— International mineralogical association. Zeolite symposium. New Delhi, India, Abstracts, 1964.

О ДИАГНОСТИКЕ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ГИДРОТАЛЬКИТА В СЕРПЕНТИНИТАХ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

B. П. Иванова, B. N. Москалева

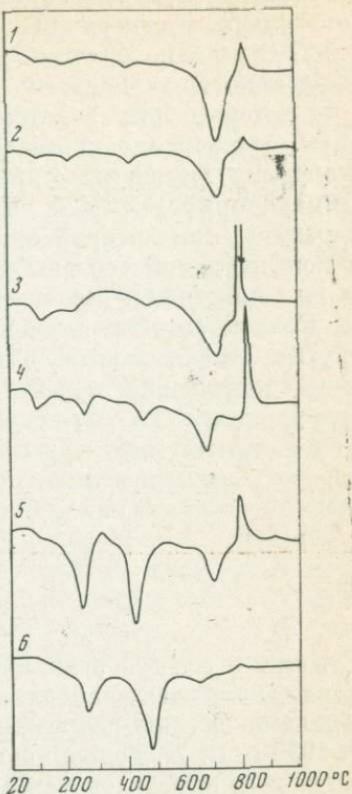
Минералы группы гидроталькита, имеющие общую теоретическую формулу $Mg_6R^{3+}[(OH)_{16}CO_3]4H_2O$, где R^{3+} — Al, Fe, Cr, до настоящего времени изучены слабо. В СССР они установлены лишь в некоторых месторождениях.

Эта группа является диморфной и включает 6 минеральных видов, составляющих два изоморфных ряда (табл. 1). Как показывают данные рентгенометрических исследований Аминова и Брома (Aminoff, Broomh, 1931), все известные образцы гидроталькита, пироаурита и стихита не являются однородными, а представляют собой тонкие или субмикроскопические срастания гексагональных и тригональных модификаций. Такие минералы гексагональной подгруппы, как манассеит и шегренит, до сих пор не известны в индивидуализированной форме. Они были установлены только в виде механической примеси в гидротальките и пироаурите. То же самое, по-видимому, относится и к хромсодержащей диморфной парестихтит-барбертонит. В работе Бека (Beck, 1950) дана термическая характеристика минералов рассматриваемой группы. Он отмечает, что тригональные и гексагональные модификации дают в общем идентичные дифференциальные кривые нагревания. В последние годы в ряде работ были опубликованы данные по исследованию отдельных минералов этой группы (Ровша, Футергендлер, 1963; Абовян, 1961; Кашкай, Аллахвердиев, 1965). Как показали предварительные исследования одного из авторов (Иванова, 1961), минералы группы гидроталькита отнюдь не являются редкими в апоултрабазитовых серпентинитах. Однако при обычных петрографических исследованиях они часто пропускаются и принимаются либо за тальк, либо за брусит или хлорит, с которыми сходны по оптическим свойствам и формам выделения.

Таблица 1

Минералы группы гидроталькита $Mg_6R^{3+}[(OH)_{16}CO_3]4H_2O$, где R^{3+} — Al, Fe, Cr

Подгруппа гидроталькита	Подгруппа манассита	Теоретический состав	
		формула	в окислах, вес. %
Гидроталькит $N_0 = 1,511$ $N_0 - N_e = 0,016$ $N_e = 1,495$	Манассит 1,524 0,014 1,510	$Mg_6Al_2^{3+}[(OH)_{16}CO_3]4H_2O$	$Al_2O_3 - 16,89$ $MgO - 40,06$ $CO_2 - 7,29$ $H_2O^{-110} - 11,90$ $H_2O^{+120} - 23,86 \}$ 35,76 } 43,95
Пироаурит 1,564 0,021 1,543	Шёгренит 1,573 0,023 1,550	$Mg_6Fe_2^{3+}[(OH)_{16}CO_3]4H_2O$	$Fe_2O_3 - 24,14$ $MgO - 36,56$ $CO_2 - 6,65$ $H_2O^{-110} - 10,88$ $H_2O^{+120} - 21,77 \}$ 32,65 } 39,30
Стихтит 1,545 0,027 1,518	Барбертонит 1,557 0,028 1,529	$Mg_6Cr_2^{3+}[(OH)_{16}CO_3]4H_2O$	$Cr_2O_3 - 23,24$ $MgO - 37,00$ $CO_2 - 6,75$ $H_2O^{-110} - 11,00$ $H_2O^{+120} - 22,01 \}$ 33,01 } 39,76



Фиг. 1. Термограммы минералов из группы гидроталькита с серпентинами в различных количественных соотношениях (природные смеси)

- 1, 2 — хризотил-асбест с пироауритом, массив Ешкеульмес;
- 3, 4 — серпентин с пироауритом, Алакит-Далдынский р-н, Восточная Якутия;
- 5 — серпентин (жильное выполнение) с пироауритом, Киембайский массив;
- 6 — серпентин со стихтитом, массив Шайтантас

В настоящей статье приводятся результаты исследования минералов этой группы, причем один из них — стихтит впервые обнаружен в серпентинитах СССР; описывается способ термографической диагностики их в гидротермально измененных ультраосновных породах.

При массовых термографических исследованиях скоростным микротермическим методом хризотил-асбестов из разных месторождений и гидротермально-измененных ультраосновных пород из массивов Казахстана, а также кимберлитов Восточной Якутии было обнаружено, что на кривых ДТА многих образцов наряду с термическими эффектами, характерными для главных и второстепенных минералов серпентинитов и асбестов, присутствуют еще три дополнительных низкотемпературных эндотермических эффекта (фиг. 1). Термические пики выше 600° присущи серпентинам; первый — эндотермический (600—800°), соответствующий дегидратации и разрушению кристаллической решетки минерала, второй — экзотермический (800—820°), обусловленный образованием новой фазы — форстерита Mg_2SiO_4 из продуктов распада серпентина MgO и SiO_2 . Интенсивность этих трех сопряженных эффектов,

протекающих при температурах 100, 200—300 и 400—500°, следовательно, и содержание минерала, обуславливающего их появление, сильно колеблется. Дифференциальные кривые нагревания для некоторых хризотил-асбестов, серпентинитов и кимберлитов, на которых эти эндотермические эффекты довольно слабо развиты (три верхние кривые), достигают значительной величины (термограмма 4) или даже превалируют над обычными «серпентиновыми» (термограммы 5, 6). Зарегистрированные эффекты по температуре, при которой они протекают, и по всей геометрической конфигурации соответствуют тем, которые были нами получены для мономинеральных образцов пироаурита из коллекции В. С. Ровша, а также эталонным кривым нагревания минералов из группы гидроталькита, приведенным в работе Бека. Относительное соотношение первой группы термических эффектов, регистрирующихся на термограммах от 20 до 600°, характерных для гидроталькитовой группы, а второй — от 600 до 1000°, характерных для серпентина, позволяет судить о примерном количественном соотношении минеральных фаз, слагающих исследуемый образец.

СТИХТИТ

Стихтит и его гексагональная полиморфная модификация барбертонит являются наиболее редкими и наименее изученными минералами группы гидроталькита.

В 1958 г. В. Н. Годовиковым был впервые на территории СССР обнаружен и определен барбертонит¹ в массиве Шайтантас (Центральный Казахстан) в серпентините из керна скважины с глубины 100 м. В последние 2—3 года этот минерал был встречен при микроскопическом изучении серпентинитов массивов Ешкеульмес, Талдысай, Акшат и Зигешат, принадлежащих тому же Улутаускому поясу перidotито-пироксенитовых интрузий, что и массив Шайтантас. Стихтит в серпентинитах образует небольшие пятнистые скопления тонких листочек, пластинок и волокнистых агрегатов, слагающих жилки, макроскопически отчетливо наблюдаемые на фоне серпентинита благодаря своему яркому розово-лиловатому цвету. Он мягок, легко крошится и истирается в порошок, подобно тальку. Микроскопическое изучение показывает, что стихтит всегда приурочен к зернам хромшипелида. Последние обычно распадаются на агрегат более мелких неправильных зерен, в промежутках между которыми развиваются серпентин и стихтит. Под микроскопом и в иммерсионном препарате стихтит обнаруживает тонкочешуйчатое или волокнистое строение. Его волокна, подобно волокнам хризотила, ориентированы

¹ Согласно рентгенографическим исследованиям Е. П. Соколовой, он оказался стихтитом.

перпендикулярно к стенкам жилок или же образуют спутанноволокнистые массы. Минерал одноосный, отрицательный. Удлинение положительное. Обладает отчетливым плеохроизмом: по N_g — яркий розовато-лиловый, по N_p — более светлый розовый с лиловым оттенком. Оптические константы минерала, а также данные химического анализа подтверждают принадлежность его к стихититу (Москалев, Иванова, 1967). Рентгенометрическое изучение этого минерала методом порошка, произведенное Е. П. Соколовой, также показало, что на основании имеющихся в литературе рентгенографических характеристик минералов группы гидроталькита представляется возможным считать его стихититом. После нагревания до 1000° и выделения воды и углекислоты стихит превратился в вещество шоколадно-коричневого цвета со смолистым блеском, имеющее магнитные свойства; плеохроизм выражен слабо.

Рентгенометрическое изучение продуктов нагревания стихитита до 1000 и 1300° показало присутствие в них хромпикотита, периклаза и магнетита (табл. 2).

При нагревании стихитита до 1000° образуется в основном кристаллическая фаза типа периклаза с некоторой примесью магнетита. При температуре 1300° кроме периклаза образуется соединение, близкое минералу из группы хромшпинелидов — хромпикотиту; вероятно присутствие кристаллической фазы, подобной магнетиту. Термическое исследование стихитита, так же как и всех других минералов группы гидроталькита и серпентинитов, производилось методом дифференциальных кривых нагревания и сопряженных кривых изменения веса путем использования установки УТА-1 или с помощью прибора «Дериватограф» системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей (Венгрия). Для получения термограмм с применением первого прибора использовались навески около 50 мг; скорость нагревания около 80 град/мин. Измерение температур с помощью хромель-алюмелевых термопар производилось в термически нейтральном веществе — глиноzemе. Для получения дериватограмм навеска вещества бралась 0,5 г, скорость нагревания 16 град/мин. Термопары платино-платинородиевые; температура измерялась по исследуемому веществу.

Сводка по разным литературным источникам термографических исследований для всех минералов группы гидроталькита дана в работе Цветкова и др. (1964), где приведено 11 дифференциальных кривых нагревания. В основном они все сходны и характеризуются двумя интенсивными эндотермическими эффектами при 200—300 и 400—500°. В интервале температур 360—400° наблюдается еще третий слабый эндотермический пик, отсутствующий только у стихитита и барбертонита. Кроме этих эффектов, названные авторы на полученных ими термограммах гидроталькита и пироаурита наблюдали небольшой экзотермический эффект около 850°. По данным Хейстека и Шмидта (Heystek, Schmidt, 1953), он зарегистрирован и на кривой нагревания стихитита.

Таблица 2

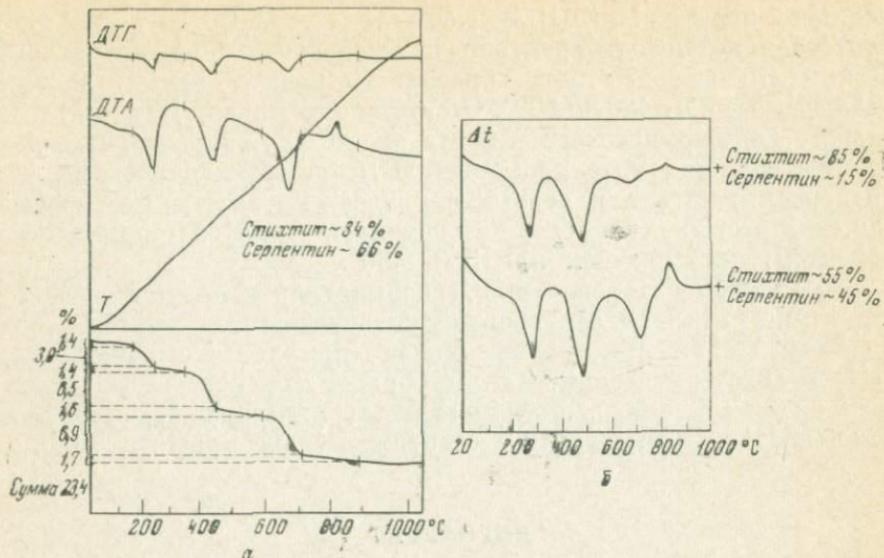
Результаты рентгенографического изучения продуктов нагревания стихнита до 1000 и 1300°
(Fe-излучение; $D = 57,3 \text{ мкм}$; $d = 0,5 \text{ мкм}$; поправка по смеси с NaCl)

Стихнит				Хромпикотит		Периклаз *		Магнетит*	
1000°		1300°		I	d	I	d	I	d
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
3ш	4,76	4	4,74	5	4,80	—	—	—	—
2р	2,81	2	2,79	—	—	—	—	6	2,99
5	2,55	9	2,50	10	2,50	—	—	10	2,54
1	2,42	—	—	1	2,39	9	2,43	3	2,43
4	2,33	3	2,32	—	—	—	—	—	—
10	2,11	10	2,10	7	2,07	10	2,11	—	—
—	—	2	2,08	—	—	—	—	7	2,010
—	—	—	—	4	1,690	—	—	—	—
3ш	1,639	2	1,638	—	—	—	—	—	—
—	—	1	1,613	—	—	—	—	9	1,612
—	—	4	1,596	9	1,592	—	—	—	—
7	1,484	6р	1,487	—	—	10	1,485	9	1,479
—	—	5	1,465	9	1,461	—	—	—	—
—	—	3	1,265	5	1,261	6	1,268	—	—
4ш	1,214	5	1,214	—	—	8	1,213	—	—
—	—	—	—	3	1,107	—	—	—	—
—	—	4ш	1,080	6	1,079	—	—	—	—
—	—	3ш	1,052	—	—	—	—	—	—
—	—	3ш	1,037	3	1,035	—	—	—	—

* Михеев, 1956.

Бек считает, что некоторые отличия в кривых ДТА между тригональными и гексагональными модификациями наблюдаются только для первого эндотермического эффекта.

Термическим исследованиям были подвергнуты образцы стихнита из массива Шайтантас (скважина 134, образец 199) и Ешкеульмес (скважина 100). Выделить в мономинеральном виде стихнит в нужном для анализа количестве не удалось, поэтому были записаны дериватограмма и термограммы стихнита, находящегося в тесном прорастании с серпентином (фиг. 2). В связи с этим зарегистрированные термические эффекты характерны как для стихнита, так и для минерала серпентиновой группы. На кривой ДТА наблюдается несколько эндотермических эффектов, характерных для стихнита: очень слабый от 20 до 160—180°, затем два



Фиг. 2. Стихтит с серпентином в различных количественных соотношениях, массив Шайтанас, Центральный Казахстан
а — дериватограмма образца 199; б — термограммы

интенсивных от 160 до 280° и от 380 до 480°. Следующий эндотермический эффект от 500 до 710° и экзотермический пик при 820° относятся к серпентину.

На кривой ТГ наблюдаются также три резкие ступени, соответствующие трем эндотермическим эффектам. Общая потеря веса при 20—1000° для образца 199 равна 23,4%; от 20 до 560—580° стихтит теряет 14,8% веса; от 580 до 1000° из серпентина выделяется 8,6% H_2O .

Исходя из того, что в теоретический состав первого минерала входит 39,7% летучих компонентов ($H_2O + CO_2$), а в состав второго 12,9% H_2O , производим расчет и получаем, что в образце 199 стихтита содержится 37,2 и серпентина 66,6; общее количество составляет 103,8%. Несколько повышенная сумма получена, очевидно, за счет того, что при расчете стихтита учитывалась вся вода, выделяющаяся от 20 до 590°; если же считать, что потеря веса от 20 до 160° происходит за счет удаления адсорбционной воды, и вычесть ее ($14,8 - 1,4 = 13,4\%$), а затем произвести соответствующий расчет, то получим 33,6 стихтита и 66,6 серпентина + 1,4 H_2O , что составляет в сумме 100,2%.

Первый интенсивный эндотермический эффект на кривой ДТА от 100 до 280°, согласно данным кривой потери веса, соответствует выделению кристаллизационной воды 4 H_2O . Второй, сильный эндотермический эффект от 380 до 480° вызван потерей гидро-

ксильной воды из $Mg(OH)_2$ и углекислоты из $MgCO_3$. Процесс этот протекает почти одновременно и отображается на кривой ТГ резким уменьшением веса образца. Незначительная убыль веса наблюдается и от 480 до 600° . Отсутствие на кривой ДТА стихтита слабого эндотермического эффекта около 400° , характерного для группы гидроталькитов, по мнению Бека, обусловлено тем, что он перекрывается или первым сильным предшествующим эффектом, или вторым, еще более интенсивным, также эндотермическим эффектом, протекающим при $380-480^\circ$.

По мнению авторов статьи, разрыв гидроксильных связей в структуре минерала сопровождается эндотермическим эффектом, а замена их на кислородные связи (при той же валентности Cr^{3+}) — экзотермическим. Таким образом, происходит алгебраическое суммирование разных по знаку термических эффектов, причем последний превалирует и отображается на кривой ДТА.

ПИРОАУРИТ

Пироаурит впервые был описан из доломитизированных известняков Нордмарка (Швеция). На территории Советского Союза пироаурит был встречен в уральских серпентинитах, в серпентинизированных и магнетизированных дунитах Севанского пояса и в кимберлитах трубки «Удачная» в Якутии. Дифференциальные кривые нагревания, приведенные в отмеченных работах для уральских и кавказских пироауритов, весьма сходны между собой.

Пироаурит в Шоржинском массиве встречен в ассоциации с серпентином, бруситом и артинитом. С. Б. Абоян предполагает, что он образовался в результате карбонатизации железистых разновидностей брусита — ферробрусита в зоне выветривания, хотя пироаурит описывается автором в разделе об эндогенных минералах. В Казахстане пироаурит, так же как и стихтит, был встречен в серпентинитах массивов Улутауского пояса и был обнаружен и диагностирован авторами при термографических исследованиях. Макроскопически пироаурит волокнистый, светло-желтого цвета, образует корочки и жилки. В шлифе пироаурит бледно-желтый, иногда слабо плеохроирует, образует агрегаты, напоминающие тальк. Пироаурит, так же как и стихтит, очень трудно выделить в мономинеральном виде, поэтому исследовались три образца, в которых этот минерал находится в тесной ассоциации с серпентином¹.

Для первого и третьего образцов Е. П. Соколовой было проведено рентгенометрическое исследование, которое показало, что

¹ Образец 101 — хризотил-асбест из Ешкеульмесского массива; 26 — жилка в серпентините из Киембайского массива; 11/6-А — серпентин из основной массы кимберлита трубки «Удачная», Восточная Якутия.

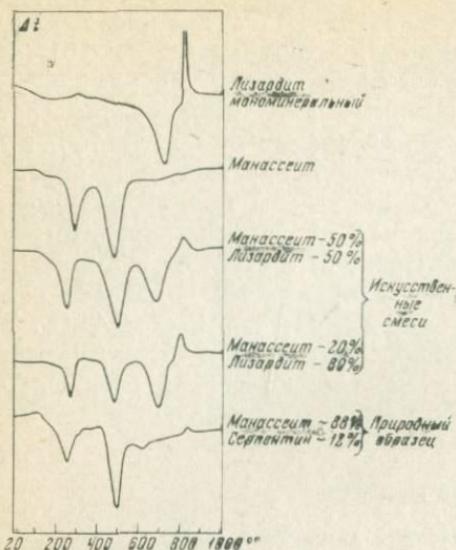
в них кроме серпентина в виде механической примеси находится пироаурит-шегренит. Для образцов 101, 26 и 11/6-А были получены кривые ДТА и дериватограммы для образцов 26 и 101 (фиг. 3, 4). На всех кривых ДТА четко фиксируются два развитых эндотермических эффекта, характерных для пироаурита; третий также интенсивный эндотермический эффект от 600 до 700° и экзотермический при 820° обусловлены присутствием в образцах серпентина. Для обоих образцов приведены количественные определения минерального состава как по данным дериватограмм, так и по химическим анализам (табл. 3). Результаты химических анализов показывают, что в анализированных образцах содержатся SiO_2 , FeO и незначительные количества CaO и Al_2O_3 . Три первых окисла являются составной частью серпентина, кальцита и магнетита, присутствующих в виде механической примеси; что же касается Al_2O_3 , то, очевидно, она изоморфно замещает в пироаурите Fe_2O_3 .

Таблица 3
Результаты химических анализов * (в %)

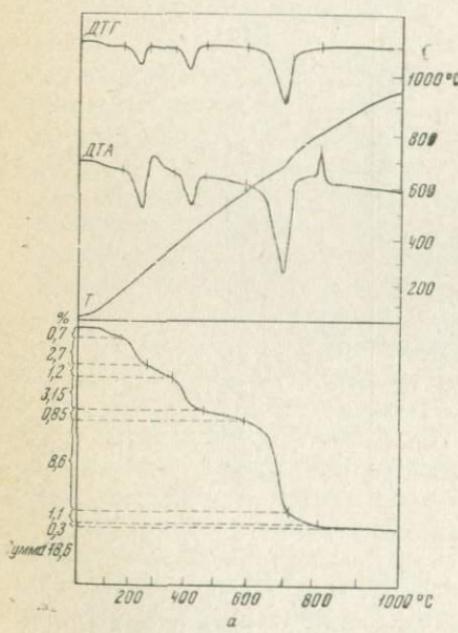
Оксисел	# образца	
	26	101
SiO_2	32,70	21,16
TiO_2	Сл.	0,11
Al_2O_3	0,79	0,35
Fe_2O_3	7,71	19,87
FeO	0,69	5,66
MgO	38,06	32,13
CaO	1,64	0,66
H_2O	2,29	0,40
CO_2	3,21	2,21
П. п. п.	12,51	19,59
Сумма	100,00	99,93

* Аналитик А. С. Акельева.

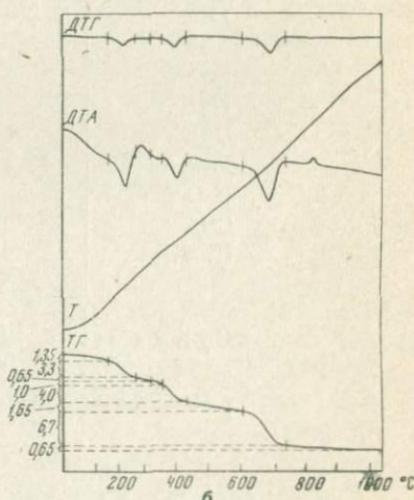
Для образца 26 по кривой ТГ общая потеря веса равна 18,6% от 20 до 600° пироаурит теряет в весе 8,6, а в теоретическом составе минерала общая потеря ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) = 39,3%. Производим расчет и определяем содержание минерала в пробе: $(8,6 \cdot 100)/39,3 = 22\%$. От 600 до 1000° потеря веса образца равна 10%. Она



Фиг. 3. Термограммы пироаурита-шегренита с серпентином в различных количественных соотношениях



Фиг. 4. Дериватограммы пироаурита-шегренита с серпентином в различных количественных соотношениях
а — образец 26; б — образец 101



происходит за счет дегидратации серпентина. При пересчете содержание этого минерала в пробе 77%, сумма 99%. Для этого же образца производим расчеты химического анализа на количественный минеральный состав и находим, что в образце содержится 20% пироаурита, 75% серпентина, 3% кальцита и 2% магнезита. Сумма — 100%.

Для образца 101 по данным кривой ТГ общая потеря веса равна 19,3: от 20 до 600° пироаурит теряет в весе 11,95%, а серпентин при нагревании от 600 до 1000° — 7,35%. Следовательно, первого минерала в образце 30%, а второго 57%¹. Суммарное содержание минералов 87%. Недостающие 13%, очевидно, падают на магнетит, присутствие которого в образце в виде примеси подтверждается данными химического анализа, а также макроскопическими наблюдениями. По пересчетам результатов химического анализа образец состоит из 33% пироаурита, 49% серпентина, 1% кальцита и 18% магнетита. Сумма — 101%.

Из сопоставлений результатов, полученных с помощью термического и химического анализов, видно, что они почти совпадают. Следовательно, по термограммам и дериваторграммам можно производить определение качественно-количественного минерального состава образцов, состоящих из серпентинов в тесной ассоциации с минералами рассматриваемой группы основных карбонатов.

ГИДРОТАЛЬКИТ

В литературе имеется описание гидроталькита из серпентинитов Урала (Баженово, Златоуст) и Якутии, где он находится в тесном срастании с серпентином. Мы не располагали материалом из отечественных месторождений и для исследования использовали два образца 171/1 и 171/2 под названием «гидроталькит из Норвегии» из музея Педагогического института им. Герцена.

Макроскопически эти образцы плотные, снежно-белого цвета, с перламутровым блеском, жирные, талькоподобные на ощупь. Под микроскопом — бесцветные, мелкопластинчатые. Результаты химического анализа исследованных образцов приведены в табл. 4.

Результаты рентгенометрического исследования образца 171/2, произведенного Е. П. Соколовой, показали, что этот образец, во-первых, является гексагональной модификацией гидроталькита, т. е. манассеитом, а, во-вторых, по величинам межплоскостных расстояний он соответствует минералу с промежуточным между манассеитом и шегренитом составом.

Данные химического анализа устанавливают присутствие в образце незначительного количества окиси железа, и это также свидетельствует о том, что в нем некоторая часть Al^{3+} изоморфно

¹ В теоретическом составе серпентина 12,9% H_2O .

Таблица 4

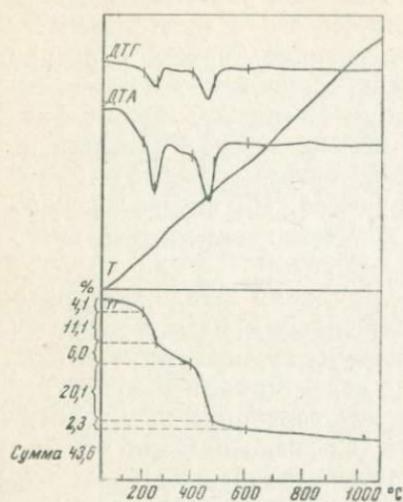
Результаты химических анализов манассеита * (в %)

Оксид	# образца	
	171/1	171/2
SiO ₂	0,15	0,3
TiO ₂	0,01	0,007
Al ₂ O ₃	14,22	16,33
Fe ₂ O ₃	2,46	1,31
FeO	0,14	0,14
MnO	Не обн.	Не обн.
MgO	39,28	38,92
CaO	0,16	0,16
H ₂ O ⁺²⁰⁰	14,35	14,10
H ₂ O ⁻²⁰⁰	21,27 } 35,82	21,27 } 35,37
CO ₂	8,30	8,03
С у м м а	100,34	100,36

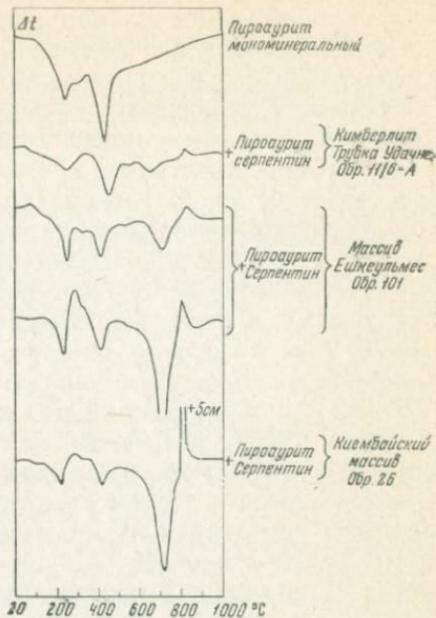
* Аналитик А. С. Акельева.

замещена Fe³⁺ (см. табл. 4). Произведенные по химическим анализам пересчеты показали, что в образце 171/1 содержится 90% манассеита и 10% шегренита, а в образце 171/2 — 95% манассеита и 5% шегренита, т. е. практически он может быть назван манассеитом.

Из сопоставления кривой ТГ с кривыми ДТА и ДТГ образца 171/1 (фиг. 5) следует, что потеря веса (вес. %) происходит в несколько этапов: от 20 до 200° — плавно и постепенно удаляется низкотемпературная вода в количестве 4,1%; от 200 до 280° — наблюдается интенсивный эндотермический эффект и резкая убыль веса до 11,1%, обусловленная выделением четырех молекул кристаллизационной воды; от 280 до 400° — слабый эндотермический эффект на кривой ДТА с пиком около 380° и более плавная, чем в предыдущем интервале, потеря веса, обусловленная выделением гидроксильной воды гидратированных трехвалентных катионов Al(OH)₃ — 6%; от 400 до 500° — наблюдается наиболее интенсивный эндотермический эффект, соответствующий выделению гидроксильных ионов из Mg(OH)₂ и CO₂ из MgCO₃, потеря 20,1%; от 500 до 600° — замедленная потеря веса, удаление оставшейся гидроксильной воды и углекислоты — 2,8%. Общая потеря веса от 20 до 600° равна 43,6%.



Фиг. 5



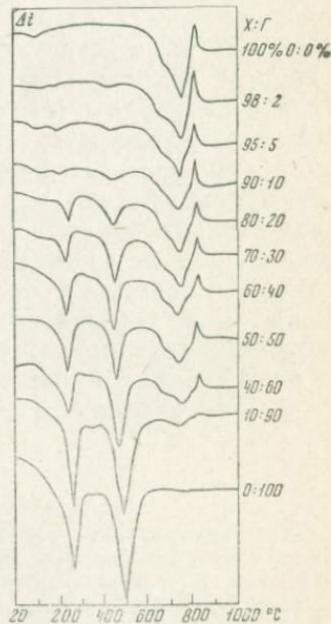
Фиг. 6

Фиг. 5. Дериватограмма манассита

Фиг. 6. Термограммы манассита с серпентином в различных количественных соотношениях

Фиг. 7. Термограммы серии искусственных смесей хризотил-асбеста с манасситом

X — хризотил-асбест; Γ — гидроталькит (манассит)



Фиг. 7

На фиг. 6 приведены термограммы искусственных смесей манассеита и лизардита в различных количественных соотношениях. Для сопоставления изображена кривая ДТА природного образца манассеита (88%) с серпентином (12%).

На фиг. 7 помещены дифференциальные кривые нагревания серии искусственных смесей хризотил-асбеста с манассеитом.

На дифференциальных кривых нагревания многих образцов хризотил-асбестов из Ешкеульмеса или серпентинов из кимберлитов наряду с эффектами, характерными для пироаурита, фиксируется еще одна дополнительная эндотермическая реакция от 500 до 600°, соответствующая декарбонатизации магнезита, присущего в виде механической примеси. По потере веса образца в этом интервале температур возможно определить количественное содержание минерала.

Итак, термографический метод исследования в виде дифференциальных кривых нагревания и сопряженных кривых изменения веса позволяет: быстро выявлять минералы группы гидроталькита, находящиеся в тесном срастании с серпентинами и хризотил-асбестами; определять их количественные соотношения с серпентином; диагностировать Al—Fe- или Cr-разновидность из этой группы¹; при одновременном присутствии в образце хризотил-асбеста (или другой разновидности серпентина), магнезита и минерала из группы гидроталькита диагностировать их всех качественно и определять количественный минеральный состав этих смесей по их термограммам.

Из изложенного следует, что в серпентинитах Улутауского пояса интрузий были встречены хромовая и железистая разновидности группы гидроталькита. Учитывая диморфный характер минералов этой группы (стихтит-барбертонит, пироаурит-шегренит), можно предположить, что в улутауских серпентинитах могут быть обнаружены все известные шесть минералов гидроталькитовой группы. Вероятно, эти минералы в действительности имеют значительно большее распространение. Однако до последнего времени они не упоминаются при описании серпентинитов, так как их диагностика требует применения дополнительных термических или рентгенографических методов.

Авторы приносят благодарность Е. П. Соколовой за рентгеновские исследования минералов, а И. Г. Муратову и Б. К. Касатову — за регистрацию дериватограмм и термограмм.

¹ Результаты спектрального анализа могут контролировать выводы, сделанные на основании термографических исследований. Например, кривая ДТА (см. фиг. 3), согласно которой в пробе диагностируются пироаурит и серпентин. Данные спектрального анализа показывают присутствие в пробе Si, Mg, Fe и полное отсутствие Al и Cr и, следовательно, подтверждают сделанное определение.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- А б о в я н С. Б. Геология и полезные ископаемые северо-восточного побережья оз. Севан. Ереван, 1961.
- Б е р х и н С. И., Д м и т р и е в а М. Т., А п и с и м о в а А. С. Рентгенограммы минералов, вып. 1. Изд-во АН СССР, 1962.
- Б е т е х т и н А. Г. К вопросу о понятии «минерал». — Зап. Всес. мин. об-ва, 1934, ч. 66, вып. 4.
- Б е т е х т и н А. Г. Минералогия. Госгеолиздат, 1950.
- Б е т е х т и н А. Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. — В кн. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1953.
- Г и н з б у р г И. И., Р у к а в и ш н и к о в а И. А. Минералы древней коры выветривания Урала. Изд-во АН СССР, 1951.
- Д а и а Э. С., П а л а ч Ч., Б е р м а н Т., Ф р о н д е л ь К. Система минералогии, т. 1, полуторум 2. ИЛ, 1951.
- И в а н о в а В. П. Термограммы минералов. — Зап. Всес. мин. об-ва, 1961, изд. 2, ч. 90, вып. 1.
- К а ш к а й М. А., А л л а х в е р д и е в Ш. И. Листвениты, их генезис и классификация. Баку, 1965.
- М и х е е в В. И. Рентгеноометрический определитель минералов. Госгеолиздат, 1956.
- М и х а и л о в Н. П., М о с к а л е в а В. Н. О процессах лиственитизации серпентинитов Казахстана. — Матер ВСЕГЕИ, 1956, нов. серия, вып. 19.
- М о с к а л е в а В. Н., И в а н о в а В. П. Минералы группы гидроталькита в серпентинитах. — Зап. Всес. мин. об-ва, 1967.
- Р о в ш а В. С., Ф у т е р г е н д л е р С. И. Пироаурит из кимберлитов Якутии. — Зап. Всес. мин. об-ва, 1963, сер. 2, ч. 92.
- Ц в е т к о в А. И., В альяшихина Е. П., П и л о я н Г. О. Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. Изд-во «Наука», 1964.
- Ш т р у н ц Х. Минералогические таблицы. Госгортехиздат, 1962.
- А м i n o f f G., B r o o m é B. Contribution to the knowledge of the mineral pyroaurite. — Kung. Sv. Vetensk. Handl., Fredje Series, Stockholm, 1931. Bd. 9, N 5.
- В е с к C. W. Differential thermal analysis curves of carbonate minerals. Amer. Mineral., 1950, v. 35, N 11—12.
- Н е y s t e k, S c h m i d t. Technique of differential thermal analysis and its application to some South Africa minerals. — Trans. Proc. Geol. Soc. South Africa, 1953, v. 56.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ПРОДУКТЫ НАГРЕВАНИЯ ТАЛЬКА

П. П. Смолин

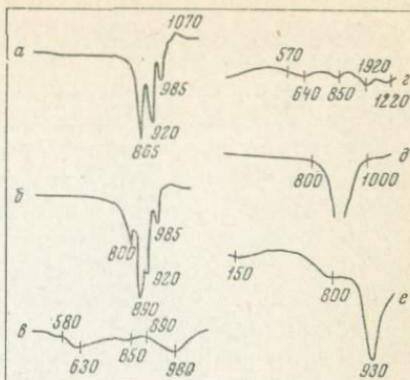
Наиболее обстоятельная дискуссия о поведении талька при нагревании была проведена в СССР в начале 50-х годов. За прошедшее время появилось много новых исследований, и вполне уместно подвести некоторый итог, показать суть по-прежнему существующих неясностей и по возможности наметить пути решения этой проблемы.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ТАЛЬКА

На дифференциальных кривых нагревания талька всегда фиксируется главный и часто единственный эндотермический эффект с началом ниже 900° и минимумом, колеблющимся от 920 до 1060° , а в вакууме — около 700° (Krönert a. oth., 1964), который все исследователи связывают с выделением конституционной воды талька, $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]$ (4,7 вес.% H_2O). Для серии кривых, снятых при одинаковом режиме, Паск и Уорнер (Pask, Warner, 1954) предположили зависимость положения этого пика (950 — 1060°) от состава. Однако в приведенных ими анализах изученных образцов такая зависимость не видна. Присутствующие иногда на кривых ДТА эндотермические пики в интервале 500 — 700° , а также усложнения главного пика в некоторых случаях удается достоверно увязать с примесью карбонатов (см. фиг., кривые *a*, *b*), хлорита (кривые *c*, *d*) и термолита. Следует, правда, заметить, что присутствие значительного количества кальцита может отражаться лишь на величине, но не на форме единственного эндотермического эффекта (кривая *d*). С другой стороны, форма пиков может усложняться сильнее (кривые *a*, *b*), чем это следовало ожидать, судя по примеси одних лишь карбонатов. Однако не всегда пики в низкотемпературной области свидетельствуют о механи-

Дифференциальные кривые нагревания талька с примесью других минералов

- a* — кальцита;
 - b* — доломита и кальцита;
 - c*, *g* — хлорита,
 - d* — кальцита;
 - e* — тальк со смешанно-слойной примесью (по пересчету химического анализа) монтмориллонитовых и хлоритовых пакетов. Кривые заимствованы:
- a*, *b* — Pask, Warner, 1954;
c — Лапин, 1952;
d, *g* — Гапеев, 1965;
e — Дромашко, 1953



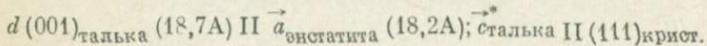
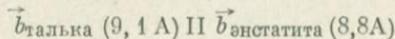
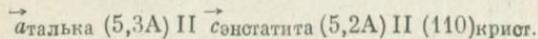
ческой примеси других минералов. Так, Паск и Уорнер определили по калиброванным рентгенометрически и термически смесям талька и прохлорита в одном из своих образцов по данным термического анализа присутствие 4,5, а по дифрактограммам 3,1% хлорита, сделав отсюда вывод, что хлорит частично представлял собой здесь смешанно-слойную примесь, входящую непосредственно в структуру талька. Аналогичным образом небольшие эндотермические эффекты при 150 и 750—800° (кривая *e*) в шабровском благородном тальке (рентгенометрически мономинеральном) увязываются со смешанно-слойной примесью 1 мол % пакетов монтмориллонита и 2 мол % пакетов хлорита, определенных пересчетом химического анализа (Смолин, 1965). Из более ранних данных особенно интересны исследования тальковых минералов с резко избыточным против теоретического содержанием H_2O^+ . Вода в таких минералах выделяется в два приема. При этом низкотемпературная ее порция (удаляющаяся до красного каления с сохранением всех оптических свойств минерала) в тальке составляет 4,04 вес.% (Foshag, Wherry, 1922) и равна ее содержанию (4,01 вес.%) в смешанно-слойной примеси пакетов монтмориллонита и хлорита по пересчету химического анализа (Смолин, 1965). Огромное количество этих примесей (25 мол %) не позволяет предположить, что они присутствовали в виде механических включений и были пропущены при оптическом исследовании. Пересчеты более 40 наиболее надежных по чистоте материала химических анализов мономинеральных образцов талька привели автора к концепции о смешанно-слойной его природе (Смолин, 1967а), в выявлении которой, судя по единичным только что приведенным примерам, термический анализ может играть важную роль.

Топотаксия реакции термического разложения талька. Природу главного эндотермического эффекта талька рассмотрели

Накахира и Като (Nakahira, Kato, 1964). Они сопоставили поведение монокристаллов пирофиллита и талька при нагревании и установили, что рефлексы талька перестают налагаться на рентгенограмму энстатита после выдерживания его при температуре 1000° (на воздухе) только через 10 час. В отличие от этого после выдерживания пирофиллита при 900° в течение 5 час. были получены вейсенбергограммы, сохраняющие исходную симметрию в слоевых линиях (почти такие же параметры элементарной ячейки), но отличающиеся интенсивностями отражений, тогда как при 1030° с этого же образца была получена электронограмма смеси муллита и кристобалита. В связи с этим был сделан вывод о существовании промежуточного безводного ангидрида пирофиллита. В свою очередь тальк при нагревании непосредственно превращается в смесь метасиликата магния и кристобалита. Исходя из различий в термическом поведении, авторы полагают, что в пирофиллите вода выделяется в молекулярной форме (с взаимодействием пар соседствующих гидроксилов и одновременным удалением из решетки двух протонов и одного атома кислорода), а в тальке удаляются лишь протоны и происходит встречная миграция катионов. Схематическая реакция образования энстатита за счет талька $Mg_6Si_8O_{20}(OH)_4 \rightarrow 6MgSiO_3 + 2SiO_2 + 2H_2O \uparrow$ может быть представлена в объеме следующими соотношениями:

тальк	12Mg	16Si	48O	8H
энстатит	16 (=12+4) Mg	16Si	48O	

т. е. элементарная ячейка талька (двухэтажная; $Z = 4$) замещается одной элементарной ячейкой энстатита ($Z = 16$) с сохранением всех атомов Si и O, удалением восьми протонов и аккумуляцией из смежных участков четырех атомов Mg. Были выявлены следующие топотаксические соотношения талька с энстатитом и кристобалитом:



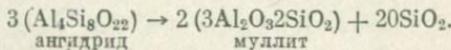
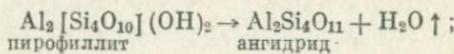
Частично подобные соотношения ранее были установлены и на поликристаллических агрегатах талька, в которых при обжиге ось с протоэнстатита ориентировалась в базальной плоскости талька (Graf et al., 1962). Аналогичное предположение высказано Августиником (1952). В тончайших естественных сростках талька и tremolita электронографически найдено такое же соотношение силикатной цепочки и листа (Stemle, Brindley, 1960). Несколько иные топотектические соотношения талька и метасиликата магния (γ) установлены при обжиге спрессованных таблеток агрегата

тонкопластинчатого талька Геленом (Gehlen, 1962) при помощи рентгенонгиометра:

$$(001)_{\text{талька}} \parallel (100) \gamma; b_{\text{талька}} < 30^\circ c_\gamma.$$

По мнению Накахиры и Като, отсутствие у талька безводного структурно своеобразного ангидрида (в отличие от пирофиллита) свидетельствует об одновременном осуществлении дегидроксилизации и перекристаллизации в энстатит. Это положение нельзя считать доказанным, поскольку авторы не сопоставляют рентгеновских данных с фактическим процессом дегидратации, который в статических условиях (при выдерживании образцов в сериях термических точек по 20 час.) начинается с 300° , ускоряется при 700 и завершается к 900° (Pask, Warner, 1954). В природных образцах талька иногда устанавливается значительный дефицит воды (до 2,5 вес.%) с сохранением типичных оптических свойств минерала (Смолин, 1965). Все это позволяет предположить, что дегидратация талька частично осуществляется по механизму гомогенного превращения с эквивалентной заменой $2 \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2^-$ (и потерей молекулы воды), но с сохранением структуры или какими-то пока не улавливаемыми ее изменениями. И лишь при достижении определенных температур начинается миграция Mg (с одновременной потерей протонов) и превращение в энстатит.

По сравнению с тальком в случае пирофиллита так же, как дегидратация осуществляется с большей удельной (на число катионов) потерей атомов кислорода, так и кристаллизация конечных безводных фаз происходит с большей структурной реорганизацией. Это объясняется тем, что простые соотношения между элементарными ячейками пирофиллита и муллита отсутствуют. По сравнению с количеством последнего происходит сбрасывание в десять раз большего молярного количества SiO_2 из решетки пирофиллита:



Таким образом, установленное при нагревании пирофиллита промежуточное структурное состояние (при кажущемся отсутствии такового у талька) может отражать не только наличие ангидрида, сколько относительную трудность структурных преобразований в целом в процессе образования конечных безводных фаз. И если значительная структурная перестройка пирофиллита выражалась лишь в относительном изменении интенсивностей его рентгеновских отражений, то у талька она тем более должна быть гораздо менее заметна. Кстати, Накахира и Като указывали, что на начальных стадиях образования энстатита угол между осями b и c у него не был точно равен 90° . Они воздержались от интер-

претации этого явления с точки зрения полиморфизма $MgSiO_3$. Возможно, что такого рода вариации рентгеновских картин имеют отношение к переходному безводному тальку, если учесть близость параметров элементарных ячеек талька и энстатита.

Фазовый состав продуктов нагревания талька. В свете рассмотренных топотаксических соотношений становится ясной легкость образования метасиликата магния из талька, тогда как при нагревании стехиометрической смеси MgO и SiO_2 реакция протекает затянуто с кристаллизацией промежуточных продуктов — форстерита и модификаций SiO_2 (кристобалита или тридимита) (Koltermann, 1965а). Это в свою очередь обосновывает наибольшую целесообразность использования именно талька для эффективного получения однородной энстатитовой керамики. Главный продукт обжига талька — метасиликат магния отличается сложным полиморфизмом, изучению которого посвящена огромная литература. Этот вопрос рассмотрен детальнее в другой статье автора (Смолин, 1967б) и будет затронут также в следующем разделе. Здесь же можно лишь указать, что в настоящее время твердо установлено существование трех главных пироксеновых форм $MgSiO_3$: ромбического протоэнстатита, стабильного при температурах выше примерно 1000° ; ромбического энстатита, устойчивого ниже этой температуры, и клиноэнстатита, легко образующегося при охлаждении протоэнстатита. Вопрос о поле истинной стабильности клиноэнстатита, по мнению автора, еще нельзя считать решенным. При значительном количестве минералов-примесей в сыром тальке фазовый состав продуктов обжига усложняется. Так, в обычных американских стеатитовых керамических массах Пленц (Planz, 1964), помимо энстатитового минерала, наиболее часто отмечал присутствие диопсида и кварца (реликтового), реже кристобалита, плагиоклаза и форстерита. Однако освещение вопроса о поведении полиминеральных агрегатов выходит за рамки этой статьи. Поэтому отметим лишь особенности фазового состава продуктов обжига мономинерального талька.

Для ранних стадий обжига талька отмечался амфибол. Наиболее обстоятельно этот факт был описан Августиником, и его представление до сих пор пользуется популярностью у петрографов. Однако данные Августиника о правильности интерпретации рентгенограмм были подвергнуты сомнению, что согласуется с невозможностью попыток синтеза амфиболя за счет твердофазовых реакций при атмосферном давлении. Показательно в связи с этим образование амфиболя при 700 — 800° и давлениях более 60 кбар из смеси MgO и SiO_2 в отношении $1:1$ (Марков и др., 1965). Однако в присутствии LiF (2—15%) при температуре 750 — 1100° за счет талька при атмосферном давлении на воздухе амфибол типа F-антофиллита все-таки образуется (Koltermann, 1964). Очевидно, здесь основная роль принадлежит фтору, и эти данные несопоставимы с обжигом талька в обычных условиях.

Накахира и Като утверждают, что при термическом разложении талька образуется агрегат энстатитового пироксена и кристобалита. Однако давно известная повышенная выщелачиваемость SiO_2 в момент разложения талька связывалась с выделением его в аморфном состоянии. Это мнение, в последнее время высказываемое немецкими учеными Колтерманом и Кронертом, совпадает и с нашими данными (Аветиков и др., 1962; Полякова и др., 1960), поскольку линии кристобалита на рентгенограммах продуктов обжига талька фиксируются обычно значительно позже, чем образуется энстатитовый пироксен.

При микроскопическом исследовании продуктов обжига талька и сопоставлении их с рентгеновскими данными устанавливаются две негомогенные фазы (Лапин, 1952): так называемые чешуйчатые псевдоморфозы по тальку, состоящие из сростков реликтового талька с продуктами его разложения (800—1000°), и почти изотропная фаза, в значительном количестве появляющаяся при 1100°. Эта фаза иногда описывается как стекло или аморфный кремнезем, тогда как чешуйчатые псевдоморфозы ошибочно принимались за самостоятельный новообразованный минерал (Руднева, 1952). В действительности она представляет собой тесные сростки аморфного кремнезема с кристаллитами энстатитового пироксена, и по мере раскристаллизации последнего растут суммарное свето- и двупреломление этой фазы и четкость линий метасиликата магния на рентгенограммах (Аветиков и др., 1962). Браун и Смит (Brown, Smith, 1963), критикуя представления Линдемана (Lindeman, 1961) о моноклинной сингонии протоэнстатита (γ -фазы последнего исследователя), указывают, в частности, на то, что светопреломление γ -фазы ниже, чем вообще отмечается у пироксенов. По нашему мнению, Линдеман фактически имел дело с негомогенными сростками метасиликата Mg и аморфного кремнезема, у которых как раз и наблюдается такое суммарное светопреломление.

Влияние состава мономинерального талька в некоторых случаях весьма четко сказывается на природе главных фаз продуктов обжига. Так, при сравнительном термическом изучении талька Онотского и Киргитейского месторождений в последнем до верхнего предела изученного интервала температур (1350°) не был установлен кристобалит и не наблюдалось никаких изменений в линиях метасиликата магния, впервые зафиксированных при 1100°, тогда как в онотском тальке и то и другое имело место (Аветиков и др., 1962). Эти существенные различия находятся в видимой связи с исключительной чистотой киргитейского талька, в то время как в онотском тальке присутствовали минерализующие примеси глиноzemа и окислов железа. Отсутствие кристобалита в киргитейском тальке могло быть связано также с избыточным против теоретического содержания MgO (Смолин, 1965, 1967а), в связи с чем здесь образовалось повышенное количество MgSiO_3 .

О СТАБИЛИЗАЦИИ МОДИФИКАЦИЙ $MgSiO_3$ В СТЕАТИТОВОЙ КЕРАМИКЕ

Природа $MgSiO_3$ в продуктах обжига талька и, в частности, в стеатитовой керамике представляет объект непрерывного обсуждения, что и естественно, поскольку превращения модификаций иногда сопровождаются резкой потерей механических свойств керамикой. Помимо трех главных фаз $MgSiO_3$ в разное время выделялись также различные промежуточные формы, для которых предполагалась структурная самостоятельность.

Промежуточные модификации M_1 и M_2 Тило и Рогге (Thilo, Rogge, 1939), форма с периодичностью по оси $a = 36$ Å (Byström, 1943) и А-фаза Кольтермана, видимо, совершенно правильно рассматривались Лапиным как энстатитовые твердые растворы. С точки зрения новейших структурно-минералогических представлений эти фазы являются неупорядоченными, установленными Брауном и Смитом, которые подчеркивают, что при диагностике модификаций $MgSiO_3$ по единичным сильным линиям рентгенограмм такие смеси часто пропускаются, а по данным порошкограмм их иногда и вовсе распознать не удается. Эти исследователи в результате наблюдений кристаллов $MgSiO_3$, полученных синтетически и извлеченных из метеоритов, подвергая их многократным нагреваниям и охлаждениям, по симметрии четких и растянутых отражений на рентгенограммах вращения установили, что при быстром охлаждении протоэнстатита образуется сдвойникованый клиноэнстатит или близкие к нему неупорядоченные формы (H -клиноэнстатиты), тогда как при медленном охлаждении в интервале 800—1000° иногда образуются неупорядоченные формы, близкие к энстатиту, но отличающиеся от него незакономерными смещениями в положении силикатных цепочек (H -энстатиты).

В настоящее время, безотносительно к существованию H -энстатитов, окончательно выявлено значение превращения протоэнстатита в клиноэнстатит в процессе охлаждения, механической обработки или старения стеатитовых масс. Это превращение сопровождается изменением объема на 2,8%, что приводит иногда к возникновению трещиноватости и резкой потере механической прочности стеатитовой керамики. Высказывавшиеся предположения, что такая потеря прочности связана не с полиморфным превращением, а с размерами кристаллов $MgSiO_3$, с увеличением которых легче возникает трещиноватость (Thurnauer, Rodriguez, 1942), лишь уточняют детали этого превращения, легче осуществляющегося в более крупных кристаллах (Foster, 1951; Sarver, Himmel, 1962). Таким образом, для предотвращения потери механической прочности в стеатитовых массах необходимо избежать полиморфного превращения или добиться его осуществления в области высоких температур, когда еще возможны заlewивание микротрещиноватости и равномерное уплотнение черепка. Наме-

чается несколько путей достижения этой цели: 1) стабилизация протоэнстата под влиянием механических (увеличение пленок стеклофазы или уменьшение размеров кристаллов) и химических факторов (введение изоморфных примесей); 2) ускорение полиморфного превращения протоэнстата в клиноэнстатит введением минерализаторов; 3) стабилизация клиноэнстата в высокотемпературной области введением изоморфных примесей.

Пленки стеклофазы, содержащие на границах с кристаллами протоэнстата группы атомов со сходным типом структурных связей, но располагающиеся беспорядочно, увеличивают симметрию ионов поверхностной части кристаллов, обусловливая тем самым стабилизацию протоэнстата при понижении температуры (Weyl, 1949). Аналогичное значение имеет и уменьшение размеров кристаллов, поскольку в относительно крупных кристаллах возникают более сильные напряжения, способствующие инверсии протоэнстата в клиноэнстатит (Sarver, Hummel, 1962). В качестве изоморфной примеси, стабилизирующей протоэнстатит при понижении температуры, был проверен (и оказался эффективным) только Mn, введенный в массы в количествах 1—2 мол % (Sarver, Hummel, 1962). При введении минерализующих добавок MgF_2 и LiF в количестве 2—3 мол % превращение протоэнстата в клиноэнстатит протекает при температуре около 800°C повторным спеканием, в связи с чем потери прочности керамических масс не происходит. Более сильный минерализующий эффект LiF проявляется прежде всего в образовании при 1100°C относительно крупных кристаллов протоэнстата, легко превращающихся затем при 800°C в клиноэнстатит. Однако введение лития должно ухудшать электрические свойства керамики. Стабилизация клиноэнстата при температурах 1000 — 1390°C достигается введением изоморфной примеси Ca (Perrotta, Stephenson, 1965). При охлаждении высокотемпературный триклиноэнстатит (единственная достоверная по последним исследованиям новая структурно самостоятельная модификация $MgSiO_3$) претерпевает инверсию смещения в обычный клиноэнстатит. Влияние этого превращения на механическую прочность керамики, несмотря на относительно значительное изменение объема (4,2%), может быть невелико в связи с легкостью осуществления этой инверсии смещения при высокой температуре (995°C). Скорость и полнота полиморфных превращений зависит также от уплотнения образцов и скорости охлаждения. Количественная сравнительная оценка всех этих факторов стабилизации и их влияния на другие свойства керамических масс пока детально не производилась.

Наряду с детальной расшифровкой топотаксического характера реакции термического разложения талька еще остался неясным сам механизм обезвоживания. Известные факты позволяют предполагать, что потеря конституционной воды талька частично происходит без образования новых фаз, с сохранением исходной

структурь. Решение этого вопроса, так же как и проверка предположения о вероятной смешанно-слойной природе талька, возможно при детальном изучении монокристаллов талька разного состава при различных термических режимах с параллельными определениями фактических потерь воды, а также рентгеновскими и иными исследованиями. Выявившиеся топотаксические соотношения продуктов реакции термического разложения талька позволяют не только объяснить причину анизотропии стеатитовых керамических масс, возникающей при их формировании методами непластиичной технологии и резко отрицательно влияющей на свойства изделий, но, вероятно, также разработать методику предварительного расчета этой анизотропии, исходя из анизотропии свойств кристаллов энстатита и кристобалита и степени ориентировки тальковых чешуек (и обратно, по величине анизотропии керамических масс определять степень ориентировки в них тальковых чешуек).

В области изучения полиморфизма $MgSiO_3$ принципиальное значение имеет выявление неупорядоченных модификаций — рентгеноскопических смесей главных форм. Дальнейшие детальные исследования в этом направлении, несомненно, снимут многие ранее существовавшие неясности и позволят, очевидно, разработать очень точную методику контроля полиморфного поведения $MgSiO_3$ в продуктах нагревания талька, что в свою очередь, вероятно, даст возможность интерпретировать и задавать тонкие особенности свойств керамических материалов.

Дальнейшие исследования факторов стабилизации полиморфных модификаций $MgSiO_3$ в стеатитовой керамике необходимо проводить совместно с выяснением роли вариаций состава исходного талька, поскольку в ряде случаев происходит естественная стабилизация свойств керамики. Предпосылки для систематического изучения всех намеченных вопросов в полной мере созданы уже проведенными исследованиями.

ЛИТЕРАТУРА

- Августиник А. И. Изменения талька при нагревании.— Сб. «Тальк». Промстройиздат, 1952.
- Аветиков В. Г., Зинько Э. И., Смолин П. П. Минералогические и технологические исследования талькитов Киргизского месторождения.— Тр. VI совещ. эксп. минер. и петр. Изд-во АН СССР, 1962.
- Гапеев А. П. Новая тальконосная провинция хребта Малый Карагату. Изд-во «Наука», 1965.
- Дромашко С. Г. Сравнительная характеристика палыгорскита, талька и пирофиллита.— Минерал. сб. Львов. геол. об-ва, 1953, № 7.
- Марков В. К., Лифшиц А. Д., Делицин И. С., Рябинин Ю. И., Петров В. П. Превращения в метасиликате магния при высоких давлениях и температурах.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1965, № 7, 38—49.
- Лапин В. В. Исследования структуры талька и тальковой керамики.— Сб. «Тальк». Промстройиздат, 1952.

- П о л я к о в а Н. Л., С м о л и н П. П., Э й д е л ь к и н д А. М. Безжелезистые талькиты Киргизского месторождения.— «Стекло и керамика», 1960, № 9.
- Р у д н е в а А. В. Изменение микроструктуры онотского талька при обжиге.— Сб. «Тальк». Промстройиздат, 1952.
- С м о л и н П. П. Химизм и кристаллохимическая конституция минерала талька. Рукопись. Б-ка ОНЗ АН СССР, 1965.
- С м о л и н П. П. Пределы и природа вариаций состава минерала талька.— Докл. АН СССР, 1967, т. 172, № 1.
- С м о л и н П. П. К петрогенетическому значению полиморфизма $MgSiO_3$ и связанных аспектов минералогии пироксенов.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1967б.
- B r o w n W. L., S m i t h J. V. High-temperature x-ray studies on the polymorphism of $MgSiO_3$.— Z. Krystallogr., 1963, Bd. 118, 186—212.
- B y s t r ö m A. Rüntgenuntersuchung des Systems $MgO—Al_2O_3—SiO_2$.— Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1943, Bd. 24, 2—15.
- F o s h a g F. W., W h e r r y E. I. Notes on the composition of talc.— Amer. Mineral., 1922, v. 7, N 10, 167.
- F o s t e r W. R. High temperature x-ray diffraction study of the polymorphism of $MgSiO_3$.— J. Amer. Ceram. Soc., 1951, v. 34, 255—259.
- G e h l e h R. Von Orientierte Umwandlung von Talk in Protoenstatit (γ - $MgSiO_3$) in debrannten Prekörpern von Speckstein.— Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1962, Bd. 39, N 3, 155—161.
- G r a f R. B., W a h l F. M., G r i m R. E. Phase transformation in silica-alumina-magnesia mixtures as examined by continuos X-ray diffraction. I. Talc-kaolinite compositions.— Amer. Mineral., 1967, v. 47, N 11—12, 1273—1283.
- K o l t e r m a n n M. Der thermische zerfall von Talk.— Neues Jahrb. Min. Monatsh., 1964, N 4, 97—106.
- K o l t e r m a n n M. Die Bildungsbedingungen der $MgSiO_3$ -modifikationen bei Reaktionen zwischen MgO und SiO_2 .— Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1965a, Bd. 42, H. 1, 1—10.
- K o l t e r m a n n M., Der thermische Zerfall der wasserhaltigen Magnesiumsilikate.— Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1965b, Bd. 42, H. 10, 373—384.
- K r ö n e r W., S c h w i e t e H. E., S u c k o w A. Über das thermische Verhalten von Speckstein und die Stabilität der $MgSiO_3$ -Modifikationen.— Ziegelindustrie, Bd. 17, N 9, 337—350; N 10, 364—369; Naturwiss., 1964, Bd. 51, H. 4, 85.
- L i n d e m a n n W. Gitterkonstanten, Raumgruppe und Parametr des $MgSiO_3$.— Naturwiss., 1961, Bd. 48, 428—429.
- N a k a h i r a M., K a t o T. Thermal transformation of pyrophyllite and talc as revealed by X-ray and electron diffraction studies.— Clays and clay minerals, Pergamon Press, 1964, 21—27.
- P a s k J. A., W a r n e r M. F. Fundamental studies of talc I, constitution of talc.— J. Amer. Ceram. Soc., 1954, v. 37, N 3, 118—128.
- P e r r o t t a A. J., S t e p h e n s o n D. A. Clinoenstatite: High-Low inversion.— Science, 1965, v. 148, N 3673, 1090—1091.
- P l a n z E. Solid state reactions in high-talc bodies.— Amer. Ceram. Soc. Bull., 1964, v. 43, N 6, 443—447.
- S a r v e r J. F., H u m m e l F. A. Stability relations of magnesium metasilicate polymorphs.— J. Amer. Ceram. Soc., 1962, v. 45, N 4, 152—156.
- S t e m l e I. S., B r i n d l e y G. W. A structural study of talk and talk-tremolite relations.— J. Amer. Ceram. Soc., 1960, v. 43, N 1, 34—42.
- T h i l o E., R o g g e G. Chemische Untersuchungen von Silikaten. VIII.— Über die Polymorphie des Magnesiummetasilikaten und über den Mechanismus der Umwandlung von Anthophyllit und Talk beim Erhitzen.— Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1939, Bd. 72, 341—362.
- T h u r n a u e r H., R o d r i g u e z A. R. Notes on the constitution of steatite.— J. Amer. Ceram. Soc., 1942, v. 25, 443—490.

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ПОРОД ЮЖНОГО ТИМАНА

Ю. А. Гуляницкий

Основным затруднением при поисках и разведке бокситовых месторождений является отсутствие визуальных признаков, позволяющих отличить кондиционные бокситы от близких к ним по качеству аллитов и даже сиаллитов, так как их диагностика возможна только на основании химического определения основных компонентов бокситов — глинозема и кремнезема. Однако химический анализ не всегда позволяет однозначно установить минералогический состав подобных пород. Кроме того, необходимость постоянного контроля химическими анализами приводит к снижению темпов работ и значительному удорожанию их, так как приходится анализировать всю бокситоносную толщу, включающую некондиционные бокситы и бокситоподобные породы. Удорожание происходит и за счет бурения ряда ненужных скважин.

Уже давно известны возможности термического анализа при быстрой диагностике высокоглиноземистого сырья, в том числе и бокситов (Курнаков, 1924; Белянкин и др., 1937; Norton, 1940; Ермолаев, 1956; Пашкевич, 1960; Mackenzie, Robertson, 1961). Так, в монографии Бенеславского (1963, стр. 154) указывается, что «...термические методы совершенно незаменимы при исследованиях состава бокситов. Термические методы по сравнению с химическими более экономичны по затратам времени на производство анализа и его стоимости, а результаты во многих случаях равнценны». Однако, несмотря на такие заявления, термический анализ до настоящего времени очень слабо используется при анализе бокситов. Цель настоящей работы — вновь привлечь внимание геологов к возможностям термического анализа при диагностике высокоглиноземистых пород. В качестве примера были выбраны бокситовые породы Южного Тимана. Для сопоставления данных термического анализа по количественному определению минералов бокситов и бокситоподобных пород были отобраны об-

разцы по двум скважинам, пройденным в центральной части залежи «Тимшерская». Такой выбор скважин обусловлен тем, что в центральных частях залежей разрез бокситоносной пачки представлен наиболее полно, т. е. включает все разности бокситов и бокситоподобных пород. Образцы отбирались по керну через 0,4—0,5 м, что соответствует примерно смене качества пород по вертикали. Далее были проведены предварительное изучение шлифов, качественный термический и рентгеновский анализы, полный химический анализ и инфракрасная спектроскопия для отдельных образцов. В результате были получены данные по минералогическому и химическому составу изученных образцов. Основными минералами, входящими в состав бокситов и бокситоподобных пород, являются бемит и каолинит, второстепенными — гидрослюды, гиббсит, сульфиды железа и в форме пирита и марказита. Вторичными минералами являются карбонаты, редкими примесями — окислы железа, циркон, рутил, цоизит. Так как при оценке качества высокоглиноземистых пород основным критерием является отношение $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_3$, которое не должно быть для бокситов меньше 2,1 и абсолютное содержание Al_2O_3 не менее 40% для моногидратных бокситов, то основное внимание в нашей работе было направлено на количественное определение бемита и каолинита как основных носителей глинозема и кремнезема (каолинит). Другие минералы, входящие в состав изучаемых пород, практически не влияют на указанные показатели.

Бемит в породах Южного Тимана встречается только в скрытокристаллической форме в виде буровато-серой гелевидной массы с колломорфной структурой. Показатель преломления для таких выделений равен 1,630—1,642 и близок к опубликованным данным. Качественно бемит установлен по данным инфракрасной спектроскопии, рентгенограммам и термическим анализом. Содержание бемита в бокситах доходит до 80—85% от всей массы и постепенно убывает к аллитам до 4—5%. В каолиновых и каолиново-гидрослюдистых глинах свободные гидроокислы алюминия отсутствуют.

Гиббсит в породах Южного Тимана играет весьма незначительную роль. Неясны его формы выделения и какое положение он занимает по отношению к главным компонентам — бемиту и каолиниту, так как в шлифах гиббсит не был установлен. На его наличие указывают данные термического и рентгеновского анализов.

Главным минералом среди алюмосиликатов является каолинит, который составляет от 5—10 до 85—90%. Каолинит встречается либо в виде микрозернистой массы, как бы пронизывающей всю массу бемита в виде неровных прожилков и округлых стяжений, либо в виде сплошной микрозернистой массы, среди которой резко выделяются более крупные червеобразные выделения каолинита.

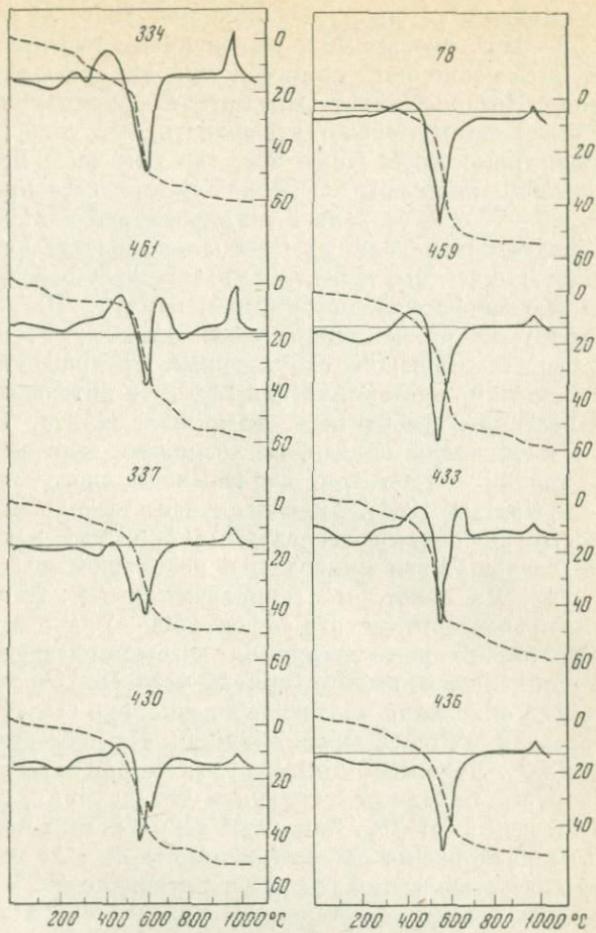
Гидрослюды, составляющие основную часть подстилающих бокситовую пачку глин, практически отсутствуют в высококачественных бокситах и аллитах. Небольшое повышение их содержания наблюдается в переходных к бокситам каолиновых глинах. Гидрослюдистые жилы и переходные каолинит-гидрослюдистые глины имеют характерную светло-зеленую окраску, что позволяет визуально точно отличить их от бокситов и аллитов, поэтому для них нет необходимости проводить диагностику другими методами при рассмотрении их как пород бокситовой пачки. Исходя из этого, количественный анализ гидрослюдистых образцов не производился.

Кроме основных компонентов бокситов и бокситоподобных пород Южного Тимана проводилось количественное определение сульфидов железа, которые в значительной степени определяют технологию обработки, усложняя ее (табл. 1).

Таблица 1
Химический состав отобранных образцов (в %)

Компо-нент	# образца							
	334	461	337	436	430	459	433	78
SiO ₂	39,66	38,80	26,10	19,22	15,46	9,70	8,10	5,80
Al ₂ O ₃	39,48	39,05	45,05	51,27	61,85	68,05	63,78	70,50
Fe ₂ O ₃	1,00	0,46	10,35	12,10	1,66	1,20	1,11	1,86
FeO	0,37	6,14	1,02	0,46	1,65	0,84	5,11	0,30
TiO ₂	2,04	1,80	2,40	2,22	2,64	3,23	2,55	4,50
CaO	0,25	0,25	0,36	0,64	1,31	0,37	0,74	0,18
MgO	0,28	0,56	0,37	0,27	0,71	0,49	0,18	0,05
H ₂ O ⁺	16,08	11,26	13,84	13,30	14,88	13,50	13,60	15,53
H ₂ O ⁻	0,52	0,64	0,30	0,32	0,44	0,64	0,76	—
S	0,30	4,97	0,18	0,02	1,23	1,22	2,91	0,57
SO ₃	0,15	0,20	Не обн.	0,06	0,46	0,80	1,65	—
Na ₂ O	0,08	0,07	0,14	0,09	0,07	0,08	0,06	0,05
K ₂ O	0,02	0,09	0,32	0,52	0,07	0,04	0,02	0,04
Сумма	100,21	100,29	100,43	100,49	100,15	100,47	100,47	99,38

Исходя из описанного выше состава, пересчет химических анализов производился следующим образом. Вся кремнекислота



Фиг. 1. Термограммы отобранных образцов

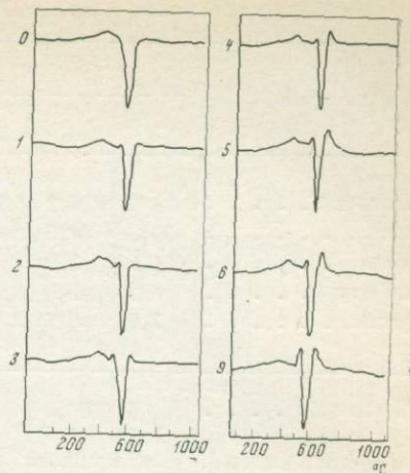
отнесена к каолиниту, так как других форм выделения не наблюдалось, за исключением образцов с небольшим содержанием гидрослюд, где часть кремнезема отнесена к ним. Весь избыточный глинозем относится к бемиту. В тех образцах, где термограммы указывают на присутствие гиббсита, расчет глинозема производили на бемит и гиббсит, связывая с ними воду, оставшуюся от каолинита. Поскольку сера встречается только в сульфидной форме, то вся она была отнесена к пириту.

Всем термограммам присущ небольшой эндотермический эффект при $50-250^\circ$, связанный с выделением адсорбционной воды и дегидратацией возможных примесей типа гидрослюд или аморфных окислов¹. Потеря в весе в этом интервале температур небольшая (до 2%). Поэтому можно утверждать, что содержание гидрослюдистых примесей не более 5%, так как часть потери относится к адсорбционной воде. Основная потеря веса происходит в интервале $500-700^\circ$ и связана с дегидратацией бемита и каолинита. О присутствии названных минералов свидетельствует раздвоение эндотермического эффекта в интервале $500-700^\circ$. Пик при более низкой температуре соответствует бемиту. На всех термограммах присутствует экзотермический эффект с температурой пика 980° , соответствующий структурным превращениям в каолините. Небольшой эндотермический эффект в интервале 400° связан с дегидратацией гиббсита и, возможно, гетита. Термически разделить эти минералы трудно, но возможно, если сочетать термический анализ с методом дифференциального растворения (Mackenzie, Robertson, 1961). В нашем случае в таком разделении нет необходимости, поскольку исследуемые образцы, как указывалось выше, содержат эти минералы в небольшом количестве (не более 8—10%). На некоторых термограммах (см. фиг. 1) непосредственно до эндотермического эффекта $500-700^\circ$ и в некоторых случаях после него регистрируются экзотермические эффекты, связанные с окислением пирита (кривые регистрировались на воздухе). Процесс окисления протекает в несколько стадий, включая стадию образования FeS (Бобровник, 1966). На последних стадиях образуется Fe_2O_3 . Интересно отметить, что второй экзотермический эффект $650-750^\circ$ появляется только в тех случаях, когда примесь пирита превышает 3%. Записаны термограммы бемита (Южный Тиман) с различными добавками пирита от 1 до 9% (фиг. 2). Небольшой экзотермический эффект в интервале 400° на термограммах бемита связан с окислением органического материала, присутствующего в образцах. Приведенные кривые подтверждают наш вывод, что только образцы, содержащие более 2—3% сульфида, имеют на своих кривых второй экзотермический эффект $650-750^\circ$. Появление на термограммах этого эффекта может служить хорошим качественным критерием загрязненности породы пиритом.

Каолинит в бокситах количественно определялся методом активной добавки, описанным в литературе (Пилоян, 1963). К образцу, содержащему $x^\%$ каолинита, добавляется $a^\%$ этого же минерала. Площадь эндотермического эффекта каолинита изменя-

¹ Термограммы были записаны на дериватографе системы Паулик—Паулик—Эрдей. Условия записи: навеска 350 мг, скорость нагрева 10 град/мин, эталон Al_2O_3 , термопара платино-платинородиевая (фиг. 1).

Фиг. 2. Влияние пирита на термограмму бемита. Цифры указывают на процентное содержание пирита в смеси.



ется от ΔS до ΔS_1 . Составляется простое уравнение:

$$\frac{\Delta S}{\Delta S_1} = \frac{x}{x + a},$$

которое легко разрешается относительно x . Данный метод относительно прост по сравнению с другими термическими методами. Относительная ошибка определения не превышала 20% и сильно зависела от точности измерения площади термического эффекта.

Количество бемита определялось по термогравиметрической кривой. Потеря веса образца в интервале 400—1000° складывается

Таблица 2

Минералогический состав отобранных образцов (в %)

Минерал	# образца							
	334	461	337	436				
Каолинит	85,1	83,4	81,8	81,2	55,3	57,2	43,0	44,2
Бемит	4,2	3,0	7,1	7,4	19,0	15,3	37,0	34,6
Гиббсит	4,7	6,2	—	—	9,5	7,2	6,7	8,8
Сульфиды	0,8	1,0	9,8	9,0	—	—	—	—
Примеси	5,4	5,4	1,6	3,4	16,5	20,3	13,8	12,4
Сумма	100,2	100,0	100,3	100,0	100,3	100,0	100,5	100,0

Таблица 2 (окончание)

Минерал	# образца							
	430	459	433	78				
Каолинит	28,9	29,1	20,8	22,8	18,0	21,4	12,4	11,5
Бемит	59,8	59,3	67,0	69,8	67,0	67,4	77,1	80,5
Гиббсит	1,5	2,0	—	—	—	—	1,7	1,6
Сульфиды	3,2	3,0	4,1	4,0	8,8	9,0	1,1	2,0
Примеси	7,0	6,6	8,3	3,4	6,7	2,2	7,1	4,4
Сумма	100,4	100,0	100,2	100,0	100,5	100,0	99,4	100,0

Приложение. Для каждого образца в первой колонке приведен состав по химическому анализу, во второй — по термическому.

из потери веса каолинита и бемита и потери за счет окисления пирита до Fe_2O_3 . Количество сульфида оценивалось по термограммам (см. фиг. 2) с учетом отношения между экзотермическими эффектами, связанными с окислением пирита. Таким образом устанавливалась потеря веса, соответствующая сумме каолинита и бемита. Зная количество каолинита, легко определяется и количество бемита.

С помощью термического и химического анализов установлен качественный состав минералов, входящих в высокоглиноземистые породы Южного Тимана (табл. 2).

Из полученных результатов видно, что данные по минеральному составу весьма близки и разница между ними не превышает 2–3%. На основании этого можно сказать, что применение методов термического анализа является весьма перспективным для практических целей при поисках и оконтуривании залежей высокоглиноземистых пород.

Методы термического анализа совместно с другими методами дают наиболее полную картину о минеральном составе подобных пород, что весьма важно для решения как теоретических, так и ряда практических задач.

ЛИТЕРАТУРА

- Белянкин Д. С., Иванов Б. В., Лапин В. Б. Материалы по минералогии уральских бокситов.— Тр. конф. по генезису руд, железа, марганца и алюминия. Изд-во АН СССР, 1937.
 Бенеславский С. И. Минералогия бокситов. Госгеолтехиздат, 1963.
 Бобровник Д. П. К вопросу о термическом анализе пирита и о продуктах его диссоциации в интервале 20–1000°. Сб. «Исследования природного и технического минералообразования». Изд-во «Наука», 1966.

- Ермолаев М. М. Применение термического анализа в целях повышения эффективности разведки бокситов.— Информ. сб. ВИТР, № 3, Л., 1956.
- Куриakov Н. С., Уразов Г. Г. Кривые нагревания тихвинских бокситов.— ЖПХ, 1924, т. 1, № 1.
- Пашкевич Л. А. Количественное определение гиббсита, диаспора, каолинита и кварца в бокситах термоаналитическим методом.— Труды ВАМИ, № 46, Л., 1960.
- Пилоян Г. О. О количественном определении некоторых минералов в природных и искусственных смесях при помощи ДТА.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1963, № 6.
- Mackenzie R. C., Robertson R. H. The quantitative determination of halloysite, goethite and gibbsite.— Second conf. on clay mineralz in Prague. Acta Universitas Carolinae, Geologica, Suppl. 1, 1961.
- Norton E. H. Analysis of high-alumina clays by the thermal method.— J. Amer. Ceram. Soc., 1940, v. 23, 281—282.

ТЕРМИЧЕСКОЕ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОНТРОНИТА

E. L. Розинова, B. K. Касатов

Вопрос о поведении нонтронита при нагревании рассматривался в работах многих авторов (Афанасьев, 1936; Курнаков, Черных, 1928; Никогосян, 1937; Роде и др., 1947), однако до настоящего времени он остается окончательно невыясненным.

Эндотермические эффекты, наблюдаемые на дифференциальных кривых нагревания нонтронитов в интервалах 50—200 и 400—600°, всеми исследователями интерпретируются как соответствующие выделению кристаллизационной, а затем конституционной воды. Суть двух экзотермических реакций, протекающих в интервалах 800—900 и 1100—1200°, менее определена. Установлено, что нагревание нонтронита выше 1200° приводит к его разрушению с образованием Fe_2O_3 и SiO_2 (Grim, Kulbicki, 1961; Bradley, Grim, 1951). Было высказано предположение о возможности появления шпинели после первой экзотермической реакции, протекающей в интервале 800—900°.

Для настоящего исследования, ставящего своей целью выяснение природы термических эффектов, наблюдаемых в нонтроните при его нагревании, были выбраны три чистых образца нонтронита. Проведены химические анализы этих образцов и пересчет их на структурную формулу по методу Борнеман-Старынкевич (1964) (табл. 1).

Дифференциальные кривые нагревания и кривые потери веса нонтронитов (см. график) получены в Лаборатории термического анализа ВСЕГЕИ с помощью приборов ТУ-1-М и УТА-1. Последние позволяют вести синхронную запись дифференциальной кривой нагревания (ДТА) и кривой изменения веса (ТГ) нагреваемого образца. Скорость нагревания 70 град/мин, навеска 0,1 г, термопара хромель-алюмелевая, инертное вещество — глинозем, точность определения изменения веса нагреваемого вещества $\pm 0,2\%$.

Таблица 1
Химический анализ понтронитов (в %)

Компонент	# образца		
	1	2	3
SiO ₂	46,70	41,55	43,32
TiO ₂	—	—	0,01
Al ₂ O ₃	2,03	7,20	6,37
Cr ₂ O ₃	0,20	1,42	1,80
Fe ₂ O ₃	23,20	22,59	20,26
FeO	0,32	0,52	0,34
MnO	0,27	—	0,02
MgO	6,43	4,46	3,26
CaO	—	0,84	2,05
NiO	2,24	0,45	—
Na ₂ O	—	—	—
K ₂ O	—	—	—
H ₂ O ⁻	11,65	13,20	13,90
H ₂ O ⁺	6,48	7,82	8,46
С у м м а	99,56	100,05	99,79

1 — {*n*H₂O, Mg_{0,35}}(Fe_{1,41}³⁺Mg_{0,41}Ni_{0,14}Fe_{0,02}Cr_{0,01}Mn_{0,01})₂[Si_{3,79}Al_{0,21}]₄(O_{9,91}OH_{2,09})₁₂;

2 — {*n*H₂O, Ca_{0,07}, Mg_{0,10}}(Fe_{1,38}³⁺Mg_{0,44}Cr_{0,09}Al_{0,04}Fe_{0,03}Ni_{0,02})₂[Si_{3,35}Al_{0,65}]₄ × (O_{9,20}OH_{2,80})₁₂;

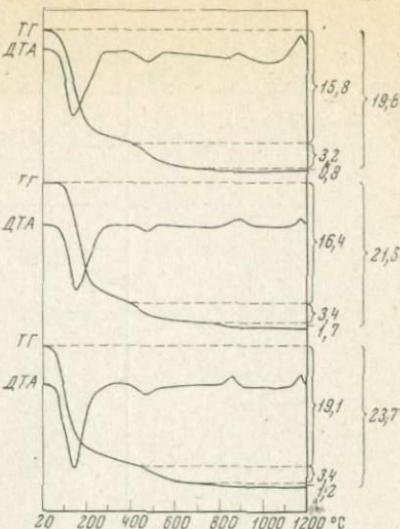
3 — {*n*H₂O, Ca_{0,18}}(Fe_{1,27}³⁺Mg_{0,41}Al_{0,19}Cr_{0,11}Fe_{0,02})₂[Si_{3,59}Al_{0,41}]₄(O_{9,52}OH_{2,48})₁₂.

На трех кривых ДТА понтронитов наблюдаются следующие термические эффекты: первый, самый большой, эндотермический в интервале 50—250° с максимумом около 150°; второй эндотермический в интервале 400—550° с максимумом около 450°; экзотермический в интервале 800—900° с максимумом около 880°; второй экзотермический в интервале 1100—1200° с максимумом около 1180°.

Кривые потери веса понтронитов показывают, что изменение веса нагреваемого образца происходит в три этапа. Основная потеря веса наблюдается в интервале 50—300°. При этом теряется больше половины общей потери веса. Резкий перегиб термогравиметрической кривой в этом интервале температур сменяется пологим постепенным спуском. Следующая потеря веса отмечается в

Термограммы нонtronитов
(образцы из Казахстана)

- 1 — из коры выветривания по пироксениту, м-ние Кайранта;
- 2 — из коры выветривания по серпентиниту, м-ние Кимперсай;
- 3 — то же, Восточно-Кимперсайское м-ние



интервале 300—600°. Кривая потери веса имеет пологий вид. В указанном температурном интервале теряется около 3% веса нагреваемого образца. В интервале 750—950° фиксируется слабый перегиб термогравиметрической кривой, отвечающей потере 0,8—1,4% веса нагреваемого образца.

Для выяснения природы каждого из наблюдаемых термических эффектов образцы нонtronитов, как природные, так и термически экспонированные до конца каждого из зарегистрированных эффектов, были подвергнуты рентгенографическому анализу¹. Рентгенографическое исследование показало, что исходные образцы представляют собой чистые нонtronиты (табл. 2, 3, 4). Несколько меньшая величина параметра b для них по сравнению с эталонным нонtronитом указывает на присутствие в октаэдрических слоях небольшого количества атомов Al, что подтверждается данными пересчета химических анализов. Результаты расчета дебаеграмм для этих образцов, нагретых до 350, 600, 950 и 1250°, показывают следующее: 1) после нагревания до 350° на дебаеграмме полосы двумерной дифракции остаются неизменными, а базальное отражение (001) смещается от 15 до 10,7 кХ и становится диффузным; 2) после нагревания до 600° базальное отражение оказывается смещенным до 9,5 кХ и становится более резким; 3) на дебаеграммах образцов, прокаленных до 850°, присутствуют очень слабо различимые на сильном фоне широкие отражения нонtron-

¹ Рентгенографический анализ был выполнен Ю. С. Дьяконовым в лаборатории рентгеноструктурного анализа ВСЕГЕИ.

Таблица 2

Рентгенограммы нонtronита, λ Fe, Cu- K_{α} (образец 1)

Природный		Нагретый до 350°		Нагретый до 600°	
d	I	d	I	d	I
15,00	10	10,70	4ш	9,50	10
4,49	8	4,49	6	4,50	5
2,57	4	—	—	3,15	4
1,716	1	2,58	3	2,58	3
1,514	10	1,715	1	1,716	1
1,302	1	1,511	8	1,512	8
1,253	1	1,300	1	1,299	1
		1,253	1	1,254	1

Таблица 3

Рентгенограмма нонtronита, нагревенного до 950°

Образец 1	Гематит		Кварц		Образец 1	Гематит		Кварц	
	d	I	d	I		d	I	d	I
3,65	1	3,67	7	—	—	1,537	1	—	—
3,33	2	—	—	3,34	10	1,477	10	—	—
2,96	4	—	—	—	—	1,449	1	1,448	8
2,71	2	2,69	10	—	—	1,319	1	—	—
2,52	10	2,51	8	—	—	1,275	3	—	—
2,09	4	—	—	—	—	1,116	3	—	—
1,705	3	—	—	—	—	1,087	6	—	—
1,605	7	—	—	—	—	1,044	4	—	—

нита 4,6; 2,5; 1,51 кХ. Из этого следует, что исследуемый материал состоит из аморфной фазы с едва различимыми остатками безводной модификации нонtronита; 4) дифрактограммы образцов 1, 2 и 3 после нагревания их до температуры окончания первой экзотермической реакции, т. е. до 950°, показывают, что в исследованных

Таблица 4

Рентгенограмма нонtronита, нагретого до 1250°

Образец 1		α -Кристобалит		Кварц		Образец 1		α -Кристобалит		Кварц	
d	I	a	I	d	I	d	I	d	I	d	I
4,22	1	—	—	4,24	5	1,696	4	—	—	—	—
4,04	7	4,03	10	—	—	1,597	8	—	—	—	—
3,32	1	—	—	3,34	10	1,534	1	1,530	6	1,539	9
3,15	1	3,13	6	—	—	1,494	1	1,492	6	—	—
2,93	4	—	—	—	—	1,468	9	—	—	—	—
2,50	10	2,48	8	—	—	1,432	1	1,428	5	—	—
2,32	1	—	—	—	—	1,397	1	1,395	4	—	—
2,13	1	2,11	5	—	—	1,365	1	1,363	5	—	—
2,08	5	—	—	—	—	1,311	3	—	—	—	—
2,04	1	2,02	5	—	—	1,265	5	—	—	—	—
1,926	1	1,924	6	—	—	1,254	1	—	—	—	—
1,870	2	1,867	6	—	—	1,109	3	—	—	—	—
1,815	1	—	—	1,813	9	1,082	6	—	—	—	—
						1,040	4	—	—	—	—

образцах появилась новая минеральная фаза со структурой шпинели. Кроме того, обнаружено небольшое количество гематита и очень незначительное — кварца (см. табл. 3). Возникшая при прокаливании до 950° минеральная фаза со структурой шпинели имеет параметр $a = 8,35 \div 8,37$ Å и обладает магнитными свойствами, что позволяет диагностировать ее как магнетит; 5) данные расчета дебаеграмм, полученных для образцов нонtronитов, нагретых до 1250°, показали, что основной минеральной фазой остается фаза со структурой шпинели (магнетит), но, кроме того, на дебаеграмме обнаружены четкие линии, принадлежащие α -кристобалиту. В очень незначительном количестве присутствует кварц (см. табл. 4).

Итак, наблюдаемые на дифференциальных кривых нагревания нонtronитов термоэффекты могут быть интерпретированы следующим образом.

Первый эндотермический пик связан с выделением так называемой «межслоевой» воды, что сопровождается изменением параметра c от 15,2 до 10,7 Å. Указанное выделение воды хорошо фиксируется на термогравиметрических кривых. Полное удаление «межслоевой» воды заканчивается при температуре 400°, при этом

параметр c достигает минимальной величины 9,5 Å (так называемое «сжатое» состояние решетки).

Второй эндотермический эффект отвечает удалению конституционной воды из октаэдрических слоев кристаллической решетки нонtronита без ее разрушения. На кривой ТГ этому эффекту отвечает вторая резкая потеря веса нагреваемого вещества.

Разрушение кристаллической решетки нонtronита наступает только при 850—870°. На дебаеграммах образцов, нагретых до указанной температуры, появляются одиночные линии, соответствующие минеральной фазе со структурой шпинели, которые в дальнейшем ясно фиксируются после первой экзотермической реакции. На кривых ТГ всех трех исследованных нонtronитов при указанных температурах происходит потеря веса вещества от 0,8 до 1,4%, вызванная выделением некоторого количества воды. Отсутствие эндотермической реакции, которой отвечала бы потеря веса, определяется, вероятно, тем обстоятельством, что немедленно вслед за разрушением структуры нонtronита происходит образование новой минеральной фазы, сопровождающееся значительным экзотермическим эффектом. Подобные предположения высказывал Керр (Kerr, 1950).

Таким образом, разрушение структуры нонtronита происходит до начала первого экзотермического эффекта с одновременным выделением некоторого количества воды. Это обстоятельство заставляет предполагать, что, кроме конституционной воды, связанной с октаэдрическими слоями кристаллической решетки и выделяющейся в интервале 400—500°, существует конституционная вода, выделяющаяся при 700—800° и занимающая иное положение в структуре — замещающая атомы кислорода в тетраэдрических слоях сложного слоя, с чем вполне согласуются представления Мак-Кониела (McConnell, 1950).

Второй экзотермический пик отвечает образованию а-кристо-балита.

В заключение авторы выражают большую благодарность В. П. Ивановой за помощь и советы при обсуждении этой статьи.

ЛИТЕРАТУРА

- Афанасьев Г. Д. О нонtronите коры выветривания Северо-Западного Алтая.— Тр. Петр. ин-та, 1936, вып. 7—8.
Борнеман-Старыкевич И. Д. Руководство по расчету формул минералов. Изд-во «Наука», 1964.
Куриаков А. С., Черных В. В. Физико-химическое исследование некоторых водных силикатов оксида Fe и глинозема (нонtronит, гизингерит и др.).— ЗРМО, 1928, ч. 57, вып. 1.
Никогосян Х. С. Физико-химическое исследование нонtronита.— Тр. 2-го совещ. по экспер. минер. и петр., 1937.
Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. Изд-во «Мир», 1965.

- Р оде Е. Я., Р оде Т. В. К вопросу о физико-химической природе ион-тромита.— Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 1947, т. XV.
- B radley W. F., G rim R. S. High-temperature thermal effects of clay and related materials.— Amer. Mineral., 1951, v. 36, N 3—4.
- G rim R. E., K ulbicki R. Montmorillonite-high-temperature reactions and classification.— Amer. Mineral, 1961, v. 46, N 11—12.
- K err P. F. Analytical data on reference clay materials.— Preliminary report N 7.— Amer. Petrol. Inst. Res. Proj., 49, Columbia Univ., New York, 1950.
- M c C onnel D. The crystal chemistry of montmorillonite.— Amer. Mineral., 1950, v. 35, N 4.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ ИЗ ГРУППЫ КАОЛИНИТА И ГАЛЛУАЗИТА

Г. О. Пилоян, Е. П. Вальяшихина

ВВЕДЕНИЕ

О терминологии. Термическому анализу глинистых минералов посвящена обширная литература. Начиная с первой статьи Ле-Шателье (Le Chatelier, 1887) и до настоящего времени опубликовано свыше 2000 работ, посвященных данному вопросу. Только в библиографии, составленной Смазерсом и Яо Чангом (Smothers, Yao Chiang, 1958) по Chemical Abstracts и доведенной до 1957 г., насчитывается свыше 1200 работ, посвященных термическому анализу глинистых минералов.

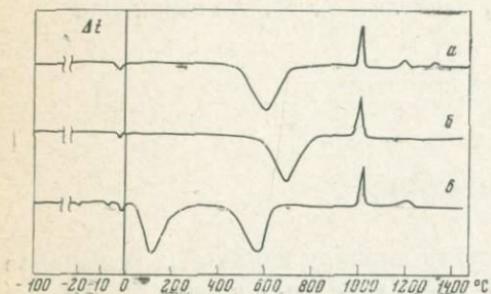
В послевоенные годы в советской литературе появилось немало капитальных монографий, в которых определенное место занимает термический анализ глин. Из числа таких работ можно назвать работу В. П. Петрова (1948), монографии И. И. Гинзбурга и И. А. Рукавишниковой (1951), Ф. В. Чухрова (1955), в которых систематизированы многочисленные данные по термической характеристике глинистых минералов.

В последние годы издано несколько переводных сборников, где в той или иной плоскости рассматриваются термические свойства глин (Рентгеновские методы определения минералов глин, 1955; Грим, 1956; Вопросы минералогии глин, 1962; Браун, 1965). Из зарубежных монографий последнего времени можно отметить сборник под редакцией Маккензи (MacKenzie, 1957) и монографию Судо (Sudo, 1959). Однако, несмотря на обилие литературы, в термографии глинистых минералов имеется еще много нерешенных проблем, связанных как с интерпретацией превращений, так и с вопросами методического характера.

Авторы настоящей статьи старались построить свою работу таким образом, чтобы привлечь внимание читателя именно к этим вопросам. В данной статье будут рассмотрены термические свойства представителей группы каолинита и галлуазита: каолинита,

диккита, гидрогаллуазита и галлуазита. Вопрос о неупорядоченных и смешанно-слоистых образованиях авторы надеются рассмотреть в будущих публикациях.

Несколько слов о терминологии. Под термином гидрогаллуазит мы понимаем соединение $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с характерным базальным рефлексом около 10 Å. Под термином галлуазит — соединение $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с базальным рефлексом около 7,2 Å. Под термином галлуазиты будем понимать и гидрогаллуазит и собст-



Фиг. 1. Идеализированные термические кривые каолинита (а), диккита (б), гидрогаллуазита (в)

венно галлуазит. Под терминами метакаолинит, метадиккит, метанакрит и метагаллуазит — полностью обезвоженные формы соответствующих минералов, имеющие состав $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3$. Под термином глинистые минералы — каолинит, диккит, галлуазит и накрит.

В первой главе будет рассмотрена современная интерпретация термических превращений глинистых минералов. Во второй главе — вопрос о влиянии различных факторов на термограммы глинистых минералов. В третьей главе рассматриваются некоторые аспекты применения термического анализа при исследовании глинистых минералов.

Термические кривые каолинитовых и галлуазитовых минералов. Идеализированные термограммы каолинита, диккита и гидрогаллуазита для интервала от минус 200° до плюс 1400° построены по данным нескольких авторов, поскольку практически почти невозможно осуществить запись термограммы в таком широком температурном диапазоне за один эксперимент (фиг. 1). Если облик самих термограмм не вызывает в общем сомнений, то интерпретация термических эффектов, т. е. выяснение причин, которые вызывают их появление на термических кривых, еще далеко до завершенности. Классическим примером является проблема экзотермического эффекта 980—1000°. Начиная с первой термограммы каолинита, записанной Ле-Шателье в 1887 г., и до настоящего времени ведутся споры о природе процесса, который вызывает появление экзотермического эффекта.

Не следует удивляться такому вниманию к проблемам, связанным с превращениями¹ глинистых минералов при нагревании. Решение их имеет первостепенное значение не только для минералогии и практики керамической промышленности, но и для практики термического анализа.

Такое исследование полезно в нескольких отношениях: во-первых, помогает осмысленно объяснить термические кривые минералов, во-вторых, дает возможность оценить влияние различных экспериментальных факторов на термограмму и, в-третьих, помогает находить новые пути применения термического анализа.

При интерпретации механизма превращений глинистых минералов прибегают к помощи разных методов (рентгенографического, электронографического, инфракрасной спектроскопии и т. д.), однако и сам термический анализ может дать определенное количество информации по данному вопросу.

Как известно, каолинитовые и галлуазитовые минералы обладают многими близкими чертами как по структуре, так и по своим свойствам. Это обусловливает и сходное поведение их при нагревании. Поэтому ниже будут рассматриваться превращения главным образом каолинита, а также некоторые особенности превращений диккита и галлуазита.

Глава I

ТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ НА ТЕРМОГРАММАХ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Низкотемпературная часть термических кривых. Насколько нам известно, термическую кривую каолинита и гидрогаллуазита ниже комнатных температур записал только один автор (Kato, 1959). На кривой нагревания каолинита от минус 190° и до комнатных температур был зафиксирован только один эндотермический эффект в интервале от минус 2 до плюс 5°. Такой же эффект наблюдали и мы на кривой нагревания каолинита, правда, в несколько более широком температурном интервале: от минус 2 до минус 15° (кривая была записана на установке Г. Г. Цурикова в ИОНХ АН СССР). Данный эффект приписывается плавлению воды, адсорбированной на поверхности каолинита. Такое объяснение природы термического эффекта является наиболее естественным. Сам факт плавления ниже 0° не должен удивлять. Как известно (Грим, 1956), адсорбированная вода имеет более низкую температуру затвердевания (а следовательно, и плавления), чем вода в капельно-жидком состоянии, поскольку вышеназванный тип воды находится в особом физическом состоянии. Малые раз-

¹ Под термином «превращение» в дальнейшем будем понимать как фазовые превращения, так и химические реакции.

меры эффекта можно объяснить двумя причинами: количеством адсорбированной воды на поверхности каолинитовых частиц (обычно не более 1—2% от веса сухого остатка) и небольшой величиной теплового эффекта плавления адсорбционной воды порядка 75—80 кал/г (Материалы по лабораторным исследованиям мерзлых грунтов, 1957). Эта величина в 10—15 раз меньше теплового эффекта реакции дегидратации каолинита (термический эффект в интервале 500—600°), который имеет величину порядка 1000 кал/г₂О. По этим данным можно примерно оценить, во сколько раз высота (амплитуда) термического эффекта при минус 2—5° должна быть меньше высоты термического эффекта 500—600°. Такая теоретическая оценка представляет определенный интерес, поскольку практически трудно записать на одной и той же термограмме оба этих эффекта. Обычно условия записи низкотемпературной части термограммы значительно отличаются от условий записи ее высокотемпературной части (применяются разные блоки, разные термопары, разная чувствительность регистрирующих устройств и т. д.).

Как известно (Пилоян, 1964), в первом приближении можно принять, что высота термического эффекта $(\Delta t)_m$ пропорциональна квадратному корню из площади ΔS :

$$(\Delta t)_m \sim K \sqrt{\Delta S}, \quad (1)$$

где K — коэффициент пропорциональности. В свою очередь ΔS пропорциональна тепловому эффекту Q и массе вещества M :

$$\Delta S \sim K' Q M. \quad (2)$$

Для отношения высот двух термических эффектов имеем

$$\frac{(\Delta t)'_m}{(\Delta t)''_m} \sim K'' \sqrt{\frac{\Delta S_1}{\Delta S_2}}. \quad (3)$$

В первом, правда достаточно грубом, приближении можно положить, что $K'' = 1$. Примем $Q_1 = 1000$ кал/г, $Q_2 = 80$ кал/г, $M_1 = 14\%$, $M_2 = 2\%$. Тогда

$$\frac{(\Delta t)'_m}{(\Delta t)''_m} \sim \sqrt{\frac{1000 \cdot 14}{80 \cdot 2}} \approx 10,$$

т. е. высота термического эффекта минус 2—5° примерно раз в десять должна быть меньше высоты термического эффекта 500—600°. Полученная оценка является приближенной, но порядок величины она дает вполне реальный.

Интерпретация природы термического эффекта минус 2—5° приводит к мысли, что он не является характерным только для каолинита. Он должен регистрироваться на термограммах всех минералов, которые способны адсорбировать заметное количество

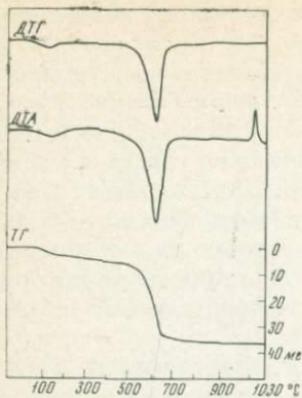
воды на поверхности своих частиц, в том числе и на термограммах диккита, накрита и галлуазита.

На термограмме гидрогаллуазита Като зарегистрировал три эффекта: один от минус 2 до минус 5°, второй минус 7° и третий минус 20°. Первый эффект имеет ту же природу, что и на термограммах каолинита: на кривых нагревания он связан с плавлением адсорбционной воды. Второй и третий эффекты были приписаны плавлению межслоевой воды. Интересно отметить, что термограмма гидратированного галлуазита в своей низкотемпературной части напоминает термограмму монтмориллонита, на которой фиксируются те же три эндотермических эффекта в тех же температурных интервалах.

Эндотермический эффект 50—250°. Этот эффект характерен главным образом для термических кривых галлуазитов. У минералов группы каолинита он наблюдается только на термограммах каолинитов с неупорядоченной структурой типа файрклеев. В галлуазитах эндоэффект 50—250° связывают с выделением межслоевой воды (Alexander a. oth., 1943; Чухров, 1955)¹. На воздухе процесс начинает интенсивно протекать примерно с 50°, гидрогаллуазит переходит в галлуазит (Hofmann, Endell, Wilm, 1934; Mehmel, 1935, 1937). Эта реакция необратима (Alexander a. oth., 1943; Brindley, Goodyear, 1948; Чухров, 1955; Harrison, Greenberg, 1962). Необратимость процесса связана со спецификой структуры гидрогаллуазита. Возможно, удаление межслоевой воды сопровождается упорядочением структуры, что и обуславливает необратимость (Чухров и др., 1966; Звягин и др., 1966).

Полное удаление межслоевой воды в динамических условиях термического анализа происходит к 400°, о чем свидетельствуют кривые потери веса галлуазита (фиг. 2). Следует отметить, что одновременно с удалением последних остатков межслоевой воды из структуры начинают удаляться и гидроксильные группы, что хорошо видно по кривым потери веса. Таким образом, по термогравиметрическим кривым точное определение количества межслоевой воды и структурной (групп OH) — задача достаточно трудная. Задача усложняется еще тем, что в этом же температурном интервале происходит удаление и адсорбционной воды, не связанной со структурой минерала. Поверхность у галлуазитов относительно велика — порядка 200—300 м²/г, а у каолинитов 60—80 м²/г (Овчаренко, 1958). Уже по этой причине следует ожидать, что галлуазиты должны адсорбировать в несколько раз больше воды, чем каолиниты. Для иллюстрации этого положения авторы настоящей статьи проделали довольно простой опыт. Галлуазит с первоначальной потерей веса 15,2% был помещен в эксикатор с постоянной влажностью над насыщенным раствором CuSO₄.

¹ Конечно, этот интервал не является постоянным и зависит от экспериментальных условий. Мы приводим усредненную величину этого интервала.



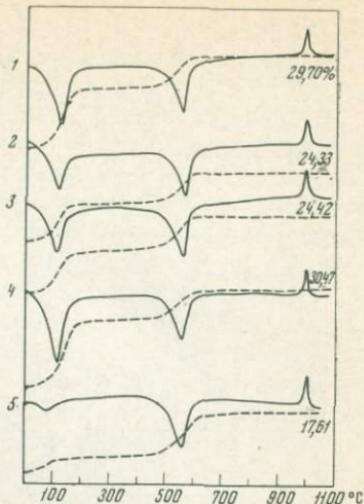
Фиг. 2. Дериватограмма галлуазита (Найзатас, образец Ф. В. Чухрова, навеска 230 мг, потеря веса 38 мг = = 16,5%, продолжительность опыта 101 мин.)

(относительная влажность 98%) на пять дней. Потеря в весе у галлуазита после такой подготовки возросла до 23%. Мы уже указывали, что процесс удаления межслоевой воды является необратимым, поэтому прибавку в 8% можно целиком отнести за счет адсорбционной воды. В аналогичных условиях у кристаллического каолинита наблюдается прибавка не более 4,5%. Этот опыт показывает, что в галлуазите количество адсорбированной воды может быть в несколько раз выше количества межслоевой воды (1 и 8% соответственно). В гидрогаллуазитах количество адсорбированной и межслоевой воды может быть одного и того же порядка. На фиг. 3 приведена термограмма гидрогаллуазита, хранившегося под слоем воды. Очевидно, что в этом образце содержится 5—6% адсорбционной воды против 9—10% межслоевой.

Для определения адсорбционной воды существуют разные методы. Простейший описан в статье Бриндли и Гудьира (Brindley, Goodyear, 1948). Образец галлуазита прокаливается несколько часов при 300° и затем подвергается регидратации. Вся поглощенная вода относится к адсорбционной. Общая потеря в весе данного образца до 300°, определенная до тепловой обработки, равна сумме межслоевой и адсорбционной воды. Зная количество адсорбционной воды, легко по разности установить и количество межслоевой воды. Метод построен на ряде допущений и не отличается большой точностью, но полученные результаты сопоставимы с результатами других методов. Интересно отметить, что в галлуазите ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) теоретически вообще не должно быть межслоевой воды, однако практически во всех случаях мы ее наблюдаем и общее количество воды в галлуазитах всегда несколько превышает теоретическое значение $2\text{H}_2\text{O}$. Об этом свидетельствуют многочисленные литературные данные (McEwan, 1948; Чухров, 1955; Гинзбург и Рукавишникова, 1951). Наличие межслоевой воды объясняется тем, что для удаления последних ее остатков

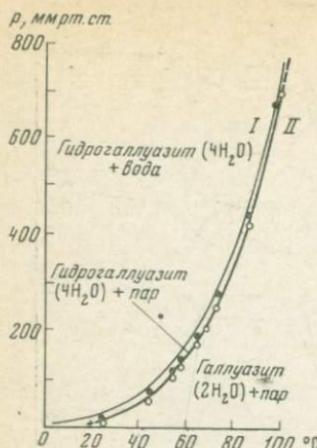
Фиг. 3. Термограммы влажных и высушенных образцов галлуазита

- 1 — гидрогаллуазит, хранившийся под слоем воды;
- 2 — тот же образец после высушивания на воздухе 7 дней;
- 3 — то же, 3 месяца;
- 4 — галлуазит, хранившийся под слоем воды;
- 5 — то же, после высушивания на воздухе 3 месяца (Цветков и др., 1966)



требуются большие энергетические затраты. В недавно появившейся работе, посвященной комплексному исследованию отечественных галлуазитов (Чухров и др., 1966), показано, что количество межслоевой воды в галлуазите находится в прямой связи с упорядоченностью структуры: чем более упорядочена структура, тем меньше межслоевой воды остается в структуре галлуазита. Этот результат легко понять, если вспомнить, что диффузия в упорядоченных решетках протекает легче, чем в неупорядоченных.

Однако не следует думать, что существует непрерывный ряд от галлуазита до гидрогаллуазита с переменным числом молей воды (2—4). Бриндли и Гудиер, исследуя переход гидрогаллуазита в галлуазит, установили, что в галлуазитах число молей колеблется в пределах от 2,3 до 2,7, но не более, а это в свою очередь обуславливает колебание в межплоскостном расстоянии от 7,4 до 7,9 Å. Аналогично для гидрогаллуазита число молей воды варьирует в интервале 4—3,5 при колебаниях межплоскостного расстояния в интервале 10,1—9,5 Å. Колебания в указанных пределах во многом зависят от относительной влажности той атмосферы, в которой хранятся образцы галлуазита и гидрогаллуазита. Никаких промежуточных форм между двумя этими группами найдено не было. Этот вывод был подтвержден в работе Роя и Осборна (Roy, Osborn, 1954), посвященной системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Они установили, что в равновесных условиях из гидрогаллуазита образуется галлуазит с межплоскостным расстоянием 7,17 Å, как и в каолините. Отсюда следует, что наблюдаемый в галлуазитах небольшой избыток воды и слегка увеличенные межплоско-



Фиг. 4. Кривая дегидратации гидрогаллуазита

I — кривая испарения воды; II — граничная кривая между галлуазитом и гидрогаллуазитом

стные расстояния обусловлены тем, что в природных условиях переход гидрогаллуазита в галлуазит редко достигает равновесия. Никаких промежуточных форм между гидрогаллуазитом и галлуазитом найдено не было. Такой же результат был получен Сэндом и Бэйтсом (Sand, Bates, 1952). Они построили РТ-диаграмму для системы гидрогаллуазит — галлуазит (фиг. 4). Самое любопытное заключается в том, что РТ-кривая системы подобна и близко подходит к РТ-кривой для чистой воды. Из этого факта следуют два вывода: теплота перехода гидрогаллуазита в галлуазит того же порядка, что и теплота испарения чистой воды; гидрогаллуазит устойчив только тогда, когда относительная влажность атмосферы выше 100 %, т. е. атмосфера пересыщена парами воды. В противном случае будет наблюдаться самопроизвольный медленный переход минерала в галлуазит. Как показали некоторые исследователи (Brindley, Goodyear, 1948; Harrison, Greenberg, 1962), степень превращения гидрогаллуазита при комнатной температуре зависит от относительной влажности атмосферы и только при величине последней менее 20 % гидрогаллуазит на 70—80 % постепенно переходит в галлуазит. Авторы настоящей работы также наблюдали устойчивость гидрогаллуазита при комнатных температурах. В своем распоряжении они имели только один образец гидрогаллуазита (Карагайлы, Казахстан), любезно предоставленный Ф. В. Чухровым. Химический анализ и дифрактограмма этого образца с характерным пиком 10 Å уже опубликованы (Цветков и др., 1966). Этот образец легко терял избыточную адсорбционную воду, но общее количество структурной воды минерала, примерно равное $4\text{H}_2\text{O}$, оставалось неизменным даже после трехмесячного высушивания на воздухе в летнее время, тогда как обычный галлуазит довольно быстро терял свою избы-

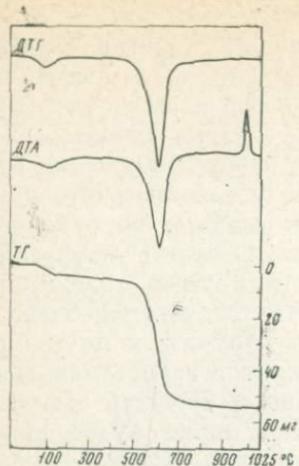
точную воду. Вероятно, такую устойчивость гидрогаллуазита можно объяснить и относительно высокой влажностью атмосферы (более 60%) и более прочной связью межслоевой воды со структурой.

Некоторые выводы о механизме удаления межслоевой воды из гидрогаллуазита были получены в работе Харрисона и Гринберга (Harrison, Greenberg, 1962). Они установили, что удаление межслоевой воды происходит неупорядоченно, но одновременно из всех кристаллитов гидрогаллуазита. Скорость диффузии воды в пределах каждого кристаллита регулируется толщиной слоя галлуазита, растущего на кристаллите гидрогаллуазита. Определенные выводы о механизме можно получить и по термограммам. Если обратиться к термической кривой гидрогаллуазита (см. фиг. 2), то можно установить, что эндотермический эффект (50—250°) имеет симметричную форму. Как ниже будет показано, симметрия эффекта тесно связана с так называемым порядком реакции. Расчет последней величины осуществляется по данным ДТА. Таким образом, можно установить, что удаление межслоевой воды осуществляется по уравнению реакции первого порядка относительно твердой фазы. Как известно из химической кинетики (Франк-Каменецкий, 1947), первый порядок реакции может свидетельствовать о диффузионном механизме процесса. Поэтому неудивительно, что последние остатки межслоевой воды удаляются из структуры с большим трудом.

В заключение следует указать еще на одну причину, могущую повлиять на размеры эндотермического эффекта — дегидратацию обменных катионов. Мы не имеем конкретных данных, чтобы оценить степень такого влияния. Емкость катионного обмена у галлуазитов выше, чем у каолинитов, но значительно ниже, чем у монтмориллонитов, так что вряд ли на фоне такого процесса, как удаление межслоевой воды, дегидратация обменных катионов может сильно проявляться.

Уже указывалось, что на термических кривых каолинитов эндотермический эффект, весьма небольшой по размерам, регистрируется только у образцов с неупорядоченной структурой. Не вызывает сомнений его связь с выделением воды, на что указывают кривые потери веса (фиг. 5). Но остается не ясным, выделение какого именно типа воды обусловливает этот эффект. Естественно, это не структурная вода, поскольку в решетке каолинита имеются только гидроксильные группы. Как известно, процессы дегидроксилизации (т. е. процессы отщепления гидроксильных групп от решетки минерала и удаление их из структуры в форме молекул H_2O) в водных силикатах протекают при более высоких температурах (как правило, выше 300—350°), поскольку энергетический барьер таких реакций достаточно высок.

Типов молекулярной воды, связанных с каолинитом и не входящих в его решетку, может быть несколько. Прежде всего, это вода в капельно-жидком состоянии, заполняющая промежутки меж-



Фиг. 5. Дериватограмма каолинита (м-ние Просяновское, навеска 400 мг, потеря веса 54,5 мг = 13,6%, продолжительность опыта 98 мин.)

ду частицами каолинита. Хотя на практике при сушке каолинов основное количество энергии расходуется на удаление именно этого типа воды, в нашем случае ее роль незначительна, поскольку на термический анализ поступают уже предварительно высушенные на воздухе вещества. Второй тип молекулярной воды, связанной с каолинитом,— это адсорбционная вода, тонкой пленкой покрывающая все частицы каолинита. При этом различают первично адсорбированный слой молекулярной воды — молекулярный слой и вторичные слои — полимолекулярные. Вода в мономолекулярном слое болееочно связана с поверхностью минерала и обладает свойствами, резко отличными от свойств капельно-жидкой воды. Полагают, что в мономолекулярном слое вода по своему агрегатному состоянию приближается к твердым телам. Вода в полимолекулярных слоях не так сильно отличается от обычной несвязанной воды. По мнению Ф. Д. Овчаренко (1958), прочность связи между молекулами воды и поверхностью каолинита обусловлена главным образом образованием водородных связей. Энергия, необходимая для разрыва таких связей, относительно невелика (4—8 ккал/моль). При связи молекул H_2O с поверхностью только силами Ван-дер-Ваальса энергия разрыва связи была бы порядка 1 ккал/моль.

Таким образом, для удаления адсорбционной воды требуются относительно небольшие энергетические затраты даже при наличии водородных связей. К тому же адсорбционной воды в каолинатах немного — порядка 0,5—2%. Правда, уже отмечалось (Mackenzie, ed 1957), что эндотермический эффект 50—200° встречается в основном на термограммах каолинитов с неупорядоченной структурой. Такие каолиниты отличаются высокоразвитой поверхностью. По абсолютной величине удельная поверхность таких образцов приближается к удельной поверхности галлуази-

тов. Естественно, что количество адсорбированной воды в таких образцах будет уже заметно выше и роль ее будет более значительной. Однако у неупорядоченных каолинитов вместе с ростом удельной поверхности растет и емкость катионного обмена (Грим, 1956). Как известно, обменные катионы связывают определенное количество молекулярной воды, при этом количество воды зависит от природы обменного катиона (Keenan, Mooney, Wood, 1951). По данным Зальманга (1959), каолин, насыщенный катионами Ca^{2+} , после 14-часового вылеживания во влажном воздухе содержит 4,25 % воды, не входящей в структуру, а образец, насыщенный катионом K^{1+} , — 3,93 %. Темпера дегидратации обменных катионов невелика, но по величине она заметно выше темперы десорбции H_2O и в какой-то степени зависит от природы обменного катиона (Грим, 1956; Зальманг, 1959). Эти факты говорят о том, что дегидратация обменных катионов может оказать влияние на величину данного эндотермического эффекта, так как сам эффект невелик по размерам. Имеются и прямые экспериментальные доказательства зависимости величины эндотермического эффекта 50—200° от природы обменного катиона (Lehman, Fahn, 1955). Эти авторы установили, что площадь данного термического эффекта уменьшается в ряду следующих обменных катионов: $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Ba} \rightarrow \text{K}$; при этом площадь термического эффекта на термограмме Li-каолинита в два раза больше площади эффекта на кривой K-каолинита.

Вполне вероятно, что обе причины — удаление адсорбционной воды и дегидратация обменных катионов — действуют совместно и обуславливают появление данного термического эффекта.

Итак, наличие эндотермического эффекта 50—200° на термограмме каолинита может свидетельствовать о его неупорядоченной структуре. Однако такие выводы следует делать с осторожностью. И на термограмме каолинита с упорядоченной структурой может появиться такой же эндотермический эффект, если образец содержит несколько процентов примеси алюмогеля, гидрослюды, галлуазита, монтмориллонита или силикагеля. Поэтому трудно без дополнительных исследований только по термограммам каолинита судить о природе эндотермического эффекта 50—200° и делать какие-то выводы.

Третий эндотермический эффект в интервале 400—600°. Термический эффект 400—600° на дифференциальной кривой нагревания глинистых минералов является наиболее развитым и четко выраженным. Природа процесса этого эффекта не вызывает сомнений. Это процесс дегидрокристаллизации минерала. Потеря в весе, определяемая по термовесовым кривым в интервале 400—600°, как правило, близка к теоретическому содержанию воды в минералах. Причиной споров являются две другие проблемы: проблема механизма дегидрокристаллизации и проблема образующейся новой фазы.

Долгое время среди исследователей бытовало единое представление о механизме процесса, согласно которому гидроксильные группы взаимодействуют по реакции $\text{OH}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}^{2-}$, а образующаяся молекулярная вода удаляется из решетки путем диффузии.

Однако только в последнее десятилетие появилось несколько работ, в которых авторы попытались исследовать механизм дегидроксилизации каолинита.

Первые сведения о механизме реакции были получены косвенным путем при изучении кинетики дегидроксилизации минерала. По данным Холта, Катлера и Уодсвортса (Holt, Cutler, Wodsworth, 1962) можно представить такую модель реакции.

Группы OH^- диффундируют через слой обезвоженного каолинита и образуют молекулы H_2O на внешней поверхности. В вакууме диффузия является лимитирующей стадией, поскольку испарение воды с поверхности происходит достаточно быстро. С ростом давления паров воды скорость испарения уменьшается, так что, начиная с некоторого значения $P_{\text{H}_2\text{O}}$, лимитирующей стадией становится испарение воды с поверхности каолинитовых частиц, о чем свидетельствует первый порядок реакции.

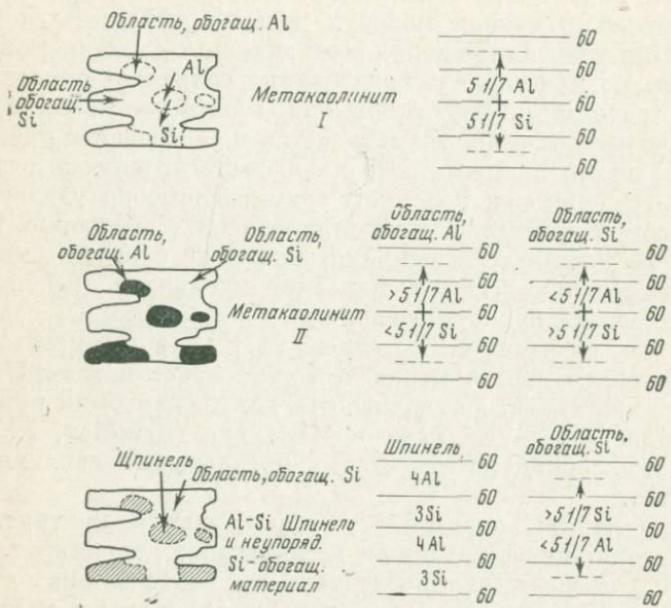
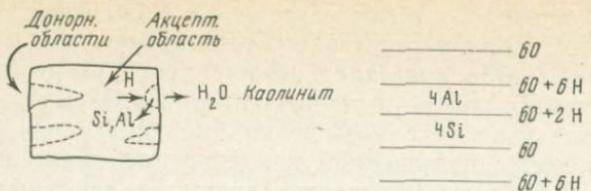
Неоднократно подтверждалось, что на воздухе реакция обезвоживания каолинита действительно протекает по уравнению первого порядка (Murray, White, 1955; Sewell, 1955; Voughan, 1955). Однако из этого факта можно сделать вывод и прямо противоположный мнению Холта и др. Можно допустить, как считают некоторые исследователи (Evans, White, 1958), что гидроксильные ионы в процессе дегидроксилизации остаются неподвижными. Таким образом, образование молекулы воды протекает между двумя смежными парами групп OH , т. е. по уравнению $(\text{OH}^-)_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}^{2-}$. Формально это уравнение также описывает реакцию первого порядка.

В последнее время была выдвинута гипотеза о топотаксическом характере реакции превращений, протекающих в каолините при его нагревании (Taylor, 1962, 1964). Поскольку в настоящее время считается, что дегидроксилизация многих глинистых минералов, если не всех, является топотаксическим процессом, то несколько подробнее остановимся на этой гипотезе.

Под топотаксическими превращениями понимаются процессы постепенной перестройки структуры исходного минерала, когда каждый монокристалл исходного вещества в некотором приближении создает монокристалл продукта, который образуется в определенной и воспроизводимой ориентации (Taylor, 1964; Johns, 1965), зависящей от ориентации исходного монокристалла. Различают два типа механизма топотаксических превращений: гомогенный и негомогенный (Taylor, 1962). При гомогенном топотаксическом превращении молекулы воды более или менее равномерно теряются из всех элементарных ячеек кристалла. При-

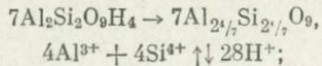
мером может служить процесс удаления межслоевой воды в монтмориллоните. При негомогенном топотаксическом превращении кислородный остов кристалла остается неизмененным, а наблюдается миграция только катионов и протонов. При этом появляются донорные участки с повышенной концентрацией протонов и акцепторные с повышенной концентрацией катионов. Образование молекул воды происходит только в донорных участках, поскольку из-за высокой концентрации протонов весьма высока вероятность образования молекул воды по реакции $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. При удалении молекул воды донорные участки могут разрушаться, но кристаллическая решетка сохраняет определенную степень ориентации. При гомогенном механизме может происходить значительное разрушение решетки и образование плохоокристаллизованного продукта. Это наблюдается в случае дегидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$, так как молекулы воды равномерно удаляются из всех областей кристалла. Если принять классификацию, предложенную Тейлором, то общепринятым можно считать гомогенный механизм реакции дегидроксилизации каолинита. Такой взгляд обосновывается двумя допущениями: тетраэдры SiO_4 более стабильны, чем октаэдры AlO_6 ; молекулы H_2O , а где необходимо и SiO_2 , однородно и равномерно выделяются всеми элементарными ячейками кристалла. Молчаливо эти допущения были приняты и в известной работе Бриндли и Накахира (Brindley, NaKahira, 1958), посвященной интерпретации превращений каолинита при нагревании.

Тейлор (1962) подверг эту точку зрения критике. Если принять гомогенный механизм дегидратации каолинита, то последующие превращения последнего при более высоких температурах становятся трудно объяснимыми, поскольку получается, что при дегидроксилизации число атомов кислорода на единицу объема ячейки кристалла резко падает, а затем вновь увеличивается до исходного значения при образовании высокотемпературной фазы типа шпинели (см. ниже). Противоречие устраивается, если принять негомогенный механизм процесса. При нагревании каолинита усиливается миграция протонов и катионов. Образуются донорные и акцепторные участки (фиг. 6). Первоначальное образование таких участков, возможно, связывается с наличием дефектов в исходной структуре. Атомы кислорода из донорных участков в форме воды уходят из структуры, поскольку в них высока концентрация протонов. В акцепторных участках кислородные атомы имеют тенденцию сохранять такой же тип упаковки, как и в исходном каолините. Протоны из акцепторных участков мигрируют в донорные. Для компенсации потери протонов в акцепторные участки мигрируют катионы из донорных областей. Катионы неупорядоченно распределяются по тетраэдриическим узлам неизмененного кислородного каркаса. Данный процесс можно представить следующим уравнением:

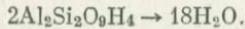


Фиг. 6. Топотаксический механизм превращения каолинита (по Тейлору)

акцепторный участок



донарный участок



Донарные участки в пределах решетки каолинита полностью разрушаются, образуя субмикроскопические поры. Образование пор облегчает выделение молекул воды. В настоящее время топотаксический характер дегидроксилизации каолинита признается многими исследователями. Однако картина, нарисованная Тейлором (1962), дополнена рядом существенных деталей.

Прежде всего негомогенный механизм дегидроксилизации каолинита не объясняет, почему обезвоженный каолинит является почти рентгеноаморфным. Бриндли и Хаями (Brindley, Hayami,

1964) отвечают на этот вопрос так: первоначально протоны мигрируют в зону реакции — внешнюю поверхность (границы зерен и т. д.), образуя с группами OH воду: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. Постепенно этот процесс охватывает весь объем кристалла. В пределе миграция происходит только между соседними группами OH. Осуществляется процесс $(\text{OH}^-)_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}^{2-}$. Другими словами, по мере развития реакции дегидроксилизации механизм процесса от стадии миграции протонов постепенно переходит к стадии взаимодействия двух смежных групп OH⁻. Первый механизм имеет тенденцию сохранять кристаллографический порядок исходного каолинита, второй — нарушать его. Возможно, механизм дегидроксилизации каолинита занимает какое-то промежуточное положение между механизмами гомогенного и негомогенного типа.

Последние экспериментальные работы, по-видимому, свидетельствуют в пользу последней точки зрения. Фрипе и Туссен (Fripiat, Toussaint, 1960) как будто установили факт миграции протонов в пределах октаэдрических слоев решетки каолинита до начала реакции дегидроксилизации. Они измеряли электропроводность каолинита при разных температурах и обнаружили любопытное соотношение между изменением электропроводности и температуры. В интервале 100—360° идет медленный рост электропроводности, в интервале 360—420° наблюдается ее резкое уменьшение, и при температурах выше 420° — вновь быстрый рост. Резкое уменьшение электропроводности в интервале 360—420° (опыты проводились в вакууме) объясняется реакцией дегидроксилизации, а возрастание электропроводности выше 420° связано с ростом дефектов в кристаллической структуре. Увеличение электропроводности в интервале 100—360° авторы объясняют процессом делокализации протона в октаэдрическом слое, т. е. ростом подвижности протона в этом температурном интервале. Этот вывод подтверждается теоретическими расчетами и данными инфракрасной спектроскопии.

Накахира (Nakahira, 1964) проверил результаты Фрипе и Туссена и подтвердил их, но указал, что возможно и другое толкование: увеличение электропроводности происходит за счет изменения поверхностных свойств каолинитовых частиц, поскольку дегидроксилизация поверхности каолинита в вакууме начинается уже при 100°. Однако последняя работа Фреунда (Fraund, 1965) как будто подтверждает гипотезу Фрипе и Туссена.

Детальное экспериментальное исследование механизма дегидроксилизации было предпринято группой французских исследователей (Toussaint и др., 1963; Gastuche и др., 1963). Они показали, что реакция дегидроксилизации каолинита является реакцией первого порядка относительно твердой фазы. Интерпретация первого порядка допускает двоякое объяснение: либо вероятность зародышебразования новой фазы уменьшается с уменьшением концентрации радикалов OH⁻ в решетке, либо по мере продви-

жения центров зародышеобразования в глубь решетки скорость удаления молекул H_2O уменьшается. Если верна первая гипотеза, то зародышеобразование должно расти неупорядоченно и среднее расстояние $OH...OH$ будет увеличиваться по мере развития реакции. Согласно второй гипотезе, реакция протекает путем последовательной и полной дегидроксилизации октаэдрических слоев каолинита. В этом случае лимитирующей стадией реакции будет диффузия в пределах кристаллической решетки. Среднее расстояние $OH...OH$ должно оставаться неизменным. Авторы методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) показали достоверность второй гипотезы. По спектрам ЯМР рассчитывается так называемый «второй момент», который обратно пропорционален r^6 , где r — среднее расстояние между $OH...OH$. Оказалось, что по мере развития реакции «второй момент» остается величиной постоянной, т. е. расстояние между группами OH в течение дегидроксилизации остается неизменным. Отсюда первый порядок реакции относительно твердой фазы находит себе объяснение. Время, необходимое для зародышеобразования и роста ядер новой фазы, весьма коротко по сравнению со временем, необходимым для диффузии молекул H_2O к поверхности кристалла. Процесс распространяется в глубь кристалла путем постепенного разрушения октаэдрических слоев. Такая картина согласуется с гипотезой Бриндли и Хаями (Brindley, Науми, 1964) об образовании молекул воды двумя смежными группами OH^- , о которой говорилось выше. Результаты французских исследователей не противоречат данным Холта, Катлера и Уодsworthа (Holt, Cutler, Wodsworth, 1962), которые проводили эксперименты в глубоком вакууме. По их данным, при $P_{H_2O} = 4,5 \text{ мм рт. ст.}$ порядок реакции уже должен быть равен единице. Французские исследователи вели работу при $P_{H_2O} = 4,3 \text{ мм рт. ст.}$ Туссен и др. (1963), так же как и Холт и др. (1962), показывают, что каждая частичка каолинита в процессе дегидроксилизации окружена водной пленкой, которая ограничивает диффузию воды из кристалла. При относительно высоком давлении паров воды скорость ее испарения становится лимитирующей стадией реакции дегидроксилизации. Наличие водной пленки объясняет, почему порядок реакции дегидроксилизации, измеренный относительно воды, является величиной переменной и не имеет определенного физического смысла.

Проблема механизма реакции дегидроксилизации тесно связана с проблемой структуры обезвоженного каолинита. Последняя имеет для нас большое значение, поскольку объяснение последующих высокотемпературных превращений каолинита во многом зависит от того, каким представляется структура обезвоженного каолинита. Имеется поистине необозримая литература, посвященная этой проблеме. Однако большая часть работ в настоящее время представляет лишь исторический интерес. Поэтому остановимся только на основных этапах развития данного вопроса.

Начиная с первой работы, посвященной термическим превращениям каолинита (Le Chatelier, 1887), ни у одного из исследователей не возникало сомнения в том, что в процессе дегидроксилизации каолинита происходит одновременно изменение структуры последнего. Много фактов свидетельствует об этом. Но на этом и кончается совпадение взглядов разных исследователей. Что представляет собой продукт дегидратации каолинита, как происходит изменение структуры минерала в процессе дегидратации? Эти вопросы были причиной бесчисленных споров и дискуссий. Дело здесь заключается в том, что до последнего времени не было методов прямого, непосредственного исследования структур типа обезвоженного каолинита. Приходилось делать выводы на основе косвенных экспериментальных фактов и различных умозрительных теорий. Естественно, что при таких обстоятельствах трудно было ожидать однозначного решения вопроса. Изучались не изменения самой структуры, а изменения в физических и химических свойствах каолинита, которые вызывались этими структурными изменениями. Для исследования привлекались разные методы: химические (метод избирательного растворения), физические (рентгеновский, электроннографический, кристаллооптический, электронномикроскопический, спектроскопический) и разнообразные физико-химические методы (растворимости, сорбции, ионного обмена, термохимический и термодинамический). Возможно, что в какой-то степени такое разнообразие методов и было причиной появления многочисленных гипотез о структуре обезвоженного каолинита. Если не учитывать некоторых деталей и нюансов, то все гипотезы можно грубо разбить на три группы, а именно при дегидратации каолинита: 1) происходит распад решетки на аморфные окислы $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; 2) образуется определенное соединение $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; 3) образуется алюмосиликат с переменным отношением $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(1 - q)\text{SiO}_2 + (1 + q)\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Хронологически первой была высказана гипотеза о распаде каолинита на окислы Ле-Шателье, который попытался обосновать эту гипотезу результатами, полученными методом избирательного растворения. Оказалось, что разбавленная HCl легко извлекает глинозем из продукта обжига, тогда как из обожженного каолинита извлечь Al_2O_3 почти не удается. Отсюда следовал вывод, что в обожженном каолините Al_2O_3 находится в несвязанном состоянии. Результаты Ле-Шателье были подтверждены и дополнены Соколовым (1913). Он показал, что глинозем растворяется в 5% HCl, а кремнекислота — в разбавленной едкой щелочи. При этом было найдено, что температура распада решетки каолинита зависит от скорости нагревания: при медленном нагревании температура дегидратации была равна 450° , а с ростом скорости нагревания температура увеличивалась до 550° .

В последующих работах (Neumann, Kober, 1926) эти результаты были подтверждены. Меллор и Холдкрофт (Mellor, Holdcroft, 1911) провели весьма тщательное изучение продукта дегидратации каолинита параллельно с исследованием продуктов дегидратации гидроокислов алюминия. Они определяли растворимость в соляной кислоте, удельный вес, оптические константы. Такое сравнительное изучение показало, что дегидратированный каолинит обладает многими свойствами механической смеси окислов. Отсюда следовал неизбежный вывод. Этот же прием сравнения был применен Тамманином и Паппе (Tammann, Puppe, 1923). Они обнаружили еще один факт: примесь глинозема снижает температуру диссоциации щелочноземельных карбонатов. Точно такое же влияние, как было найдено, оказывает и обожженный каолинит.

В 1924 г. появляется первая работа по рентгеновскому исследованию дегидратированного каолинита (Rinne, 1924). Однако автор не делает определенных выводов. Он только указывает, что продукт дегидратации минерала равновероятно может представлять как аморфное соединение, так и смесь аморфных окислов. Позже были проведены обширные рентгеновские исследования дегидратированного каолинита (Hyslop, Rookby, 1928; Krause, Wöhner, 1932; Insley, Ewell, 1935). Опять был применен метод сравнения. Было найдено, что при высоких температурах (свыше 600°) смесь аморфных окислов ведет себя как дегидратированный каолинит. По Инсли и Юиллу, дегидратированный каолинит — это очень тонкая, почти молекулярная смесь аморфных Al_2O_3 и SiO_2 .

Первые электронографические исследования (Eitel, Kadesdy, 1943) как будто подтвердили этот вывод. И еще в 50-х годах появилось немало работ, в которых авторы доказывали гипотезу Ле-Шателье (Richardson, Wilde, 1952; Келлер, Леонов, 1953; Келлер, 1958; Bárta, 1959), но никаких новых фактов им не удалось найти, хотя Келлером и Леоновым был привлечен термохимический метод.

С точки зрения последних работ по механизму дегидроксилизации каолинита теория распада последнего на окислы не выдерживает критики. Однако чуть ли не с момента ее зарождения эта гипотеза начала подвергаться критике, правда не всегда удачной. Кларк (Clarke, 1895) указал, что обезожженный каолинит никогда не ведет себя подобно смеси окислов Al_2O_3 и SiO_2 . Самойлов (1914) воспользовался термическим анализом для опровержения гипотезы Ле-Шателье. Он записал термическую кривую для аллофана $\text{Al}_2\text{SiO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и обнаружил, что при высоких температурах (свыше 600°) кривая аллофана полностью идентична кривой каолинита. Отсюда был сделан вывод, что дегидратированный каолинит представляет собой не что иное, как алюмосиликат Al_2SiO_5 . Следовательно, дегидратация каолинита протекает по третьему типу. При этом выделяются вода и кремнекислота.

Эта гипотеза впоследствии была поддержаны Д. С. Белянкиным и его сотрудниками (Белянкин, Иванова, 1936; Белянкин, Феодорьев, 1949). В первой работе авторы показали, что если рассматривать дегидратированный каолинит как смесь окислов, то эта смесь должна быть весьма тесной и тонкой, поскольку она не поддается воспроизведению обычными механическими средствами. Во второй работе авторы приходят к выводу, что дегидратированный каолинит — это не что иное, как один из членов непрерывного химического ряда аллофаноидов с переменным отношением $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Однако эта гипотеза не получила признания, так как трудно согласовать результаты, полученные другими методами (избирательного растворения, термохимическим, термодинамическим, рентгеновским и т. д.), с данной гипотезой. Правда, недавно была опубликована работа Сена и Гуна (Sena, Gun, 1963), в которой вновь возрождается эта гипотеза. Авторы измерили зависимость емкости катионного обмена каолинита от температуры и обнаружили, что в интервале реакции дегидратации емкость катионного обмена резко возрастает с 2 до 11 мг·экв на 100 г образца. Параллельные определения емкости катионного обмена алюмогеля, силикагеля и смесей каолинита с силикагелем помогли авторам путем сравнения прийти к выводу, что при дегидратации каолинита образуется безводный алюмосиликат и примерно 13% аморфного силикагеля, который увеличивает обменную емкость каолинита. После дегидратации величина обменной емкости падает почти до исходной цифры. Полная дегидратация аморфного силикагеля происходит при 800°. Однако такой вывод не является безусловным. Равновероятным будет и предположение, что увеличение обменной емкости только в интервале реакции может происходить за счет разрыва связей $\text{Al} - \text{OH}$.

В настоящее время наибольшее признание получила вторая гипотеза — образование безводного каолинита. Впервые идея о возможности образования безводного алюмосиликата при дегидратации каолинита была высказана в 1922 г. Земятченским (1924). Тщательное по тому времени экспериментальное обоснование данной идеи было проведено Вернадским и Агафоновым (Agafoff, Vernadsky, 1924). В качестве доказательства идеи, во-первых, приводилась малая плотность обожженного каолинита, равнявшаяся 2,32—2,38, тогда как смесь окислов должна иметь плотность 3,08. Во-вторых, указывалось, что при взмучивании в спиртовом растворе бромоформа весьма тонко истертого обожженного каолинита разделить последний на составляющие его окислы не удалось. Кроме того, окрашивание каолинита метиленовой синью дает совершенно однородную окраску его поверхности, тогда как в искусственной смеси $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$ наблюдается неоднородная окраска поверхности: неокрашенные зерна кремнекислоты чередуются с окрашенными зернами глинозема. Эти факты подводят к выводу, что продукт обжига каолинита является не механической

смесью окислов, а определенным соединением — ангидридом каолиновой кислоты $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Эта точка зрения получила дальнейшее развитие в последующих статьях Вернадского (Vernadsky, 1924, 1925). Исходя из своих теоретических представлений об алюмосиликатах и их строении, автор выдвинул схему превращений каолинита: 100° — каолинит $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (каолиновая кислота по Вернадскому); $100—450^\circ$ — диссоциация кислоты и образование водного леверриерита — $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot (1-q)\text{H}_2\text{O} + (1+q)\cdot\text{H}_2\text{O}$; $460—600^\circ$ — диссоциация водного леверриерита — $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot (1-q)\cdot\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot (1-q-p)\cdot\text{H}_2\text{O} + p\text{H}_2\text{O}$; $600—1000^\circ$ — образование безводного леверриерита — ангидрида каолиновой кислоты $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Эта схема не получила подтверждения в работах других исследователей, но идея Вернадского об образовании определенного соединения при дегидратации каолинита нашла признание в последующих работах. Ринне (Rinne, 1924) попытался рентгенографически доказать существование метакаолинита. Если бы каолинит распадался на окислы, на рентгенограмме должны были проявиться хотя бы несколько линий какой-нибудь модификации кремнекислоты, устойчивой в данном температурном интервале. Но на рентгенограмме наблюдаются лишь две расплывчатые полосы, которые скорее всего свидетельствуют об аморфной природе дегидратированного каолинита. Конечно, такое доказательство не может показаться убедительным. Естественно, что выводы Ринне позже неоднократно оспаривались. Интересно отметить, что Ринне, а позже Будников и Хиж (1930) назвали обезвоженный каолинит «метакаолинитом». Это название сохранилось и до настоящего времени. В последующие годы появилась целая серия работ, в которых авторы химическими методами пытались доказать существование метакаолинита и одновременно пересмотреть результаты работ сторонников гипотезы Ле-Шателье. Было показано, что 10%-ным раствором KOH, раствором NH_4HF_2 или раствором $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KOH}$ из метакаолинита извлекаются глинозем и кремнекислота в отношении 1 : 2 (Искюль, 1925; Гинзберг, Никогосян, Читаев, 1926; Сальдау, Жирнова, Клибинская, 1939), что кремнекислота в метакаолините ведет себя не как свободная кремнекислота, поскольку не растворяется в горячем растворе Na_2CO_3 (Земятченский, 1931).

Эти результаты неизбежно подводили к выводу о существовании определенного соединения с отношением $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1/2$. Недавно группой авторов (Gastuche a. oth., 1963) было проведено тщательное исследование кинетики выщелачивания Al^{3+} и Si^{4+} соляной кислотой из метакаолинита. Они обнаружили, что энергия активации процесса выщелачивания, равная для Al^{3+} 21 ккал/моль и Si^{4+} 17 ккал/моль, почти не изменяется при переходе от каолинита к метакаолиниту. Увеличивается только скорость выщелачивания. Весь процесс протекает в две стадии. На первой происходит

быстрое удаление обеих компонент, при этом Al переходит в раствор быстрее, чем Si, примерно в 5 раз. На второй стадии наблюдается медленное удаление Al^{3+} и Si^{4+} примерно с одной и той же скоростью. Относительно высокая скорость растворения метакаолинита объясняется увеличением поверхности, доступной воздействию кислоты. Это объяснение не противоречит тому экспериментальному факту, что общая поверхность каолинита, измеренная методом БЭТ, изменяется относительно мало в процессе дегидратации. При определении поверхности используются такие адсорбенты, как Kr, Ar, N_2 и др., имеющие относительно большие размеры. При действии кислот в решетку проникает H^+ , т. е. протон. Образующиеся при дегидратации каолинита микропоры, не доступные для Kr и др., вполне доступны для H^+ . Авторы нашли, что удельная поверхность метакаолинита увеличивается по мере роста доли выщелоченного Al. При этом на электронномикроскопических фотографиях видно, что частицы метакаолинита сохраняют свою форму и размеры. Только вокруг каждой частицы наблюдается ясная кайма, растущая по мере разрушения кремнекислородного каркаса. Кремнекислородный каркас начинает разрушаться главным образом после удаления атомов алюминия. Легкость удаления этих атомов объясняется тем, что в метакаолините они находятся в четверной координации, что недавно было подтверждено экспериментально.

В 1939 г. была предложена первая структурная модель метакаолинита (Tsheishvili a. oth., 1939). Авторы допустили, что при дегидратации каолинита происходит разрушение только алюмо-кислородных октаэдрических слоев, кремнекислородный тетраэдрический слой остается неизменным. Координационное число Al меняется при этом с 6 до 4. Впервые было высказано предположение, что продукт дегидратации каолинита не является полностью аморфным веществом, а сохраняет в значительной степени кристаллический порядок.

Позднее Бриндли и Накахира (Brindley, NaKahira, 1959) подтвердили в основных чертах модель вышеназванных авторов путем тщательного рентгенографического исследования монокристалла каолинита. Недавно рентгеноспектроскопическим методом было доказано, что в метакаолините координационное число Al равно 4 (Gastuche a. oth., 1963). Определенные сведения о структуре метакаолинита были получены методом инфракрасной спектроскопии (Miller, 1961; Fripiat, Toussaint, 1963; Stubičan, 1959). Оказалось, что оставшиеся группы OH удаляются из структуры при температурах, непосредственно предшествующих экзотермическому эффекту (de Keyser, 1965; Stubičan, 1959). По мнению некоторых исследователей, эти группы OH играют роль структурных стабилизаторов для высокотемпературных метастабильных фаз (Калинина, 1963; de Keyser a. oth., 1965). Выделение последних остатков OH связывают иногда с эндотермическим

эффектом, который фиксируется на отдельных термограммах каолинита непосредственно перед экзотермическим эффектом 980° (см. ниже).

Итак, в настоящее время принимается, что при дегидратации каолинита в условиях термического анализа образуется метастабильная фаза — метакаолинит.

О метастабильном характере этой фазы говорят исследования системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, проведенные Роем и Осборном (Roy, Osborn, 1954). Они показали, что в гидротермальных усло-

400°

виях существуют равновесия каолинит \rightleftharpoons гидральцит + монт-
420° 575°

мориллонит + вода \rightleftharpoons гидральцит + пирофиллит + вода \rightleftharpoons кварц + муллит + H_2O . Однако все эти превращения связаны с такими большими энергетическими затратами, что трудно предположить, чтобы в неравновесных динамических условиях термического анализа при существенном недостатке H_2O могли непосредственно осуществляться подобные превращения. Здесь сам по себе напрашивается вывод, что в неравновесных условиях процесс превращения каолинита в равновесную ассоциацию муллит + SiO_2 , устойчивую при температурах выше 575°, должен проходить через ряд промежуточных метастабильных фаз, образование которых не требует преодоления столь высоких энергетических барьеров. Конечно, эти барьеры можно снизить путем введения соответствующего катализатора-примеси, о чем речь пойдет ниже, но для чистого каолинита такое превращение в ассоциацию муллит + SiO_2 в неравновесных условиях просто немыслимо. Метакаолинит, таким образом, должен рассматриваться как необходимая промежуточная метастабильная фаза.

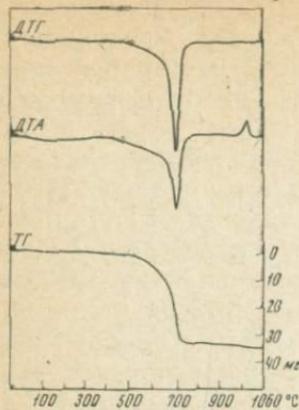
Термодинамические расчеты Будникова и Мчедлова-Петросяна (1960), хотя и приближенно, показывают, что при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ атм}$, начиная примерно с 600°, образование метакаолинита становится термодинамически вероятным. Правда, выше и ниже этой температуры термодинамическая вероятность образования ассоциации муллит + SiO_2 из каолинита гораздо выше, чем вероятность образования метакаолинита. Здесь, по-видимому, играют свою роль кинетические факторы: при образовании метакаолинита процессу нужно преодолеть меньший энергетический барьер.

Как известно из курсов химической кинетики (Эммануэль, Кнорре, 1962), величина энергетического барьера реакции характеризуется энергией активации данного процесса. Для сложных, многостадийных процессов, подобных дегидратации каолинита, обычно определяется некоторый усредненный энергетический параметр, который условно называют энергией активации данной реакции. Но эта величина более сложна по физическому смыслу и является функцией от энергий активаций отдельных стадий дан-

ной реакции¹. Но во всяком случае эффективная энергия активации является хорошей характеристикой для величины энергетического барьера, так как всегда существует определенная зависимость между величиной энергетического барьера и эффективной энергией активации.

Кинетика дегидроксилизации глинистых минералов неоднократно исследовалась (Шлыков, 1962; Murray, White, 1955; Vaughan, 1955; Sewell, 1955; Vicente, Covandonga, 1959). Было найдено, что энергия активации сложного процесса, дегидроксилизация плюс образование метафазы для каолинита, галлуазита и диккита имеет порядок 30—70 ккал/моль, тогда как для образования зародышей муллита и роста муллитовой фазы величина энергии активации определяется в несколько сотен ккал/моль (Lundin, 1958; Tsuzuki, 1961). Поэтому естественно, что в условиях термического анализа из глинистого минерала образуется сперва метакаолинит, метадиккит и метагаллуазит, хотя термодинамическая вероятность образования ассоциации муллита и SiO_2 заметно выше вероятности образования метафазы. Образование метафазы — процесс необратимый. Об этом свидетельствует тот факт, что регидратация метакаолинита даже при высоких давлениях паров воды проходит далеко не полностью и структура исходного каолинита не восстанавливается (Hill, 1956; Dietzel, Dhekne, 1957; Eitel, 1965). Образуется минерал с неупорядоченной структурой, приближающейся к файрkleю. Интересно отметить, что образующиеся при дегидратации метадиккит и метагаллуазит мало чем отличаются от метакаолинита. При их регидратации образуется фаза, по структуре близкая к каолиниту (Roy, Brindley, 1956). Можно привести и другие примеры, косвенно свидетельствующие о сходстве метафаз глинистых минералов. Так, скорость взаимодействия метагаллуазита и метакаолинита с CaCO_3 примерно одна и та же (Ruotsala, 1963). Конечно, имеются и некоторые различия в метафазах, обусловленные различиями в исходных структурах. Они сказываются главным образом на кинетике дегидратации глинистых минералов, что проявляется на термограммах в виде варьирования формы эндотермического эффекта. Эндотермический эффект у галлуазита (см. фиг. 1) более асимметричен, чем у каолинита, а у диккита сдвинут в область высоких температур. Термодинамические расчеты показывают, что температура дегидратации галлуазита на воздухе на 30—50° ниже, чем у каолинита и диккита (Barany, Kelly, 1961). Верхний температурный предел стабильности галлуазита, диккита и каолинита в гидротермальных условиях один и тот же (400°) и почти не зависит от давления (Roy, Osborn,

¹ Иногда используются другие термины: кажущаяся энергия активации, эффективная энергия активации и т. д. В дальнейшем мы будем говорить об «энергии активации», подразумевая под этим термином именно эффективную энергию активации.



Фиг. 7. Дериватограмма диккита (Центральный Казахстан, образец Л. Н. Смольяниновой, навеска 250 мг, потеря веса 35 мг = 14%, продолжительность опыта 98 мин.)

1954). Аналогичная картина наблюдается и на термограммах, приведенных на фиг. 2, 5, 7. Эти термограммы минералов записаны на дериватографе в идентичных условиях. Как известно, на дериватографе осуществляется запись кривых ДТА и кривых изменения веса из одной и той же навески вещества, поэтому в данном случае можно говорить об истинном сопряжении между кривыми. Последнее обстоятельство позволяет точно проследить, как происходит изменение веса минерала при росте температуры. Соответствующие термографические сведения приведены в табл. 1. Исследованные вещества являются достаточно чистыми мономинеральными образованиями, уже описанными в литературе (Чухров и др., 1966; Цветков и др., 1966; Куковский, 1966).

Из таблицы следует несколько интересных выводов. При температуре пика t_m галлуазит и диккит уже обезводились на 75—

Таблица 1

Сравнительные данные по дегидратации каолинита, диккита и галлуазита

Минерал	Содержание минерала, %	Температура, °С				Потеря веса, %			
		t_0	t_u	t_m	t_k	t_u	t_m	t_k	до 1050°
Каолинит	35—90	400—420	530—550	580—600	840—850	0,9	8,1	12,0	12,2
Галлуазит	95—97	380—400	530—550	570—600	800—850	1,5	10,0	13,4	13,7
Диккит	95—93	450—470	660—670	690—710	850—900	4,0	10,8	13,6	13,8

Приложение. Каолинит, Просияновское м-ние; галлуазит, м-ние Найзатас, образец Ф. В. Чухрова; диккит, м-ние Акчатау, Центральный Казахстан, образец Н. А. Смольяниновой; обозначения — см. фиг. 8

80%, тогда как каолинит только на 60—65%. В начальный период скорость дегидратации у галлуазита и диккита также выше, чем у каолинита. К 800—850° все три минерала уже почти полностью дегидратированы, последние остатки групп OH (примерно 0,2—0,3%) выделяются в интервале 850—1100°.

Экзотермический эффект 950—1000°. В предыдущем разделе мы уже указывали, что эндотермический эффект завершается примерно к 850°. Следовательно, к этому моменту должно завершаться и образование метакаолинитовой структуры. При более высоких температурах происходят изменения уже в пределах структуры метакаолинита. Выше был обсужден топотаксический характер реакции образования метакаолинита — первой промежуточной метастабильной фазы. Дальнейшие превращения схематически по Тейлору можно представить так (см. фиг. 6): с ростом температуры миграция катионов Al и Si усиливается, тем более, что субмикроскопические поры в метакаолините облегчают такую миграцию. Имеется определенная вероятность образования участков, обогащенных либо катионами Al, либо Si. В пользу такого расслоения, вероятно, говорят наблюдения Цудзуки (Tsuzuki, 1961). Он наблюдал в электронном микроскопе появление еще до начала экзотермического эффекта темных пятен диаметром примерно 50 Å на пластинках каолинита. Появление этих пятен нельзя объяснить удалением последних остатков OH, поскольку они появляются задолго до этого момента. Природа этих пятен не была выявлена, но, возможно, что она как-то связана с расслоением структуры. При дальнейшем повышении температуры выше 900° происходит перестройка областей с высоким содержанием алюминия в алюмосиликатную шпинель. Такая перестройка начинается примерно с 850—900°, о чем свидетельствует сильное изменение объема продуктов обжига (Зальманг, 1959), их плотности (Ricke, Mauve, 1942), заметное увеличение диэлектрической постоянной (de Keyser, 1959).

Здесь уместно напомнить об интересной работе А. А. Глаголева и А. И. Нагорного (1953). Эти авторы из данных по растворимости продуктов обжига в KOH, из микроскопических и рентгенографических наблюдений сделали вывод, что в интервале 900—1000° происходит перестройка решетки метакаолинита с разделением на две фазы: богатую глиноземом и богатую кремнеземом. Вторая фаза значительно быстрее растворяется в KOH и HF. Микроскопические исследования показали, что фазы переслаиваются параллельно плоскости спайности каолинита. Фазы отличаются по цвету и показателю преломления. Более высоко преломляющие слои имеют желтую окраску, низкопреломляющие бесцветны. Процесс разделения происходит плавно, с сохранением ориентировки основных направлений решетки каолинита. Образуются закономерно ориентированные псевдоморфозы новых фаз по каолиниту. Картина, нарисованная Глаголевым и Нагорным, во всех основ-

ных чертах совпадает с современными воззрениями на топотакси-
ческую природу высокотемпературных превращений каолинита.
С 850—900° подвижность атомов кислорода начинает расти доста-
точно быстро. Увеличение подвижности атомов обусловливает раз-
рыв связей в кремнекислородных тетраэдрах и связей Si—O—Al.
На многих термограммах глинистых минералов непосредственно
до экзотермического эффекта 980° фиксируется третий эндотерми-
ческий эффект небольшого размера, природа которого не совсем
ясна. Некоторые авторы (Johns, 1954) приписывают этот эффект
именно разрыву связей Si—O—Al, другие (de Keyser, 1965) свя-
зывают его с выделением последних остатков OH. Обе гипотезы
вполне правдоподобны. Однако, при рассмотрении второй гипоте-
зы возникает вопрос. Если она верна, то как понять, что остаточ-
ные гидроксильные группы выделяются еще до начала эндотер-
мического эффекта и процесс продолжается почти до 1100°, т. е.
процесс идет постепенно в широком температурном интервале.
Может быть, перестройка структуры, происходящая в этом интер-
вале, облегчает выделение остатков OH, а сам эффект связан с ка-
ким-нибудь этапом структурного изменения? К сожалению,
этот вопрос еще остается без ответа. Третий эндотермический
эффект не всегда фиксируется на термограммах глинистых мине-
ралов, особенно при малых навесках вещества (менее 0,2 г). Име-
ются сведения (Гrim, 1956; Glass, 1954; Mackenzie, 1957), что
этот эффект проявляется главным образом на термограммах
минералов с хорошо организованной структурой, но это утверж-
дение еще требует экспериментальной проверки.

Характерным для термических кривых глинистых минералов
является экзотермический эффект с температурой пика 980°, не-
посредственно следующий за третьим эндотермическим эффектом.
О природе этого эффекта известно немного, хотя выдвинуто много
разных гипотез. Особенное внимание было уделено экзотермиче-
скому эффекту каолинита. Хронологически первой возникла ги-
потеза о кристаллизации γ - Al_2O_3 в интервале экзотермического
эффекта (Le Chatelier, 1887; Соколов, 1943; Потапенко, 1934;
Insley, Ewell, 1935; Келер, Леонов, 1953). Было установлено и
неоднократно подтверждалось в дальнейшем, что экзотермиче-
ский эффект глинистых минералов связан с какими-то структур-
ными изменениями. Об этом свидетельствует много косвенных фак-
тов: резкое уменьшение растворимости обожженного каолинита
(Le Chatelier, 1887; Искюль, 1925; Юрганов, Зусманович 1929),
изменение плотности (Tammann, Pappe, 1923; Белянкин, Иванова,
1936; Shigegu, Isao, Yoichi, 1959; Slaughter, Keller, 1959), диэлек-
трический постоянный (de Keyser, 1965), теплот растворения про-
дуктов обжига (Келер, Леонов, 1953), электропроводности (Fre-
und, 1960).

На рентгенограммах и электронограммах непосредственно пос-
ле экзотермического эффекта появляется несколько слабых линий,

которых явно недостаточно для однозначной интерпретации происшедших структурных изменений. Чаще всего эти линии отождествляются с рефлексами кубической шпинельной фазы. Сторонники приведенной выше гипотезы приписывают эти рефлексы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, будто бы кристаллизующемуся в интервале экзотермического эффекта. Эта гипотеза — естественное следствие из предположения, что при дегидратации глинистый минерал распадается на смесь аморфных окислов. Другая группа исследователей, также допускавшая распад на окислы, наоборот, полагала, что в интервале экзотермического эффекта идет образование муллита (Белянкин, Иванова, 1936; Белянкин, Феодорьев, 1949; Demediuk, Cole, 1958) или силлиманита (Wiegmann, Horte, 1956). Однако в последние годы методом инфракрасной спектроскопии удалось показать, что каолинит, а следовательно, диккит и галлуазит, во всех случаях превращаются в муллит (Tarte, 1959; Roy, Francis, 1953). Даже Вигман и Хорте, долгое время защищавшие гипотезу об образовании силлиманита, вынуждены были признать ее ошибочность (Wiegmann, Horte, Süker, 1958).

В предыдущем разделе мы уже указывали, что большинство экспериментальных фактов говорит в пользу образования промежуточной метафазы в процессе дегидратации при непрерывном нагревании глинистого минерала на воздухе. По этой причине приведенные выше гипотезы о природе экзотермического эффекта представляют только исторический интерес, хотя, как мы увидим ниже, некоторые положения можно считать вполне допустимыми. Гипотеза о высокотемпературных превращениях метафазы выдвинута немало. Одни полагают, что в интервале экзотермического эффекта метафаза распадается на муллит, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 (Сальдау и др., 1939; Гинзбург и др., 1926; Chang Yaun-Lung, 1957; Glass, 1954), другие полагают, что метафаза распадается еще до экзотермического эффекта, а в интервале последнего идет образование муллита за счет взаимодействия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 (Roy, Roy, Francis, 1955). Существует мнение, что экзоэффект может быть связан только с кристаллизацией $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Gerard-Hirne, Meneret, 1956) или Al—Si-шпинели (Brindley, Nakahira, 1959). Иногда экзотермический эффект связывается с изменением координации атомов Al при образовании шпинельной фазы с 4 до 6 (Мчедлов-Петросян, 1956) или с 6 до 4 (Лебедев, 1956). Последнюю гипотезу в настоящее время можно считать ошибочной, так как рентгеноспектральным методом было прямо доказано, что в метакаолините координационное число Al равно 4.

Рассмотрим, как в свете современных данных можно подойти к проблеме экзотермического эффекта. В последние годы высокотемпературные превращения в глинистых минералах трактуются как топотаксические (Taylor, 1962; Brindley, 1961; Johns, 1965). О топотаксическом механизме превращений говорит, например, факт закономерной ориентировки кристаллов муллита относи-

тельно исходной фазы (Глаголев, Нагорный, 1953; Comeforo a. oth., 1948; Gehlen, 1962). С этой точки зрения стадия кристаллизации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в обычном понимании этого слова невозможна в ряду превращений глинистый минерал — муллит, на что указывалось и раньше (Comeforo a. oth.). Конечно, это утверждение не означает, что образование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ вообще невозможно. Фаза шпинельного типа может возникнуть и путем последовательной перестройки решетки метафазы (Johns, 1953), что вполне отвечает топотактическому механизму превращений. Однако тогда остается не ясным, как может возникнуть чистая $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, поскольку миграция катионов Si и Al весьма интенсивна при высоких температурах. По схеме Тейлора уже до экзотермического эффекта должны образовываться участки, обогащенные Al или Si. Естественно, что такие участки являются метастабильными образованиями. В интервале экзотермического эффекта происходят стабилизация структуры и образование энергетически выгодной фазы шпинельного типа за счет участков, обогащенных Al. Участки, обогащенные Si, образуют аморфную, кремнеземистую фазу. Таким образом, шпинельная фаза должна содержать какую-то долю катионов Si, т. е. должна быть по существу алюмосиликатной шпинелью, как это приняли Бриндли и Накахира (Brindley, Nakahira, 1959).

В настоящее время (Калинина, 1963) алюмосиликатную шпинель почти невозможно отличить от $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Разница в межплоскостных расстояниях заключается в нескольких тысячных ангстрема, что лежит в пределах современной ошибки эксперимента, тем более, что сами линии весьма диффузны. Одновременно образуется аморфная кремнеземистая фаза, наличие которой в промежутках между областями шпинельной фазы, по мнению Калининой, приводит кискажениям и растяжениям ее решетки, что также может обусловить некоторое смещение дифракционных линий.

Большинство исследователей в настоящее время принимает концепцию алюмосиликатной шпинели как более логичную (Freund, 1960, Comer, 1961; Gehlen, 1962; de Keyer, 1965), хотя четырех экспериментальных доказательств еще нет. Логично объясняется также высокая температура образования шпинельной фазы. Как известно, фаза типа $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обычно образуется в интервале 600—800°, тогда как наша фаза — примерно при 950—1000°. Эта разница объясняется тем, что почти до 950°, т. е. до третьего эндотермического эффекта, метафаза остается устойчивой. Наличие связей Al—O—Si должно тормозить развитие шпинельной фазы. Разрыв этих связей в интервале третьего эндотермического эффекта существенно облегчает образование этой фазы (Johns, 1953; Калинина, 1963).

Расчеты (Soliman, 1964) показывают, что термодинамически наиболее вероятными процессами при температуре 980° могут быть реакции образования муллита и SiO_2 ($\Delta Z_R = -105$ ккал/моль, 1250° К), муллита, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и аморфной SiO_2 ($\Delta Z_R = -88,99$ ккал/моль,

1250° К). Отсюда может показаться, то образование шпинельной фазы — случайный процесс. Однако термодинамическая вероятность отнюдь не означает, что при 980° будут протекать именно эти процессы. Из числа всех термодинамически возможных процессов реально протекают только те, энергии активации которых наименьшие, хотя термодинамическая вероятность их может быть и невелика. Мы уже указывали, что непосредственный переход глинистого минерала в муллит в условиях термического анализа невозможен из-за высокого энергетического барьера этой реакции, поэтому превращение происходит через ряд промежуточных стадий, термодинамическая вероятность которых невысока, но зато энергетические барьеры ниже. Превращение является кинетическим процессом, который постепенно развивается во времени. Наличие промежуточных метастабильных фаз и температурные интервалы их существования во многом определяются теми факторами, которые влияют на кинетику процесса. Так, известно (Stone, Rowland, 1955; Лебедев, Котов, 1966; Weber, Roy, 1965), что с ростом давления паров воды эндотермический эффект дегидратации каолинита, согласно правилу Ле-Шателье, сдвигается в область высоких температур, а экзотермический эффект, наоборот, сдвигается в сторону низких температур. При некотором критическом значении $P_{\text{H}_2\text{O}}$ эндотермический и экзотермический эффекты сливаются. При дегидратации каолинита в этом случае наблюдается непосредственное образование ассоциации муллит и SiO_2 , как в случае равновесной дегидратации каолинита при 575° (Roy, Osborn, 1954). Возможно, вода оказывает определенное катализирующее действие на снижение энергетического барьера при непосредственном переходе каолинита в соответствующую равновесную ассоциацию.

Влияние, аналогичное высокому давлению паров воды, оказывают и примеси-катализаторы: B_2O_3 , LiF, AlF_3 и т. д. (Colgrave, Rooksby, 1952; Bien, de Keyser, 1962; Wahl, Grim, 1964; Parmellee, Rodrigues, 1942). Они способствуют образованию муллита при более низких температурах. Так, было найдено, что добавка B_2O_3 (2%) к каолиниту вызывает сильное расширение экзотермического эффекта вплоть до полного его исчезновения, хотя температура пика все время остается почти неизменной. Рентгенографически в интервале экзотермического эффекта обнаруживается только муллит. Аналогичное явление наблюдалось и при добавке фторидов (Nakamura, Noguchi, 1957; Bien, de Keyer, 1962).

Помимо катализаторов, на кинетику процесса оказывают влияние и такие факторы, как дисперсность и степень упорядоченности структуры исходного минерала. Экспериментально было выявлено (Roy a. oth., 1955; Grofcsik, Tamás, 1961), что в крупных фракциях каолинита образуется муллит, а в мельчайших только шпинельная фаза. По другим данным (Vaughan, 1958) в мелких фракциях наблюдается образование плохоокристаллизованного

муллита и шпинельной фазы (доминирующий компонент). Существенное влияние оказывает и упорядоченность структуры. Чем более упорядочена структура, тем легче происходит образование муллита (Johns, 1953; Tsuzuki, 1961). Этот вывод подтвержден экспериментально (Head a. oth., 1963) путем интенсивного γ -облучения каолинита. Оказалось, что чем больше возникает в решетке дефектов под действием γ -облучения, тем сильнее тормозится процесс муллитообразования.

Приведенные факты позволяют сделать следующий вывод. Образование алюмосиликатной шпинели является необходимой, но не обязательной стадией в ряду превращений каолинит — муллит. Она необходима, поскольку в условиях термического анализа превращение метакаолинита в муллит затруднено из-за высокого энергетического барьера. При благоприятных условиях (катализаторы, давление паров H_2O , упорядоченность структуры и т. д.) энергетический барьер заметно снижается, что способствует непосредственному образованию муллита. С этой точки зрения стадия образования такой шпинели не является обязательной.

Приведенные факты легко объясняют поведение и других слоистых глинистых минералов — галлуазита, диккита и накрита при высоких температурах. Неоднократно устанавливалось, что в интервале экзотермического эффекта галлуазита всегда фиксируется только шпинельная фаза типа $\gamma-Al_2O_3$ (Грим, 1956; Roy a. oth., 1955; Tsuzuki, 1961; Chang Yan-Lung, 1957). Точнее говоря, образуется алюмосиликатная шпинель, поскольку топотаксический механизм превращения присущ всем слоистым силикатам (Johns, 1965). Галлуазит — высокодисперсный минерал, структура его неупорядочена (Звягин, 1964; Браун, 1965). Эти факторы увеличивают энергетический барьер перехода метафазы в муллит, поэтому появление стадии образования алюмосиликатной шпинели является необходимым условием для дальнейших превращений. Если к галлуазиту добавить 2% B_2O_3 , то экзотермический эффект заметно уменьшается по размерам, а пик его смешается в сторону низких температур. На рентгенограммах ясно фиксируется наличие этой шпинели и муллита (Chang Yan-Lung, 1957). Катализатор B_2O_3 снижает величину энергетического барьера, но его действие тормозится противоположным действием других факторов — неупорядоченностью и высокой дисперсностью. Так же легко объяснить высокотемпературное поведение диккита и накрита. Найдено, что они образуют как шпинельную фазу, так и муллит (Brindley, Hunter, 1955; Mackenzie, 1957). Образование последнего можно приписать высокой степени совершенства их структуры и крупным размерам частиц.

В заключение настоящего раздела следует подчеркнуть, что имеющиеся факты еще не позволяют ответить на вопрос о природе экзотермического эффекта 980°. Можно примерно сказать, через какие стадии проходит перестройка структуры метафазы в муллит.

товую, но мы не знаем, какая стадия или какие именно стадии обусловливают появление экзотермического эффекта. Распад структуры метафазы, разрыв связей Si—O—Al начинается еще до экзотермического эффекта. Это — процесс эндотермический, отсюда появление третьего эндотермического эффекта. Разрыв связей сопровождается образованием зародышей новых фаз, экзопроцессом, состоящим из нескольких этапов: конденсации кремнекислородных цепочек метафазы с образованием энергетически более выгодных цепочек муллитового типа, изменения координации у $\frac{2}{3}$ атомов Al с 4 до 6, образования шпинельной фазы и зародышей муллита при благоприятных условиях. Каждый из названных этапов — процесс экзотермический. К сожалению, мы не знаем величины тепловых эффектов, соответствующих этим этапам, поэтому не можем оценить их вклад в развитие экзотермического эффекта. Общее количество тепла, выделяемое в интервале экзотермического эффекта, невелико. В сводной таблице, приведенной Воном (Vaughan, 1958), величина теплового эффекта колеблется в интервале 20—60 кал/г. Как и следовало ожидать, у каолинита, галлуазита и диккита она примерно одинакова (de Bruyn, van der Marel, 1954; Mackenzie, ed., 1957). Колебания теплового эффекта обусловлены изменчивостью составов названных минералов. В среднем тепловой эффект приблизительно равен 40 кал/г.

Второй и третий экзотермические эффекты. Обычно регистрация термограммы глинистого минерала для диагностических целей ограничивается интервалом 20—1050°. Однако во многих случаях возникает потребность получить сведения о поведении минерала при более высоких температурах. Было найдено, что на термограммах каолинита при температурах выше 1000° регистрируется то один, то два экзотермических эффекта. Экзотермический эффект 1100—1250° появляется, как правило, во всех случаях. Более высокотемпературный, третий экзотермический эффект 1300—1400° регистрируется не всегда. Так, при регистрации термограмм для 23 образцов оgneупорных глин (Келер, Веселова, 1951) из различных месторождений только в тринадцати случаях был зафиксирован третий экзотермический эффект.

По поводу второго экзотермического эффекта 1100—1250° особых разногласий не существует. Большинство исследователей полагают, что он как-то связан с образованием муллита. Правда, Белянкин и Феодотьев (1949) объясняют данный эффект образованием (криSTALLИЗациЕЙ) кристобалита, но все последующие работы опровергают их точку зрения. Рентгеновские, микроскопические и электронографические данные показывают рост муллитовой фазы в этом температурном интервале либо за счет перестройки алюмосиликатной шпинели в муллитовую фазу (Brindley, Nakahiga, 1958), либо за счет ранее возникших зародышей (Лебедев,

1956). Рассмотрим сперва гипотезу об интенсивном росте зародышей муллита. Хотя рентгенографические данные и указывают на присутствие муллита, но микроскопические исследования показывают, что крупные и правильные кристаллы муллита начинают появляться при температуре порядка 1300°.

Глаголев и Нагорный (1953) обнаружили, что в интервале 1200—1250° появляется глиноземистая фаза с отношением $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, близким к 2/3 (муллиту). Однако, отмечают авторы, она пластинчатого облика, оптически двусна, с небольшим углом оптических осей ($\sim 30^\circ$). Мы считаем, что образование кристаллов муллита может происходить при температуре порядка 1250—1300° в условиях динамического нагревания вещества. Для подтверждения был произведен расчет. Как известно из теории термического анализа (Пилоян, 1964), температура пика термического эффекта определяется по формуле

$$\frac{Eb}{RT_m^2} = A_0 e^{-E/RT_m}, \quad (4)$$

где E — энергия активации процесса; b — скорость нагрева; A_0 — постоянная; R — универсальная газовая постоянная.

Уравнение (4) выводится из предположения, что пик термического эффекта соответствует максимальной скорости реакции (для химических реакций чаще всего так и бывает), а скорость химической реакции описывается уравнением

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = A_0 e^{-E/RT} (1 - \alpha)^n, \quad (5)$$

α — степень превращения вещества; A_0 , E , n — постоянные.

Из уравнения (4) следует, что температура пика в первом приближении определяется только кинетическими параметрами. Кинетика процесса муллitoобразования из каолинита изучалась несколькими авторами (Августиник, Ушакова, 1945; Будников, Шмуклер, 1946; Lundin, 1958). По данным Лундина, энергия активации процесса муллitoобразования $E = 200$ ккал/моль. Постоянная A_0 , вычисленная по кинетическим данным Лундина, равна $\ln A_0 \approx 60$. Прологарифмируя уравнение (4), получим

$$\ln \frac{Eb}{RT_m^2} = \ln A_0 - \frac{E}{RT_m}. \quad (6)$$

T_m определяется по уравнению (6) методом последовательных приближений. Для $b = 0,1$ град/сек было найдено, что $T_m = 1540^\circ\text{K}$ или 1270°C . Таким образом, максимальная скорость муллitoобразования в условиях динамического нагревания должна наблюдаться при температурах порядка 1300°C , во всяком случае не ниже 1200° , если учитывать приближенный характер нашего расчета. Огромная величина энергии активации говорит

о том, что муллitoобразование (точнее, рост зародышей) — процесс очень медленный, требующий больших энергетических затрат для преодоления солидного энергетического барьера в 200 ккал/моль. Из уравнения (4) следует, что температура максимальной скорости муллitoобразования по существу очень слабо зависит от скорости нагрева при варыировании последней в тех пределах, которые встречаются в термическом анализе.

Выше мы уже указывали, что сами зародыши могут появиться только при благоприятных условиях. Если же образуется алюмосиликатная шпинель, то вполне вероятно, что она в интервале 1250—1300° может перестроиться и образовать муллитовую структуру. Об этом прямо свидетельствует исчезновение рефлексов шпинельной фазы на рентгенограммах (Brindley, Nakahira, 1959; Калинина, 1961).

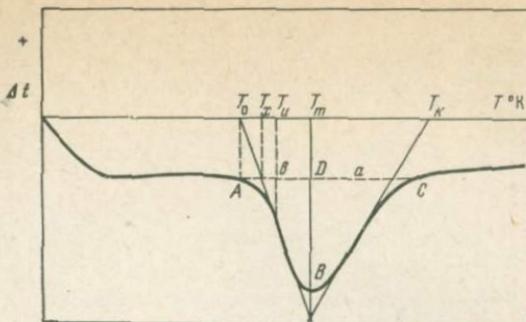
Еще меньше известно о природе третьего экзотермического эффекта 1300—1400°. Впервые этот эффект был зарегистрирован А. К. Фребергом (1940), который связал данный эффект с кристаллизацией кристобалита, образующегося как побочный продукт процесса муллitoобразования. Большинство исследователей придерживаются этой же точки зрения (Келлер, Леонов, 1953; Glass, 1954; Gerard-Hirne, Meneret, 1956; Мчедлов-Петросян, 1956, Калинина, 1963). Тщательное исследование силикатной фазы провела Калинина (1961). Она показала несостоятельность гипотезы Веста (West, 1957) об образовании в обычных условиях моноокиси кремния (SiO), ее плавлении в интервале 1390—1400° и последующем испарении при более высоких температурах. Калинина показала, что SiO в опытах Веста была обнаружена только потому, что он проводил их в восстановительной атмосфере CO , способствовавшей восстановлению SiO_2 . Калинина обнаружила, что стеклообразная фаза, образующаяся при плавлении кристобалита, имеет высокий показатель преломления. Этот факт она объяснила загрязнением кристобалитовой фазы алюминием во время плавления. Возможно в процессе муллitoобразования в пределах каолинитовой решетки образуются участки с повышенным содержанием кремния. Эти участки постепенно приобретают кристобалитоподобную структуру как наиболее стабильную для данных условий. Эта фаза не является обычным кристобалитом, так как содержит в решетке некоторое количество атомов алюминия. Однако обе гипотезы еще ждут экспериментальной проверки.

Третий экзотермический эффект проявляется не на всех термограммах природных каолинитов. Вполне вероятно (Келер, Веселова, 1951), что при наличии в глинах большого количества плавней они могут образовывать расплав с силикатной фазой еще до кристаллизации кристобалитоподобной структуры.

Глава II

ВЛИЯНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ФАКТОРОВ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ

Для того чтобы выяснить, как влияет на термограмму тот или иной фактор, необходимо прежде всего установить, какими элементами описывается данная термограмма. Специфичность термограммы создается реперными термическими эффектами, поэтому ограничимся рассмотрением влияния различных факторов на термические эффекты. Положение термического эффекта на термограмме чаще всего характеризуется двумя величинами: температурой пика (температуру точки максимального отклонения термической кривой от базисной линии) T_m и температурой начала термического эффекта T_0 . Последняя величина по своему смыслу отвечает той температуре, при которой становится уже заметным отклонение термической кривой во время реакции от базисной линии. Ясно, что T_0 до некоторой степени величина неопределенная, так как сильно зависит от чувствительности установки. Иногда отождествляют температуру начала термического эффекта с температурой начала химической реакции. Это не так. Реакция в веществе начинается гораздо раньше. И только тогда, когда она охватит определенный объем вещества, на термограмме начинает наблюдаться отклонение кривой от базисной линии. Чем больше чувствительность и меньше инерционность нашей регистрирующей системы, тем раньше мы уловим этот момент. Несмотря на такую неопределенность, величина T_0 все же широко используется в термическом анализе. Это объясняется тем, что при правильном ее определении T_0 зависит от меньшего числа факторов, чем T_m — температура пика. Величина T_m определяется достаточно точно, так как максимальная точка удаления термического эффекта, как правило, регистрируется вполне четко. Можно принять как экспериментальный факт, что пик термического эффекта для реакций типа дегидратации, диссоциации и т. п. соответствует максимальной скорости реакции. Об этом свидетельствуют дериватограммы, записанные на дериваторграфе одновременно из одной навески вещества кривые дифференциального термического анализа (ДТА), термовесового и дифференциального термовесового анализа (ДТГ). Пики на кривых ДТА и ДТГ для глинистых минералов почти точно совпадают (см. фиг. 2, 5, 6). Отсюда следует, что температура пика термического эффекта отвечает температуре, при которой реакция дегидратации или диссоциации протекает с максимальной скоростью. О температуре пика экзотермического эффекта, связанного со структурными превращениями, этого сказать нельзя. Только в том случае, когда структурные превращения подчиняются тем же кинетическим закономерностям, что и реакция дегидратации, такое соответствие может наблюдаться. Величина термического эффекта характеризуется площадью и высотой (амплитудой)



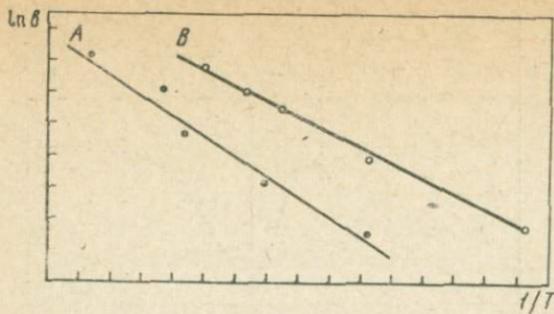
Фиг. 8. Термический эффект и его характеристики

ΔBC — площадь термического эффекта; DB — высота;
 AC — базисная линия

дой) — понятиями, которые не требуют специальных объяснений (фиг. 8).

Таким образом, наша задача заключается в выяснении зависимости перечисленных характеристик от разных экспериментальных факторов. Позже мы рассмотрим и влияние факторов, связанных с происхождением вещества.

Скорость нагрева. Зависимость температуры дегидратации каолинита от скорости нагрева первым систематически изучил Я. В. Самойлов (1915). Он установил, что с ростом скорости нагрева термический эффект дегидратации смещается в сторону высоких температур. Последующие работы (Куманин, Калнен, 1936; Speil, 1944; Arens, 1951) подтвердили результаты Самойлова. Работы по теории термического анализа, опубликованные за последние годы (Murray, White, 1955; Kissinger, 1957; Пилоян, 1964), позволяют найти уравнения, связывающие T_0 и T_m со скоростью нагрева. Было найдено, что величина T_0 в первом приближении не должна зависеть от скорости нагрева, если температура измеряется по исследуемому образцу. В какой-то мере этот факт наблюдается и на практике, если удается правильно установить T_0 . Однако правильное измерение T_0 требует большой затраты труда. Практически под T_0 понимают температуру точки, удаленную от базисной линии на определенное расстояние, например 1 мм. Такое определение допустимо в определенных пределах изменения скорости нагрева. Иногда термический эффект описывают «характеристической температурой» T_x (Weber, Roy, 1965), отвечающей точке, полученной при пересечении касательной, проведенной к точке перегиба термического эффекта, с базисной линией (см. фиг. 8). Было найдено, что «характеристическая температура» почти не зависит от скорости нагрева. Однако понятие «характеристической температуры» не содержит в себе конкретного физического смысла и не обладает никакими достоинствами по сравнению



Фиг. 9. Зависимость температуры пика T эндотермического эффекта каолинита от скорости нагрева
 A — м-ние Georgia (по данным Speil, 1944); B — м-ние Drybranch (по данным Arens, 1951)

с T_0 , а слабую зависимость «характеристической температуры» от скорости нагрева можно объяснить близостью последней к T_0 .

Более конкретный физический смысл имеет понятие «температура пика». Было показано (Murray, White, 1955), что кинетика дегидратации глинистых минералов описывается уравнением (5). В этом случае теория дает следующую зависимость T_m от скорости нагрева b :

$$\frac{1}{T_m} = A' - \frac{R}{E} \ln b, \quad (7)$$

где A' — постоянный коэффициент.

Таким образом, оказывается, что величина смещения температуры пика при изменении скорости нагрева обратно пропорциональна энергии активации реакции дегидратации. Зная, например, энергию активации дегидратации каолинита, можно всегда вычислить ожидаемое смещение T_m каолинита для заданной скорости нагрева. Зависимость T_m дегидратации каолинита от скорости нагрева неоднократно экспериментально изучалась (Speil, 1944; Arens, 1951). Было показано в полном соответствии с уравнением (7), что с ростом скорости нагрева T_m смещается в сторону высоких температур. Достоверность уравнения можно проверить, если наложить экспериментальные значения T_m и b на график в координатах $1/T_m$ и $\ln b$ (фиг. 9). Ожидаемая прямолинейная зависимость на графиках каолинитов выполняется вполне удовлетворительно. Уравнение (7) можно применить и для оценки величины изменения температуры пика для данного каолинита с увеличением скорости нагрева, например, от 10 до 100 град/мин. Энергия активации реакции дегидратации каолинита 40 ккал/моль при $b_1 = 10$ град/мин, $t_m = 510^\circ\text{C}$ или $T_m = 783^\circ\text{K}$. По расчетной фор-

многе получаем

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{T_m} - \frac{R}{E} \ln \frac{b_2}{b_1} = \frac{1}{783} - \frac{4,575}{4 \cdot 10^4} \lg \frac{100}{10}, \quad (8)$$

$T_m^{\circ} = 863^{\circ}$ К (590° С), т. е. температура пика смещается примерно на 80° .

Аренсом экспериментально было найдено, что температура пика первого экзотермического эффекта каолинита почти не зависит от скорости нагрева даже при изменении последней в несколько раз. Этот факт легко понять, если учесть огромные величины энергии активации соответствующих процессам высокотемпературных превращений каолинита. Так, по оценкам Цудзуки (Tsuzuki, 1961), правда весьма грубым и приближенным, энергия активации процесса, связанного с первым экзотермическим эффектом, должна быть порядка 300—500 ккал/моль, а по данным Лундина (1958) энергия активации процесса муллитообразования примерно равна 200 ккал/моль. Эти величины заметно превышают энергию активации реакции дегидратации каолинита. Следовательно, смещение температуры пика экзотермического эффекта должно быть меньше. Так, для разобранного нами выше случая вместо 80° величина смещения должна быть порядка 5—10°, что лежит обычно в пределах погрешности установок. Указанные авторы показали, что кинетика высокотемпературных превращений каолинита вполне удовлетворительно подчиняется обычному кинетическому уравнению (5). Из этого факта мы вправе сделать вывод, что T_m для первого и второго экзотермических эффектов каолинита, а также галлуазита, диккита и накрита должна слабо зависеть от скорости нагревания. Относительно третьего экзотермического эффекта на термограмме каолинита трудно что-либо сказать, ибо не ясно, с каким процессом он связан: Кроме того, неизвестен хотя бы примерный порядок энергии активации этого процесса. Если он действительно отвечает кристаллизации кристобалита, то T_m не должна зависеть от скорости нагревания. Хорошо известно, что T_m для фазовых переходов первого рода и полиморфных превращений типа $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращений кварца не зависит от скорости нагревания. Этот факт экспериментально подтверждался на разных веществах неоднократно, но еще не нашел своего теоретического обоснования. Что касается T_m дегидратации галлуазита, диккита и накрита, то можно сказать, что в первом случае зависимость T_m от скорости нагревания будет больше, чем у каолинита, так как энергия активации дегидратации галлуазита на 10—15% меньше (Mackenzie, 1957). У диккита и накрита E выше, следовательно, T_m слабее зависит от скорости нагревания, чем у каолинита.

Помимо влияния на положение термического эффекта, скорость нагревания оказывает воздействие и на величину термического эффекта. Последнюю, как мы уже указывали, можно оха-

рактеризовать либо площадью термического эффекта ΔS , либо высотой (амплитудой) термического эффекта (Δt)_m. Спейлом (1944) экспериментально найдено, что площадь термического эффекта, отвечающая реакции дегидратации каолинита, почти не зависит от скорости нагревания в небольшом интервале изменения температур (от 5 до 20 град/мин). Следует отметить, что здесь речь идет о термических кривых ДТА, записанных в координатах разность температур Δt — время τ . Если запись осуществляется в координатах Δt — температура внешней среды t_c , то естественно, что ΔS будет прямо пропорциональна скорости нагревания. Независимость ΔS от скорости нагревания в первом приближении можно показать и теоретически (Пилоян, 1964). То же самое можно сказать и о ΔS диккита и галлуазита. Но высота термического эффекта, как показывает опыт, довольно сильно зависит от скорости нагревания. Обычно чем выше скорость нагревания, тем больше и высота термического эффекта. Теория в первом приближении даже устанавливает прямо пропорциональную зависимость между высотой и скоростью нагревания. Сказанное относится как к эндотермическим, так и к экзотермическим эффектам глинистых минералов.

Итак, изменение скорости нагревания в узком интервале изменяет температуру пика и высоту термического эффекта, но оказывает слабое влияние на площадь и температуру начала термического эффекта.

Влияние массы образца. Помимо скорости нагревания, заметное влияние на термограмму оказывает масса образца. Установлено теоретически и экспериментально, что величина площади термического эффекта ΔS прямо пропорциональна массе вещества M :

$$\Delta S = KM, \quad (9)$$

где коэффициент K зависит от условий теплообмена, теплового эффекта реакции и теплопроводности вещества в мономинеральном образце. Уравнение (9) справедливо как для эндотермических, так и для экзотермических эффектов глинистых минералов. Однако рост ΔS при увеличении массы, согласно формуле (9), будет проходить только до определенного критического значения массы M_k (Берг, 1961, Сементовский, 1957; Пилоян, 1964). Этот факт легко объясняется тем, что по мере удаления вещества от спая температуры его влияние на температуру спая будет падать. Аналогичное действие оказывает изменение массы образца и на высоту термического эффекта (Δt)_m, которая определяется формулой

$$(\Delta t)_m = \Delta S \left(\frac{dx}{d\tau} \right)_m, \quad (10)$$

где ΔS — площадь термического эффекта; $(da/d\tau)_m$ — скорость реакции, соответствующая пику термического эффекта.

Так как $(da/d\tau)_m$ слабо зависит от массы образца, то зависимость $(\Delta t)_m$ от M будет определяться характером взаимосвязи ΔS от M .

Более слабое влияние оказывает изменение массы образца на температуры начала и пика термического эффекта (T_0 и T_m). Из теории известны приближенные формулы, связывающие эти характеристики:

$$\frac{1}{T_0} \approx A' + \frac{nR}{E} \ln M; \quad (11)$$

$$\frac{1}{T_m} \approx B' + \frac{(n-1)R}{E} \ln M, \quad (12)$$

где $n \neq 1$ — порядок реакции; A' и B' — постоянные.

Объединяя уравнения (11), (12) и (7), получаем

$$\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_m} = B'' + \frac{R}{E} \ln Mb. \quad (13)$$

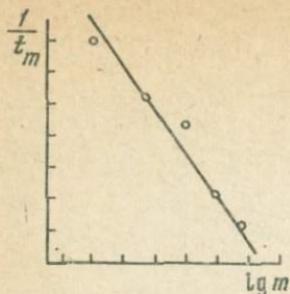
Отсюда следует, что для сохранения интервала между T_0 и T_m , т. е. для сохранения формы эффекта, необходимо соблюдать условие

$$Mb = \text{const.} \quad (14)$$

Другими словами, чем меньше масса вещества, тем большую скорость нагревания следует применять при регистрации кривой, чтобы кривая не изменяла своей формы, и наоборот. Это правило эмпирическим путем было найдено Бергом (1961), а проверено и подтверждено недавно на глинистых минералах (Сыромятников, Рыбакова, 1966).

Уравнения (11) и (12), описывающие зависимость T_0 и T_m от массы, неоднократно проверялись нами как по собственным экспериментальным материалам, так и по литературным данным. Экспериментально иллюстрация этих уравнений показана на примере каолинита (фиг. 10). Теоретически предсказываемая прямолинейная зависимость для графиков в координатах $1/T_m$ и $\ln M$ выполняется вполне удовлетворительно.

Влияние атмосферы печи и давления. Как известно, влияние давления должно сказываться сильнее на тех процессах, которые протекают или с выделением газовой фазы, или с большим изменением объема реагирующего вещества. Таким образом, давление должно оказывать заметное влияние на эндотермические эффекты глинистых минералов, связанные с дегидратацией. Если давление создается парами воды, то, согласно правилу Ле-Шателье, эндотермические эффекты глинистых минералов должны смешаться в сторону высоких температур. Такое влияние давления уже наблюдалось экспериментаторами (Stone, Rowland, 1955, Лебедев, Котов, 1966). Однако в работе Вебера и Роя (Weber, Roy, 1965) пока-



Фиг. 10. Зависимость температуры пика T_m эндотермического эффекта каолинита от массы образца

1 — исходный; 2 — третий 3 час.;
3 — третий 7 час.

зано более сложное влияние давления паров воды на термограмму каолинита. Рост давления воды до определенного предела смещает эндотермический эффект в соответствии с правилом Ле-Шателье. Но выше этого предела давление воды начинает оказывать противоположное действие: с ростом давления воды эндотермический эффект, вопреки всем правилам, смещается в сторону низких температур. Этот странный факт авторы объясняют катализирующим влиянием воды, которое начинает проявляться выше определенного значения P_{H_2O} . Такое предположение не может считаться необычным. Факт катализирующего влияния печной атмосферы уже подмечался и ранее (Mackenzie, ed., 1957; Hüttig, 1949). Так, в последней работе было показано, что процесс дегидратации каолинита и образование метакаолинита начинается при более низких температурах, если печная атмосфера содержит пары соляной кислоты. Выше уже отмечалось, что с ростом давления воды экзотермический эффект каолинита смещается в сторону низких температур. Возможно, это также объясняется не столько характером самого процесса, сколько катализирующим действием воды.

Если давление создается газом (N_2 , Ar), то действие давления сводится в основном к затруднению диффузии паров воды, образующихся при дегидратации глинистого материала. Аналогичное действие оказывает покрытие блока или тигля тяжелой крышкой. Во всех этих случаях наблюдается увеличение давления паров воды в пределах образца, что замедляет скорость протекания процесса и смещает температуру пика эндотермического эффекта в сторону высоких температур (Mackenzie, ed., 1957; Brindley, Nakahira, 1957).

Рост давления способствует увеличению коэффициента теплообмена между исследуемым веществом и внешней средой. Как известно, площадь и высота термического эффекта обратно пропорциональны коэффициенту теплообмена. Следовательно, с ростом давления величины ΔS и $(\Delta t)_m$ должны уменьшаться. Это подтверждено Лебедевым и Котовым экспериментально. При некоторой определенной величине давления наблюдалось исчез-

новение экзотермического эффекта на термограмме каолинита и сильное уменьшение в размерах эндотермического эффекта.

При регистрации термограмм глинистых минералов в вакууме происходит смещение эндотермического эффекта в область низких температур и некоторое увеличение его в размерах (Cerný, 1962). С уменьшением давления коэффициент теплообмена уменьшается, отсюда рост ΔS и $(\Delta t)_m$; скорость реакции дегидратации увеличивается, отсюда смещение в область низких температур. Эмпирическим путем (Берг, Рассонская, 1955; Stone, Rowland, 1955) было найдено, что температура начала эндотермических эффектов, связанных с дегидратацией вещества, подчиняется в первом приближении уравнению

$$\frac{1}{T_0} = A' - \frac{R}{Q} \ln P, \quad (15)$$

где A' — постоянная; Q — тепловой эффект дегидратации; P — давление паров воды.

Это уравнение позволяет оценить порядок величины смещения температуры при изменении давления. Например, для каолинита при $P_{H_2O} = 1$ атм, $T_0 = 783^\circ K$ ($510^\circ C$), $Q = 150$ ккал/г = 39 ккал/моль. Нужно определить T_0 при $P_{H_2O} = 0,01$ атм:

$$\frac{1}{T_0} = \frac{1}{T'_0} - \frac{R}{Q} \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (16)$$

Подставив соответствующие цифры, найдем, что температура начала термического эффекта должна сместиться в сторону низких температур примерно на $150-200^\circ C$. Наоборот, при изменении давления от 1 до 100 атм температура должна сместиться в сторону высоких температур на эту же величину. Следует отметить, что уравнение (15) применимо только в том случае, если вода не оказывает катализирующего действия и не изменяет механизма дегидратации. Поэтому уравнение (15) не распространяется на область высоких значений P_{H_2O} , где по данным Вебера и Роя (Weber, Roy, 1965) наблюдается каталитическое действие воды. Уравнения, связывающие температуру пика с давлением, еще не найдены, но эмпирические кривые зависимости температуры пика от P_{H_2O} строились не раз (Лебедев, Котов, 1963). Их характер говорит, что в каком-то еще более грубом приближении для описания функции $T_m = f(P_{H_2O})$ можно применить уравнение (15), правда, с коэффициентом, не строго равным R/Q .

Выше были рассмотрены некоторые факторы, которые определяются условиями проведения термоаналитического эксперимента. Переходим к рассмотрению факторов, которые связаны с происхождением исследуемого вещества. Из них отметим в первую очередь дисперсность материала.

Влияние дисперсности материала на термическую кривую. Глинистые минералы относятся к числу тонкодисперсных образований. Прежде чем перейти к изложению, следует уточнить смысл термина «тонкодисперсный». Будем относить к числу тонкодисперсных все частицы, размер которых не превышает 5—10 мк и не менее 0,1 мк. Все более мелкие частицы отнесем к числу коллоидно-дисперсных (название условное), а все более крупные — к числу грубодисперсных. Таким образом, полидисперсное вещество можно назвать тонкодисперсным, если по гранулометрическому составу доминирующими являются тонкодисперсные фракции. Например, многие каолинитовые глины можно назвать тонкодисперсными, ибо фракция менее 10 мк в этих глинах составляет 80—90% всей массы глины (Горбунов, 1963).

Как известно, между грубодисперсными и тонкодисперсными фракциями мономинерального вещества имеется существенное различие. Если грубодисперсная мономинеральная фракция (сухое вещество) представляет собой однофазную систему, то тонкодисперсная фракция по сути дела является уже двухфазной системой (твёрдое вещество плюс воздух). С увеличением степени дисперсности вещества доля последней фазы увеличивается, что, естественно, сказывается на различных свойствах вещества, в том числе и на теплофизических. Таким образом, уже априори можно допустить, что термограммы грубодисперсных фракций будут отличаться от термограмм тонкодисперсных фракций, хотя качественно внешний облик тех и других (т. е. число термических эффектов и их чередование) вряд ли сильно изменится.

Аналогично коллоидно-дисперсные фракции можно представить уже как трехфазные системы: твёрдое вещество, воздух плюс вещество поверхностного слоя. Как известно, свойства вещества в поверхностном слое могут значительно отличаться от свойств веществ в целом. Поэтому увеличение степени дисперсности материала в пределах коллоидно-дисперсных фракций и связанный с ним рост общей поверхности могут вызвать заметные изменения и в самом облике термограммы, поскольку доля вещества поверхностного слоя будет увеличиваться.

Вначале рассмотрим влияние дисперсности на термограммы мономинеральных тонкодисперсных фракций. Можно показать, что положение термического эффекта зависит от дисперсности материала. Для этого следует задаться таким кинетическим уравнением, которое связывало бы скорость реакции с размером частиц r . Воспользуемся уравнением, предложенным Будниковым и Гинстлингом (1961):

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{A_0}{r^2} e^{-E/RT} (1 - \alpha)^n. \quad (17)$$

Из уравнения видно, что с увеличением степени дисперсности материала (уменьшение r) скорость реакции должна возрастать, как это обычно и наблюдается на опыте.

Исходя из (17), можно сказать, что между T_m и r должна существовать определенная зависимость типа

$$\frac{1}{T_m} = B' - \frac{2R}{E} \ln r, \quad (18)$$

где B' — постоянная, характерная для данного вещества.

Итак, теория показывает, что увеличение степени дисперсности материала должно смещать температуру пика в сторону низких температур. Величина такого смещения зависит от энергии активации превращения, соответствующего данному эффекту. Экспериментально смещение температуры пика при изменении степени дисперсности образца для разных минералов наблюдали некоторые исследователи (Carthew, 1955; Martinez, 1961).

Уравнение (18) интересно тем, что может объяснить ряд экспериментальных фактов. Так как величина смещения термического эффекта обратно пропорциональна энергии активации E , то становится понятным факт слабого влияния дисперсности материала на положение экзотермических эффектов на термограммах глинистых минералов. Как уже указывалось, величина E для них имеет очень большие значения порядка сотен ккал/моль. Небольшая величина энергии активации реакции дегидратации глинистых минералов указывает на более сильную связь между степенью дисперсности вещества и температурой пика. В настояще, время появились работы (Волостных, 1965; Keller a. oth., 1966)-авторы которых заявили о находке образцов каолинита, термограмма которых по существу совпадала с термограммой диккита, т. е. T_m вместо обычных 560° оказалась равной примерно 700° . Необычные термограммы каолинита были отнесены авторами за счет крупных размеров каолинитовых частиц. К сожалению, авторы не указывают среднего радиуса частичек каолинита.

Допустим, что средний радиус частиц «необыкновенного» каолинита примерно в 10 раз больше среднего радиуса частиц обычного каолинита, температура пика которого равна 560° . Тогда

$$\frac{1}{T_m''} = \frac{1}{T_m'} - \frac{2R}{E} \ln \frac{r_2}{r_1}, \quad (19)$$

где $T_m'' = 833^\circ$ К (560° С); $E \approx 40$ ккал/моль; $r_2/r_1 = 10$. Подставив все соответствующие цифры, найдем $T_m = 1000^\circ$ К (727° С), т. е. теоретически вполне допустимо, что у крупнокристаллического каолинита температура пика могла бы сместиться в сторону высоких температур на 100° С и более. Однако в приведенных выше работах авторы не совсем убедительно доказали, что они имели дело именно с каолинитом. Поэтому факт обнаружения в природе столь крупнокристаллического каолинита еще остается под сомнением.

Бейлис (Bayliss a. oth., 1964) вообще берет под сомнение зависимость температуры пика от дисперсности вещества. Он утверждает, что T_m не зависит от r , а наблюдаемое смещение T_m при изменении r можно объяснить изменением степени кристалличности минерала. Однако эксперименты, проделанные в подтверждение высказанного мнения, отнюдь не убедительны, так как нарушено основное требование: постоянство экспериментальных условий во всех опытах. Из природного кальцита Бейлисом было выделено несколько гранулометрических фракций. Однаковые навески вещества из различных фракций доводились до постоянного объема путем добавления к ним Al_2O_3 . Таким образом, автор по сути дела использовал механические смеси Al_2O_3 и CaCO_3 , переменного состава, поскольку кальцит из различных фракций имел различную объемную плотность.

Заметное влияние, как показывает практика ДТА, оказывает степень дисперсности материала на амплитуду (высоту) термического эффекта. Если вновь принять за основу уравнение (14), то можно найти, что в первом приближении связь между амплитудой термического эффекта ($\Delta t)_m$ и r будет выражаться уравнением

$$\ln(\Delta t)_m = A_1 - B_1 \ln r, \quad (20)$$

где A_1, B_1 — постоянные коэффициенты, характерные для данного вещества.

Рассмотрим теперь еще один вопрос, весьма важный практически: как влияет дисперсность материала на площадь термического эффекта? Теория ДТА дает следующую формулу для площади термического эффекта (Пилоян, 1964):

$$\Delta S = K \frac{QM}{\lambda} \cdot \frac{R^2}{V}, \quad (21)$$

где Q — тепловой эффект превращения; M — масса мономинерального образца, V — объем образца; R — характеристическая длина (для образцов сферической и цилиндрической формы — радиус); K — некоторый постоянный коэффициент, который определяется формой образца и условиями теплообмена на поверхности его; λ — коэффициент теплопроводности вещества.

Для тонкодисперсных порошкообразных веществ λ является некоторым кажущимся эффективным коэффициентом теплопроводности, который зависит как от теплопроводности вещества, так и от теплопроводности воздуха (Чудновский, 1962). Следовательно, из всех величин, входящих в формулу (21), только λ совершенно определенно зависит от степени дисперсности вещества. С увеличением последней доля газовой фазы увеличивается, а это ведет к снижению λ , поскольку теплопроводность воздуха ниже теплопроводности минералов. Снижение λ должно обусловливать увеличение площади термического эффекта. Однако эксперименталь-

но определить изменение ΔS очень трудно. Для того чтобы получить сравнимые результаты, необходимо, чтобы величины в формуле (21) были постоянны. Но при увеличении дисперсности объем данной массы вещества увеличивается, что вызывает необходимость более плотной трамбовки вещества в тигле, а более плотная упаковка порошкообразного материала, как известно из теплофизики, увеличивает коэффициент теплопроводности последнего. Получается замкнутый круг. Именно такой компенсацией можно объяснить слабое влияние степени дисперсности тонкодисперсного материала на величину ΔS . Это наблюдали некоторые исследователи (Carthew, 1955; Конта, 1961).

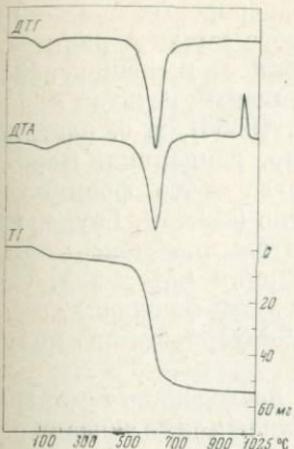
Когда мы переходим к коллоидно-дисперсным фракциям, то сталкиваемся с целым рядом новых явлений, связанных с высокой дисперсностью вещества. Коллоидно-дисперсные мономинеральные фракции можно рассматривать как трехфазные системы: твердое вещество, воздух и вещество поверхностного слоя. Уже отмечалось, что вещество в поверхностном слое обладает свойствами, заметно отличными от свойств вещества в целом. В частности, например, известно, что вещество в поверхностном слое часто обладает отличными от объемных теплофизическими свойствами, легче подвергается превращению при более низкой температуре. Поэтому переход в область коллоидно-дисперсных фракций должен существенно сказываться на термограмме. Экспериментальное изучение коллоидно-дисперсных фракций затруднено прежде всего тем, что их выделение представляет собой трудоемкую и сложную задачу. Большинство исследователей подвергает исследуемое вещество продолжительному механическому растиранию и, не выделяя из растертого материала отдельных фракций, экспериментирует с ним в целом. Конечно, тонко измельченное вещество представляет собой полидисперсную систему, но в зависимости от продолжительности растирания в ней будет доминировать определенная группа гранулометрических фракций. Поэтому после продолжительного интенсивного растирания можно допустить, что вещество будет относиться к числу коллоидно-дисперсных образований. Однако интенсивное механическое растирание сопровождается некоторыми нежелательными эффектами, которые затрудняют во многих случаях выявление роли дисперсности материала. Процесс механического растирания вещества может обусловить заметные нарушения в его кристаллической структуре, так как во время растирания развиваются значительные, правда кратковременные, разрушающие силы сдвига и сжатия. Их величину можно оценить из такого примера: при длительном растирании в ступке при комнатной температуре кальцит превращается в арагонит (Burns, Bredic, 1956). Такой переход кальцита в арагонит при комнатных температурах термодинамически возможен при давлениях не менее 4000 атм. Подобные переходы можно наблюдать и в некоторых других веществах (Dashille, Roy, 1960).

Особенно сильное влияние оказывает процесс растирания на слоистые силикаты, структура которых достаточно легко нарушается. В работах целого ряда исследователей (Mackenzie, Miln, 1953; Цветков, 1958; Горбунов, Шарина, 1958; Martinez, 1961; Иванова, Корнилов, 1963) приводится множество примеров такого влияния. Термограммы отдельных веществ иногда очень сильно изменяют свой вид; например, термограммы растертых каолинита и галлуазита становятся похожими на термограмму аллофана; характерный для них эндотермический эффект (500 — 600°) полностью исчезает (фиг. 11—13). Отсюда иногда делается вывод, что при растирании каолинит подвергается дегидратации и полной аморфизации (Иванова, Корнилов, 1963). Однако исчезновение термического эффекта еще не говорит, что исчезла и данная реакция в веществе. О реакции дегидроксилизации в растертом веществе свидетельствует кривая потери веса. Но у кривой ТГА растертого каолинита есть одна интересная особенность: она весьма пологой формы и показывает потерю воды в очень широком температурном интервале.

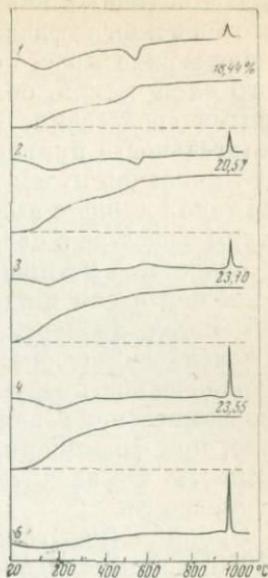
Отсюда вытекает естественный вывод, что реакция дегидратации, происходящая в нерастертых образцах в узком интервале температур 500 — 700° , после растирания вещества протекает уже в широком температурном диапазоне (примерно от комнатных температур до 500 — 700°).

Как известно, подобное изменение температурного интервала реакции может быть объяснено применительно к нашим условиям двумя причинами: частичным нарушением кристаллической структуры вещества — реакция начинается при более низких температурах; изменением степени дисперсности материала, что также должно смещать реакцию в сторону низких температур. Таким образом, растертым каолинитом представляет собой полидисперсную систему, состоящую из частиц различной степени кристалличности, в которой доминирующую роль играют коллоидно-дисперсные фракции. Факт, что реакция дегидратации фиксируется и при температурах 500 — 700° , говорит о том, что в растертом каолините определенный процент составляют и более крупные тонкодисперсные фракции. Последнее было доказано Спейлом (Speil, 1944), который из растертого каолинита выделил тонкодисперсные фракции и показал, что их термограммы ничем не отличаются от эталонных термограмм. На кривых ДТА дегидратация тонкодисперсных фракций не фиксируется по той простой причине, что они составляют небольшую долю массы образца, так что величина скорости реакции лежит ниже чувствительности приборов.

Изменение глинистых минералов, и в частности каолинита, под действием «сухого» растирания неоднократно исследовалось (Gregg, 1955, Takahashi, 1959a). Было найдено, что каолинит таким путем можно измельчить до определенных размеров. Дальнейшее растирание оказывает обратное действие — частицы



Фиг. 11. Термограммы каолинита, растиравшегося различные промежутки времени

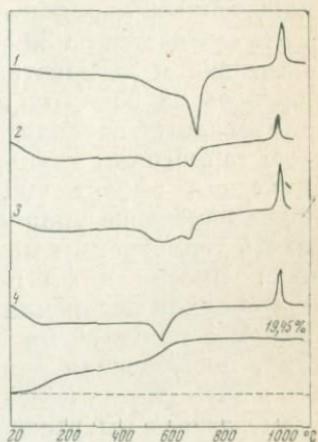


Фиг. 12. Термограммы галлуазита, растиравшегося различные промежутки времени (в час.)

1 — 3; 2 — 5; 3 — 7; 4 — 9; 5 — 11

Фиг. 13. Термограммы диккита, растиравшегося различные промежутки времени

1 — исходный; 2 — 15 мин.; 3 — 30 мин.; 4 — 1,5 час.



каолинита начинают вновь слипаться. При «сухом» растирании изменяются и многие физико-химические свойства минералов. Такое изменение можно просто объяснить ростом доли вещества поверхного слоя частиц, обладающего, как мы уже указывали, специфичными свойствами. Все сказанное позволяет сделать вывод о нежелательности приготовления тонкодисперсных фракций глинистых минералов путем продолжительного «сухого» растирания, так как такой процесс вызывает существенное изменение свойств и структуры вещества в целом. Более приемлемым методом является метод «влажного» истирания (Takahashi, 1955b), т. е. растирание минерала под слоем жидкости, например, глицерина. Вероятно, лучший метод диспергирования вещества — это фракционирование исходного материала. Было найдено (Murga, Loys, 1955), что упорядоченность структуры, а следовательно, и степень ее окристаллизованности, не зависит от дисперсности материала. Следовательно, при фракционировании переменным фактором является дисперсность, что значительно упрощает интерпретацию полученных термограмм.

По Бриндли (Рентгеновские методы исследования минералов глин, 1955), окристаллизованность материала прямо связана с упорядоченностью его структуры: чем более упорядочена структура, тем выше степень окристаллизованности вещества. К сожалению, мы мало знаем о связи между степенью упорядоченности структуры и термограммой, так как еще неизвестны количественные критерии, с помощью которых можно было бы оценить упорядоченность структуры. Известно только, что на термограммах неупорядоченных каолинитов температура пика эндотермического эффекта смещается на 30—40° в сторону низких температур. Энергия активации дегидратации таких каолинитов, болклеев или файерклеев, на 20—30% ниже энергии активации хорошо окристаллизованных каолинитов и галлуазитов. Характерной особенностью термограмм неупорядоченных каолинитов является эндотермический эффект 100—200°, о чём уже говорилось выше. Сильное изменение упорядоченности структуры может полностью исказить термограммы минералов (см. фиг. 11—13), но возникает вопрос: имеем ли мы право, например, каолинит, разрушенный при сухом истирании, все еще называть каолинитом.

Влияние примесей на термограммы. Имеется обширная литература, посвященная данному вопросу. Обзоры работ можно найти в двух книгах (Mackenzie, 1957; Smothers, Jao Chiang, 1958). В этом разделе мы рассмотрим только влияние примесей. Механические смеси, содержащие глинистые минералы, будут рассмотрены ниже.

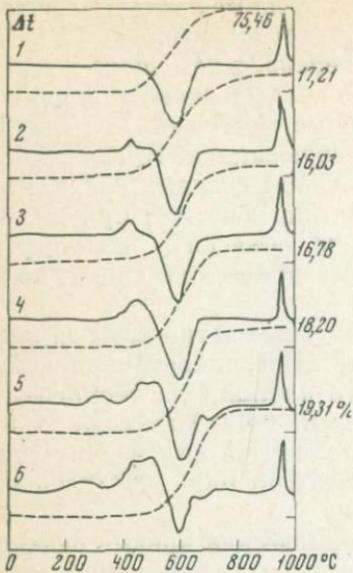
До начала нашего изложения вкратце остановимся на двух факторах, имеющих вообще большое значение, но в случае минералов группы каолинита и галлуазита обычно оказывающих незначительное влияние на термограммы. Это — изоморфные замеще-

ния в пределах силикатного каркаса и обменные катионы. Считается, что изоморфные замещения, в частности замещение Si на Al, обусловливают изменение свойств минерала, в том числе и смещение температуры дегидроксилизации в область низких температур (Johns, 1954). Однако такие изоморфные замещения в решетках каолинита или галлуазита почти не наблюдаются. Правда, имеется мнение (Holdriadge, 1959), что в неупорядоченных каолинитах-болклеях высокую емкость обменного поглощения, приближающуюся к монтмориллонитовой, можно объяснить изоморфным замещением Al на Fe^{3+} и Mg^{2+} в октаэдрических слоях, но эта гипотеза еще требует доказательства.

Незначительную роль играют и обменные катионы из-за невысокой емкости обменного поглощения. Неоднократно показывалось, что они не оказывают никакого влияния на термограммы каолинита и галлуазита (Schafer, Russell, 1942; Mackenzie, 1957). Только в случае неупорядоченных каолинитов они могут влиять в какой-то степени на эндотермический эффект 100—200° (Lehmann, Fahn, 1955), о чем уже говорилось выше.

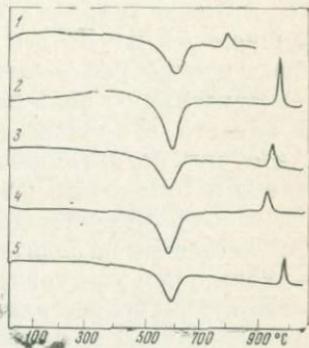
Более существенное влияние на термические кривые оказывают примеси. Будем под примесями понимать химические соединения, присутствующие в небольшом количестве (не более нескольких процентов) в основном глинистом минерале и в принципе допускающие возможность их механического отделения от основного материала. Влияние примесей может сказываться разными путями: они могут ускорять или замедлять процессы, протекающие в основном минерале, т. е. примеси-катализаторы; взаимодействовать с основным минералом, образуя новую фазу; вести себя независимо от основного материала в данном температурном интервале. Конечно, нельзя абсолютизировать эту схему. Одна и та же примесь может вести себя и независимо, и взаимодействовать с минералом в зависимости от выбранного температурного интервала. Чаще всего любая примесь ведет себя независимо при низких температурах. С ростом температуры увеличивается подвижность катионов, так что при температуре более 500—600° вряд ли уже можно говорить о полной независимости примеси от основного минерала.

Сами по себе и примеси могут быть разбиты на две группы: термоактивные и термоинертные. Первые претерпевают в заданном температурном интервале какие-нибудь превращения, вторые характеризуются их отсутствием. В термическом анализе обычно особого значения не имеет, является примесь термоактивной или нет, так как большая часть примесей из-за малого их содержания не может обусловить появление заметного дополнительного термического эффекта. Только примеси типа $CaCO_3$, претерпевающие превращения с большим тепловым эффектом, могут вызывать дополнительные термические эффекты на термограмме глинистых минералов.



Фиг. 14. Влияние пирита на термограмму каолинита

1 — исходный каолинит (κ); 2 — $\kappa + 1\%$ FeS_2 ; 3 — $\kappa + 3\%$ FeS_2 ; 4 — $\kappa + 5\%$ FeS_2 ; 5 — $\kappa + 10\%$ FeS_2 ; 6 — $\kappa + 20\%$ FeS_2



Фиг. 15. Влияние фторидов на термограмму каолинита

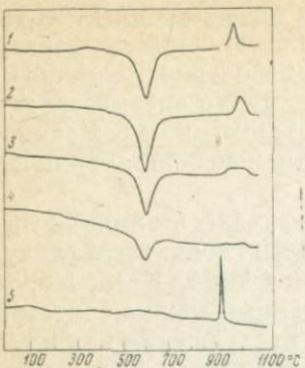
1 — 96% каолина + 4% LiF ; 2 — 96% каолина + 4% SrF_2 ; 3 — 96% каолина + 4% BaF_2 ; 4 — 96% каолина + 4% MgF_2 ; 5 — 96% каолина + 4% TiO_2

Сильное влияние на термограмму оказывают и те примеси, которые окисляются в процессе нагревания (органические продукты, сульфиды, закисные соединения). Так, появление небольшого экзотермического эффекта $940-960^\circ$ на термограмме каолинита до экзотермического эффекта 980° объясняется окислением окислов Fe, присутствующих в виде механической примеси в глине (Chantret, Jehl, 1964). В отдельных случаях горение некоторого количества примеси органического материала может сильно исказить исходную термограмму (Silverberg, 1955; Mackenzie, 1957). Поэтому всегда стараются избавиться от органической примеси, например, путем обработки вещества раствором перекиси водорода. Если нет возможности провести такую очистку, то термограммы следует записывать в инертной атмосфере (N_2 , Ar , иногда CO_2). В противном случае трудно ожидать хороших результатов. Особен но это обстоятельство следует учитывать при термическом анализе илов, почв и т. д. Много хлопот причиняют и примеси сульфидов: пирита, марказита и т. д. Окисление нескольких процентов пирита существенным образом сказывается на термограмме каолинита (фиг. 14). И в этом случае рекомендуется записывать термо-

грамммы в инертной атмосфере, так как диссоциация небольшого количества сульфида в инертной среде при высоких температурах не проявляется на термограммах из-за небольшой величины теплового эффекта. Весьма существенное влияние оказывают и примеси-катализаторы. Воздействуя на механизм превращения, они тем самым обусловливают и определенные изменения термических кривых.

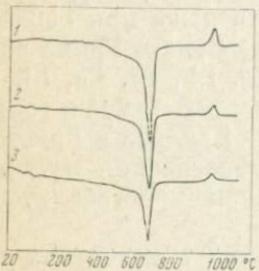
Известно немало работ, в которых изучалось влияние примесей на высокотемпературные превращения в каолините и галлуазите (Келер, Леонов, 1955; Takashi, 1958; Okuda, Kato, Ito, 1961; Wahl, 1962; Wahl, Grim, 1964). По их данным можно считать, что примеси примерно одинаково влияют на превращения как в галлуазите, так и в каолините; при этом указывается, что чем менее упорядочен каолинит, тем слабее проявляется действие примесей (Wahl, Grim). Можно считать установленным, что ионы F^- обуславливают небольшое смещение эндотермического эффекта 400—600° и очень сильное смещение экзотермического эффекта в сторону низких температур (к 200—250°). Так, примесь AlF_3 влечет за собой появление муллита при 600° (Bien, de Keyser, 1962), а примеси LiF (0,4%) облегчают появление муллита даже при 550° (Kato, Ito). В указанной систематической работе Вола и Грима исследовано влияние хлоридов катионов Fe , Mg , Pb , Bi , Ca , Li , K , Cs на образование муллита и кристобалита из каолинита и галлуазита. Все эти катионы облегчают появление муллита и кристобалита, только $LiCl$, снижая температуру образования муллита на 150°, одновременно препятствует образованию кристобалитоподобной фазы.

В некоторых случаях, помимо смещения термических эффектов, наблюдается заметное изменение их размеров. Нами получены результаты действия некоторых примесей на каолинит, согласующиеся с литературными данными (фиг. 15). Так, фториды щелочных металлов смещают экзотермический эффект в сторону низких температур, соединения типа TiO_2 или галогениды двухвалентных металлов оказывают слабое воздействие на термограмму. Весьма интересно ведет себя B_2O_3 . Экзоэффект на термограмме галлуазита в присутствии более 5% B_2O_3 фиксируется при более низких температурах. У каолинита он остается в одном и том же температурном интервале, но значительно уменьшается в размерах вплоть до полного исчезновения, а на дикките B_2O_3 оказывает незначительное влияние. Аналогичные данные о поведении B_2O_3 были получены ранее (Colgrave, Rigby, 1952). Любопытно отметить, что растирание каолинита с примесью B_2O_3 как бы исключает влияние примеси: на термограмме вновь появляется четкий экзотермический эффект (фиг. 16—18). Мы еще раз убеждаемся, что при структурных превращениях топотаксического типа растирание тормозит процесс превращения, а не ускоряет его, как иногда полагают. Есть примеси, которые сдвигают экзотермический эффект 980°



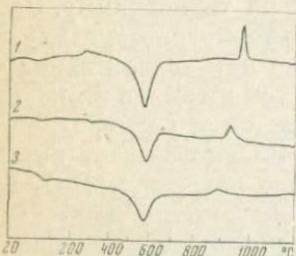
Фиг. 16. Влияние B_2O_3 на термограмму каолинита (каолинит + B_2O_3 , %)

1 — исходный; 2 — 1% B_2O_3 ; 3 — 2% B_2O_3 ; 4 — 3,5% B_2O_3 ; 5 — 3,5% B_2O_3 , тертый 30 мин.



Фиг. 17. Влияние B_2O_3 на термограмму диккита

1 — исходный; 2 — то же + 5% B_2O_3 ; 3 — то же + 10% B_2O_3



Фиг. 18. Влияние B_2O_3 на термограмму галлуазита

1 — исходный; 2 — то же + 5% B_2O_3 ; 3 — то же + 10% B_2O_3

в область высоких температур, например примесь $\gamma-Al_2O_3$ (Nakamura, Noguchi, 1957). Можно еще отметить, что, по данным Келера и Леонова (1955), MgO , CaO , CaF_2 не оказывают никакого влияния на первый экзотермический эффект каолинита, но в то же время смещают второй экзоэффект с 1160 до 1050° С.

Природные и искусственные механические смеси, содержащие каолинит и галлуазиты. Как известно, глины обычно представляют собой полиминеральные образования. Естественно, что вопрос о механических смесях имеет особое значение в термографии глин. Влияние компонентов механической смеси, так же как и примесей, может проявляться различными путями. Они могут при нагревании взаимодействовать с глинистым минералом, могут быть термически независимы или могут катализировать процессы, протекающие в глинистом минерале. Последняя причина достаточно подробно была рассмотрена в предыдущем разделе. Если минералы механической смеси ведут себя независимо друг от друга, то непосредственное влияние на термограмму оказывают только термоактивные компоненты. Термоинертные компоненты действуют косвенным образом, изменения некоторые количественные характеристики термограммы, а в ряде случаев действуют и как катализаторы.

Приведем примеры некоторых искусственных механических смесей, составленных из термоактивных компонентов (фиг. 19—24). Данные термограммы можно разделить на две группы. В первой все термические эффекты компонентов смеси проявляются отчетливо, во второй наблюдается наложение термических эффектов. Идентификация минералов по

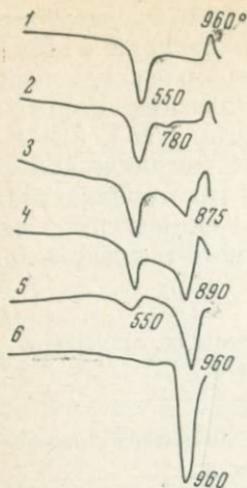
термограммам второго типа затруднена. Однако существует ряд методов, о которых речь пойдет ниже, позволяющих и в этом случае проводить расшифровку. В литературе накоплен огромный материал по природным и искусственным механическим смесям с каолинитами, не воздействующими друг с другом (табл. 2).

Взаимодействие между компонентами механической смеси, как правило, наблюдается или при высоких температурах, или в коллоидно-дисперсных образованиях. Как известно, легкость осуществления термодинамически допустимого твердофазового вза-

Таблица 2

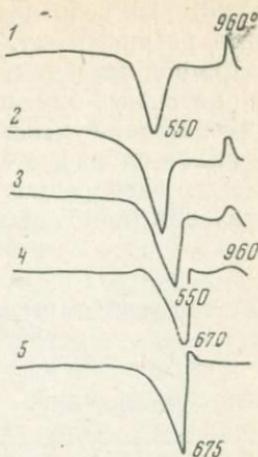
Список изученных искусственных смесей, содержащих минералы группы каолинита и галлуазита

Искусственная смесь	Литературный источник
Каолинит + аноксит	Norton, 1939
Каолинит + диккит	Kerr a. oth., 1949
Каолинит + гидраты Al_2O_3	Grimshaw, Heaton, Roberts, 1945
Каолинит + гетит	Kerr a. oth., 1949
Каолинит + диаспор	Speil, 1944
Каолинит + доломит	Иванова, Татарский, 1950; Мишина, 1953
Каолинит + монтмориллонит	Grim, 1947; Kerr a. oth., 1949; Мишина, 1953
Каолинит + мусковит	Горбунов и др., 1952
Каолинит + иллит	Grim, 1956; McLaughlin, 1960
Каолинит + алунит	Kerr a. oth., 1949
Каолинит + кварц	Kerr a. oth., 1949; Speil, 1944; Мишина, 1953
Каолинит + серицит	Kerr a. oth., 1949
Каолинит + кальцит	Мишина, 1953
Каолинит + магнезит	To же
Каолинит + монтмориллонит+кварц	»
Каолинит + монтмориллонит—магнезит	»
Каолинит — монтмориллонит—кальцит	»
Каолинит — монтмориллонит—доломит	»
Каолинит—кальцит—доломит	»
Каолинит—магнезит—доломит	»
Каолинит—кальцит—магнезит	»
Галлуазит—каолинит	Цветков и др., 1966
Каолинит— Al_2O_3	McLaughlin, 1961



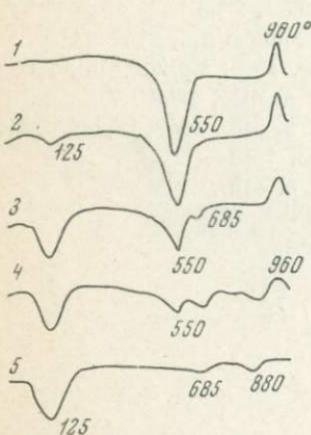
Фиг. 19. Термограммы искусственной смеси каолинит + кальцит

1 — 100% каолинита (κ); 2 — 97% κ + 3% CaCO_3 ; 3 — 80% κ + 20% CaCO_3 ; 4 — 60% κ + 40% CaCO_3 ; 5 — 20% κ + 80% CaCO_3 ; 6 — 100% CaCO_3



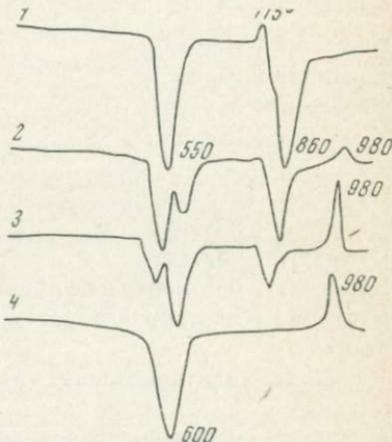
Фиг. 20. Термограммы искусственных смесей каолинит (κ) + магнезит (MgCO_3)

1 — 100% κ ; 2 — 80% κ + 20% MgCO_3 ; 3 — 40% κ + 60% MgCO_3 ; 4 — 20% κ + 80% MgCO_3 ; 5 — 100% MgCO_3



Фиг. 21. Термограммы смесей каолинит (κ) + монтмориллонит (m)

1 — 100% κ ; 2 — 80% κ + 20% m ; 3 — 40% κ + 60% m ; 4 — 20% κ + 80% m ; 5 — 100% m



Фиг. 22. Термограммы смесей каолинит (κ) + алюнит (a)

1 — 100% a ; 2 — 60% a + 40% κ ; 3 — 25% a + 75% κ ; 4 — 100% κ

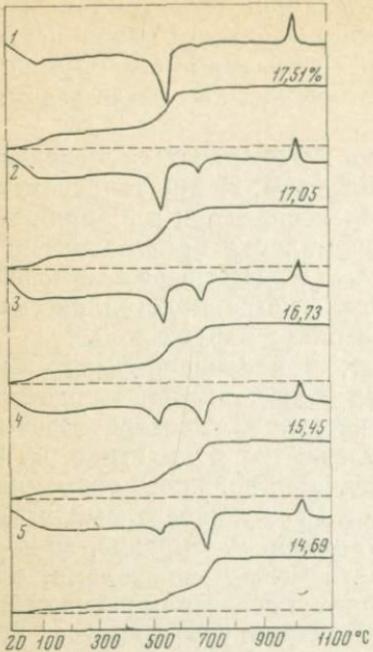
имодействия между веществами определяется главным образом двумя факторами: величиной поверхности контакта между частичками и состоянием кристаллической структуры реагирующих веществ. Чем более деформирована структура, тем легче взаимодействуют вещества друг с другом.

По Тамману, твердофазная реакция может начаться в следующих случаях: 1) при появлении жидкой фазы; 2) при температуре полиморфного превращения одного из компонентов; и 3) при температуре спекания, т. е. в начале разрыхления кристаллической решетки (Эйттель, 1962). Иными словами, твердофазовое взаимодействие начинается при тех температурах, когда кристаллическая решетка веществ оказывается так или иначе нарушенной.

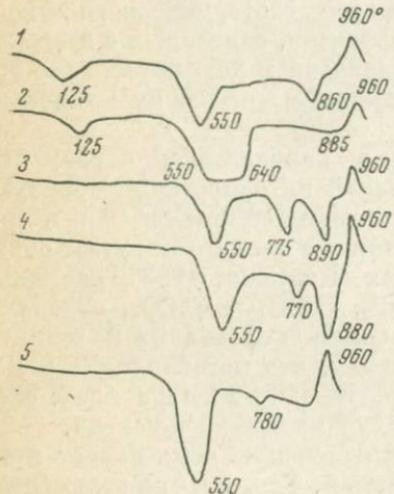
В тонкодисперсных, а еще лучше, в коллоидно-дисперсных смесях выполняются все условия для осуществления твердофазного взаимодействия. Поэтому не удивительно, что твердофазовые взаимодействия достаточно часто встречаются в практике ДТА, хотя им до настоящего времени не уделяется должного внимания. Особенно ярко эффект взаимодействия между минералами механической смеси проявляется при растирании. Растирание, во-первых, увеличивает поверхность контакта между минералами, что благоприятствует началу термодинамически вероятной реакции, и, во-вторых, нарушает кристаллическую структуру вещества, что увеличивает термодинамическую вероятность осуществления данной реакции. Приводим два примера о влиянии растирания на механические смеси минералов (фиг. 25). Тщательное смешивание в сухом состоянии каолинита с CaCO_3 или доломитом дает механические смеси, термограммы которых являются в сущности наложением термограмм каолинита на термограмму кальцита или доломита (кривые *a* и *b*). Те же смеси, но дополнительно растертые в агатовой ступке (0,2 г, 4 часа), дают совершенно иную термограмму (кривые *a'* и *b'*). Появление большого экзотермического эффекта, исчезновение эндотермических эффектов, связанных с дегидратацией каолинита и разложением кальцита и доломита,— все это свидетельствует об энергичном взаимодействии между компонентами в процессе нагревания.

При взаимодействии каолинита с карбонатами образуются силикаты кальция и магния, но точной интерпретации образующихся фаз еще не дано. Так, существует мнение (Стефанов и др., 1964), что при взаимодействии каолинита с кальцитом может образоваться геленит, по мнению других (Ruotsala, 1963), каолинит и галлуазит, взаимодействуя с CaF_2 , CaSO_4 и CaCO_3 , образуют аортит. Сравнивая скорости образования аортита из каолинита и галлуазита, автор приходит к выводу, что метакаолинит и метагаллуазит по существу представляют одну и ту же фазу: скорость образования аортита в обоих случаях почти одинакова.

При твердофазном взаимодействии большую роль играет природа взаимодействующих фаз и примесей. Так, CaO не взаимодей-



Фиг. 23. Термограммы смесей диккита (δ) + галлуазита (ε)
 1 — 95% ε + 5% δ ; 2 — 80% ε + 20%
 δ ; 3 — 60% ε + 40% δ ; 4 — 40% ε +
 + 60% δ ; 5 — 20% ε + 80% δ .



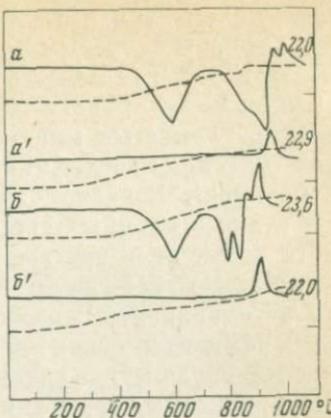
ствует с каолинитом, и даже в присутствии большого избытка CaO (3—4-кратного) единственная образующаяся фаза — муллит (Renner, Schwiete, 1965). Взаимодействие между глинистыми минералами и карбонатами облегчается в присутствии легкоплавких солей (Karsch, Schwiete, 1961; Martin, 1958). Известны многочисленные примеры взаимодействия минералов с разными веществами: при взаимодействии каолинита с $\text{Mg}(\text{OH})_2$ или MgCO_3 образуется форстерит Mg_2SiO_4 (Babčán, 1965). При взаимодействии каолинита с AlF_3 — топаз, а затем муллит (Bien, de Keyser, 1963) с MgCl_2 — шинель (Куклев, Ялымова, 1953), с NaCl в атмосфере чистого кислорода — нефелин (Dodson, 1957). Приведенные примеры показывают, что активно взаимодействуют в основном такие соединения, кристаллическая решетка которых в процессе нагревания частично или полностью разрушается в результате реакции диссоциации, плавления и т. д. Взаимодействие может наблюдаться и между алюмосиликатами. Так, в смеси каолинита, кварца и слюды (Brindley, Udagawa, 1960) наблюдается смещение температуры муллitoобразования в низкотемпературную область с ростом содержания слюды в смеси.

Фиг. 24. Термограммы тройных смесей с каолинитом

1 — 45% κ + 45% m + 10% кальцита; 2 — 35% κ + 35% m + 30% магнезита; 3 — 60% κ + 20% m + 20% доломита; 4 — 70% κ + + 10% кальцита + 20% доломита; 5 — 92% κ + + 5% кальцита + 3% магнезита

Фиг. 25. Влияние растирания на смеси каолинита с карбонатами

с кальцитом:
а — до растирания,
а' — после растирания;
с доломитом:
б — до растирания,
б' — после растирания



В заключение остановимся на одном примере механических смесей, составленных из тонко- и крупнодисперсных фракций одного и того же минерала (рис. 26). Возможно, что такие смеси встречаются в природе не так редко, как может показаться. Много примеров таких смесей дают и диккиты. Термограмма хорошо упорядоченного диккита показана на фиг. 7. Однако часто встречаются термограммы другого типа (фиг. 27, 2). Прогиб на низкотемпературной ветви эндотермического эффекта объясняется либо примесью каолинитов (Bayliss a. oth., 1965), либо удалением OH с поверхности и ребер кристалла диккита (Stoh, 1964). Обе гипотезы вполне реальны. Но имеется и другая возможность объяснения прогиба кривой. Как известно, при растирании диккита его эндотермический эффект смещается в сторону низких температур (см. фиг. 13). Смеси тонкорастертого диккита с нетертым дают термограммы с целой гаммой переходов от низкотемпературной к высокотемпературной ветви термического эффекта (см. фиг. 26).

Глава III

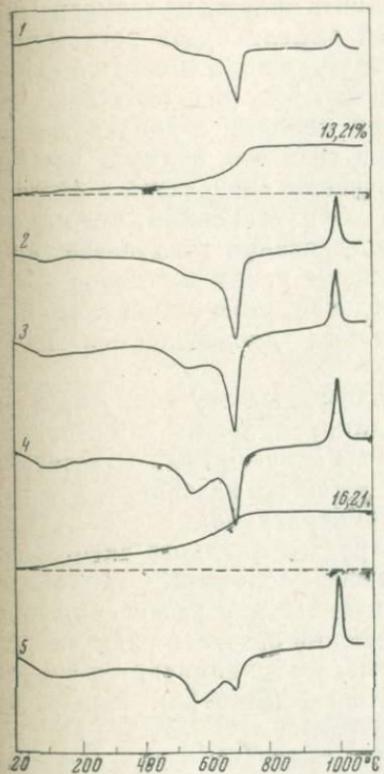
ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАК МЕТОД ИДЕНТИФИКАЦИИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

До настоящего времени термический анализ в основном использовался для идентификации отдельных минералов. Конечно, термический анализ является по существу косвенным методом идентификации и во многих случаях может только служить хорошим дополнением к методам непосредственного структурного анализа — рентгенографическому и электронографическому. Однако в ряде случаев, особенно при исследовании таких тонкодисперсных образований, как глины, или и т. д., с помощью термического

анализа можно получить больше информации о фазовом составе образования, чем любым другим методом. Если учесть простоту самого эксперимента и быстроту термоаналитических определений, то причина популярности термического анализа как метода идентификации глинистых минералов становится ясной. Обычный метод качественной идентификации минерала в основных чертах достаточно прост. В распоряжении экспериментатора должен находиться атлас эталонных термограмм. Записав термограмму неизвестного вещества в тех же условиях, что и эталонные, экспериментатор путем сравнения неизвестной термограммы с кривыми атласа устанавливает неизвестное соединение. Однако на практике идентификация осложняется тем, что термограммы одного и того же минерала могут видоизменяться в широких пределах.

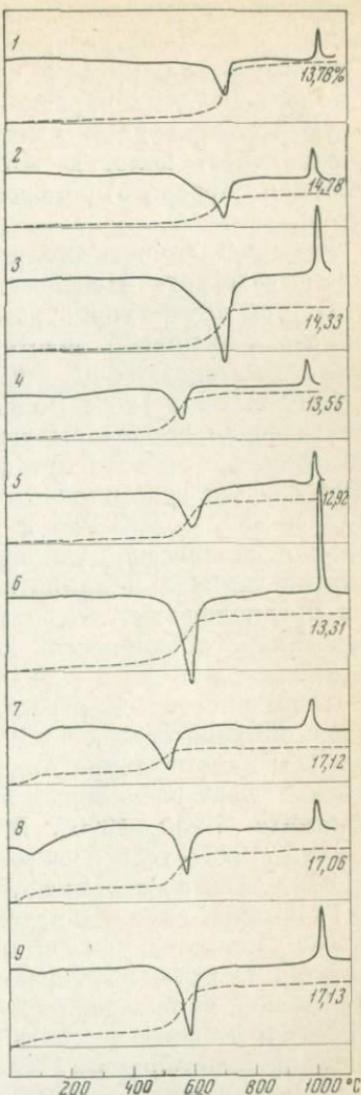
Нами записаны термограммы каолинита, диккита и галлуазита из разных месторождений (см. фиг. 27). Вариации в термограммах, соответствующих одному и тому же минералу, вызваны как изменением экспериментальных условий, так и различием в происхождении этих минералов. Все эти факторы уже были нами рассмотрены. Легко видеть, что термограммы каждого минерала имеют свои особенности. На термограммах каолинита в интервале 20—1000° мы видим два основных эффекта: эндотермический в интервале 450—760° и экзотермический 950—1000°. Эндотермический эффект характеризуется симметричностью. Симметрию термического эффекта лучше всего описывать индексом формы термического эффекта I (см. фиг. 8; Kissinger, 1957). Для каолинитов индекс I изменяется в пределах от 0,65 до 0,85. Температура пика эндотермического эффекта колеблется в интервале 550—600°, а экзотермического — в интервале 980—1000°. В высокотемпературной области (свыше 1000°) на термограммах каолинита, как известно, записываются то два, то один эффект. Это зависит либо от примесей, либо от упорядоченности структуры. Замечено, что на термограммах каолинитов с неупорядоченной структурой часто регистрируется третий (по счету) экзотермический эффект (Wahl, Grím, 1964). Такая неустойчивость не позволяет применять высокотемпературные экзоэффекты как диагностические критерии. То же самое можно сказать о низкотемпературных эффектах каолинита. Небольшой эндотермический эффект 100—200° указывает или на неупорядоченность структуры каолинита, или на присутствие в нем примесей. Эндотермический эффект (при нагревании) 2—5°, связанный с плавлением адсорбционной воды, не является специфичным, он присущ и другим минералам, например диккиту и накриту. Таким образом, о присутствии каолинита наиболее надежно свидетельствуют термические эффекты 450—600° и 950—1000°.

Все сказанное относится к тонкодисперсным фракциям каолинита. Как уже говорилось, каолинит коллоидно-дисперсных фракций имеет весьма неопределенные термограммы (см. рис. 11), которые легко спутать с термограммами аллофанов или гидрослюд.



Фиг. 26. Искусственные смеси диккита (I) с тонко растертым диккитом (II)

1 — исходный; 2 — I + 12% II; 3 — I + 24% II; 4 — I + 50% II; 5 — I + 80% II



Фиг. 27. Термограммы диккита, каолинита, галлуазита из различных месторождений

1 — диккит, Донбасс; 2 — диккит, м-ние неизвестно; 3 — диккит, Белая Гора, Амурская обл.; 4 — каолинит, Часовянское м-ние; 5 — каолинит, Прославновское м-ние; 6 — каолинит, Цетлицкое м-ние; 7 — галлуазит, Польша; 8 — галлуазит, Центральный Казахстан; 9 — галлуазит, м-ние неизвестно

Применять термический анализ для диагностики в этой области следует с большой осторожностью. В некоторых случаях можно воспользоваться кривой потери веса (Цветков, Пилоян, 1966). У полидисперсных образцов каолинита потеря происходит в широком температурном интервале — от комнатной до 700—800°; кривая имеет пологую форму, а у аллофанов или гидрослюд основная потеря происходит в более узких температурных интервалах.

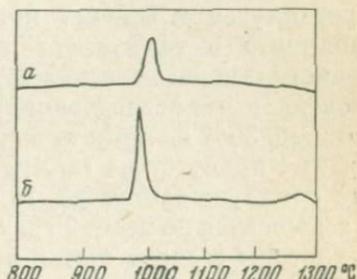
Неопределенность в толковании термограмм может возникнуть и в том случае, когда частицы каолинита имеют размеры частиц диккита. В этом случае термограммы каолинита похожи на термограммы диккита и основной эндотермический эффект будет регистрироваться в интервале 450—800°, а температура пика сместится к 700° (Keller, a. oth., 1966; Волостных, 1965). Мы уже отмечали, что кинетические параметры дегидратации каолинита допускают такое смещение эффекта при увеличении среднего радиуса частиц. Здесь следует вспомнить, что при изучении равновесий в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ Рой и Осборн (1954) установили, что максимальная равновесная температура дегидратации галлуазита, каолинита, диккита и накрита одинакова и равна примерно 400°. Они предположили, что разное поведение этих минералов при нагревании объясняется исключительно дисперсностью материала.

Наши кинетические расчеты подтверждают эту точку зрения. Основной эндотермический эффект диккита лежит в интервале 500—800°, температура пика попадает в область 700°. Экзотермический эффект расположен примерно в том же интервале, что и у каолинита, — 950—1000°. В высокотемпературной части кривой диккита (1000—1350°) часто не фиксируется никакого экзотермического эффекта в отличие от термограммы каолинита. Однако этот факт не может служить надежным критерием для разделения диккита от каолинита, так как при уменьшении среднего радиуса частиц диккита путем растирания на термограмме появляется второй экзоэффект, напоминающий каолинитовый (фиг. 28). При дальнейшем растирании диккита его термограмма начинает все больше напоминать термограмму каолинита (см. фиг. 26). Однако тонкодисперсный диккит встречается в природе так же редко, как и крупнокристаллический каолинит. Поэтому термоаналитическая диагностика диккита в целом достаточно надежна, не считая редчайших случаев, когда могут встретиться крупнокристаллический каолинит или тонкодисперсный диккит.

Термограммы галлуазита и гидрогаллуазита (см. фиг. 3) на первый взгляд как будто бы совпадают с термограммами каолинита. Эндотермический эффект лежит в интервале 400—650—700°, температура пика 540—580°, экзотермический эффект в интервале 900—1050° с температурой пика около 980°. Первое существенное отличие заключается в резкой асимметричности эндотермического

эффекта 400—700° у галлуазита. Индекс формы этого эффекта (0,25—0,35) в среднем в два раза меньше индекса формы соответствующего эффекта каолинита. Второе существенное отличие — галлуазит и гидрогаллуазит легко адсорбируют большое количество воды (до 15% от веса минерала). Эндотермический эффект 50—200° у галлуазитов, насыщенных водой, гораздо больше и четче, чем у неупорядоченных каолинитов (см. фиг. 3). У гидрогаллуазита есть еще одна особенность: на термограмме, относящейся к низкотемпературной области (от 0° и ниже), фиксируются

Фиг. 28. Влияние растирания на высокотемпературную часть термограммы диккита
а — до растирания;
б — после растирания



три термических эффекта вместо одного (2—4°), как у каолинита, галлуазита, диккита и накрита (Kato, 1959).

Если при анализе мономинеральных образцов репшающее слово остается за структурными методами анализа, то при анализе смесей во многих случаях термический анализ дает более надежную информацию о составе смеси. Особенно это относится к смесям, где одновременно присутствуют и каолинит и галлуазит. Сложность задачи заключается в близком сходстве минералов как по химическим составам, так и по многим физико-химическим свойствам. Понятно, что с успехом можно применять только те методы анализа, которые способны уловить разницу в отдельных свойствах каолинита, гидрогаллуазита и галлуазита.

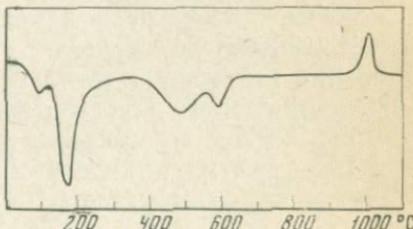
Обзор методов, которыми можно воспользоваться для диагностики галлуазитовых минералов, дан в обстоятельной и интересной статье Сэнда и Ормсби (Sand, Ormsby, 1954). Авторы убедительно показали ограниченность и даже непригодность большинства известных методов фазового анализа для количественного, а иногда и даже качественного определения гидрогаллуазита и галлуазита. Чаще всего для диагностики названных минералов используются электронномикроскопический и рентгенографический методы. Как известно, электронномикроскопическим методом можно отличить только каолинит от галлуазитовых минералов, поскольку считается, что частицы галлуазита и гидрогаллуазита имеют одну и ту же форму. Этим методом трудно уловить небольшие примеси каолинита к галлуазитовым минералам. По ут-

верждению Бриндли и др. (Brindley a. oth., 1963), в некоторых случаях можно не заметить до 20% каолинита. Сэнд и Ормсби установили, что при количественном определении галлуазитовых минералов на электронных микрофотографиях относительная ошибка определения равна примерно 15—20%. Несколько большие возможности открываются при использовании рентгенографического метода. С его помощью по базальным рефлексам (001) можно легко отличить каолинит и галлуазит от гидрогаллуазита, а если же подготовку образца к анализу вести по методу Миллера и Келлера (Miller, Keller, 1963), то можно отличить каолинит от галлуазита и гидрогаллуазита. Однако когда приходится анализировать смеси каолинита и галлуазита рентгенографическим методом, то положение становится весьма затруднительным. Специальными экспериментальными исследованиями Бриндли и др. (1963) установили, что уже 30% каолинита в смеси полностью маскируют на рентгенограмме присутствие галлуазита. Другими словами, этим методом не обнаруживается до 70% галлуазита при условии, что в смеси содержится не менее 20% каолинита. Не удивительно, что указанные авторы в своей статье призывают к большой осторожности при интерпретации данных, полученных рентгенографическим методом. Сэнд и Ормсби (1954) вообще пришли к выводу о непригодности рентгенографического метода для анализа смесей каолинит-галлуазитовых минералов. Было найдено (Цветков, Вальяшина, Пилоян, 1966), что термический анализ дает такую совокупность термоаналитических критериев, которые позволяют отличить друг от друга все три минерала: каолинит, гидрогаллуазит и галлуазит, чего в общем нельзя сказать об остальных методах фазового анализа (химическом, оптическом, рентгенографическом, электронномикроскопическом).

Еще Мак Эван (Mac Ewan, 1948) отметил, что ряд органических жидкостей (этиленгликоль, глицерин и др.) образуют комплексы с гидрогаллуазитом. Образование последних заметно сказывается на термограмме гидрогаллуазита, при этом термический эффект 500—600° на термограмме смещается в сторону низких температур 60—90°. На термограммах галлуазита и каолинита такие изменения не наблюдаются, поскольку эти минералы не образуют комплексов. Этот факт лежит в основу метода количественного определения гидрогаллуазита в смесях с галлуазитом и каолинитом, разработанного Сэндом и Бейтсом (Sand, Bates, 1953). Глинистый образец насыщается этиленгликolem, и затем записывается его термограмма. Неизменность положения термического эффекта 500—600° на термограмме говорит о том, что образец представляет собой галлуазит или каолинит. Смещение его в область более низких температур показывает, что образец является гидрогаллуазитом. Раздвоение термического эффекта свидетельствует о смеси гидрогаллуазита с галлуазитом или каолинитом или с тем и другим вместе. В качестве количественного критерия для определения со-

держания гидрогаллуазита в смеси было предложено использовать отношение высот раздвоенного термического эффекта. Предварительно на искусственных смесях строится калибровочный график в координатах: отношение высот — содержание гидрогаллуазита в смеси. Затем природная смесь неизвестного состава насыщается этиленгликолем и записывается ее термограмма. Измеряется отношение высот раздвоенного термического эффекта в интервале 400—600° и по калибровочному содержанию определяется содержание гидрогаллуазита. Метод достаточно чувствительный. Сэнд и

Фиг. 29. Термограмма смеси галлуазит-гидрогаллуазит, предварительно обработанной этиленгликолем



Бейтс вполне четко регистрировали даже присутствие 5% гидрогаллуазита в галлуазите. Мы проверили эту методику на наших образцах. Подготовка образца заключалась в следующем: тонкодисперсная фракция вещества в течение 15—20 мин. тщательно перемешивалась с большим количеством этиленгликоля. Избыток этиленгликоля удалялся путем декантации (для ускорения декантации использовалась ручная центрифуга). Полученная жирная, плотная масса помещалась в тигель. Тигель накрывался крышкой для уменьшения интенсивности окисления органического вещества. Оптимальная скорость нагрева 10—15 град/мин. Нами записана термограмма смеси гидрогаллуазит-галлуазит, обработанной подобным образом (фиг. 29).

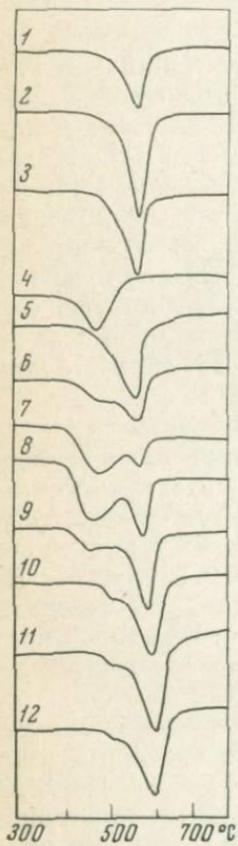
Термограммы искусственных смесей гидрогаллуазит-галлуазит с переменным содержанием компонентов, насыщенных этиленгликолем, показывают целую гамму переходов от термограммы чистого гидрогаллуазита к термограмме чистого галлуазита (фиг. 30). По термограммам нами строился калибровочный график в координатах отношение высоты термического эффекта галлуазита H_1 к высоте термического эффекта гидрогаллуазита H_2 — содержание гидрогаллуазита в смеси t , т. е. $H_1/H_2 = f(t)$. По данной кривой определялось содержание гидрогаллуазита в неизвестных смесях.

Выше уже указывалось, что рентгеновские методы бессильны при анализе смесей каолинит-галлуазит. Вполне надежным критерием является индекс формы термического эффекта. Понятие индекса формы было введено для термограмм чистых мономинеральных образцов. Мы попытались распространить это понятие и

на смеси. Как установил Киссингер, для чистого мономинерального образца индекс формы не зависит от его массы. Допустим теперь, что у нас имеется смесь двух минералов *A* и *B*, у которых в одном и том же температурном интервале протекают превращения (например, реакция дегидратации каолинита и галлуазита). Таким образом, термический эффект на термограмме смеси отвечает одновременно двум независимым процессам. Вполне логично допустить, что индекс формы такого эффекта также является некоторой функцией от индексов форм термических эффектов чистых минералов, записанных отдельно друг от друга.

Допустим, что в первом приближении индекс формы суммарного термического эффекта является средневзвешенной величиной по отношению к индексам форм термических эффектов чистых минералов. Пусть в нашей бинарной смеси содержится m_1 минерала *A* и m_2 минерала *B* так, что $m_1 + m_2 = M$. Индексы формы для чистых минералов соответственно равны I_1 и I_2 . Тогда индекс формы смеси равен

$$I = \frac{m_1 I_1 + m_2 I_2}{M} = I_2 + \frac{m_1}{M} (I_1 - I_2). \quad (22)$$



Таким образом, график в координатах $I - m_1$ должен представлять прямую линию. Для проверки выдвинутой гипотезы нами были записаны термограммы ряда смесей каолинит-гальвазит с переменным содержанием компонентов. Ожидаемая прямолинейная зависимость выполняется вполне удовлетворительно (фиг. 31).

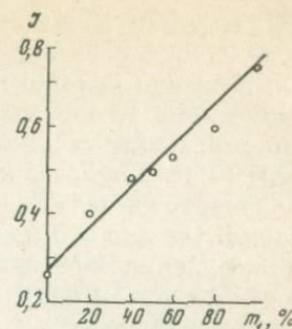
Итак, предварительная физико-химическая обработка (например, насыщение

Фиг. 30. Термограммы смесей гидрогаллуазита с галлуазитом, предварительно обработанных этиленгликолем

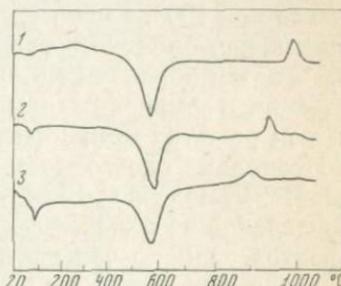
- 1 — исходный гидрогаллуазит;
- 2 — исходный галлуазит;
- 3 — природная смесь галлуазит + гидрогаллуазит;
- 4 — гидрогаллуазит после обработки этиленгликолем;
- 5 — галлуазит после обработки этиленгликолем;
- 6 — природная смесь после обработки этиленгликолем; искусственные смеси гидрогаллуазита ($\alpha\alpha$) с галлуазитом (α), обработанные этиленгликолем:
- 7 — 80 % $\alpha\alpha$ + 20 % α ;
- 8 — 60 % $\alpha\alpha$ + 40 % α ;
- 9 — 20 % $\alpha\alpha$ + 80 % α ;
- 10 — 15 % $\alpha\alpha$ + 85 % α ; 11 — 10 % $\alpha\alpha$ + 90 % α ; 12 — 5 % $\alpha\alpha$ + 95 % α

этilenгликолем) расширяет диагностические возможности термического анализа. Необходимо вести интенсивные исследования в этом направлении и в дальнейшем. Однако нам кажется не менее перспективным и другое направление. Мы называем его условно методом активных катализаторов. Уже указывалось, что одни и те же промеси-катализаторы по-разному действуют на разные глинистые минералы. Нами уже были приведены примеры действия катализаторов NaF , B_2O_3 на каолинит, диккит и галлуазит (см. фиг. 15—18). Как видим, под действием одного и того же количества катализатора по-разному у разных минералов изменяется положение и форма экзотермического эффекта. Этот факт может послужить основой для разработки новой диагностики глинистых минералов. Записаны термограммы природной и искусственной смеси, содержащей каолинит и галлуазит, к которой добавлен B_2O_3 (фиг. 32, 33). Заметное расщепление экзотермического эффекта говорит о том, что мы действительно имеем дело с каолинитом и галлуазитом. В ряде случаев, как, например, при определении кварца в глинах, помогает регистрация кристаллического охлаждения или повторной кривой нагревания. Такой прием оправдан в том случае, когда один из компонентов претерпевает при нагревании обратимые превращения.

Несколько слов хочется сказать об идентификации смешанных слоистых минералов. Как известно (Грим, 1956; Mackenzie, 1957; Мельник, 1966), термограммы таких минералов напоминают термограммы механических смесей.

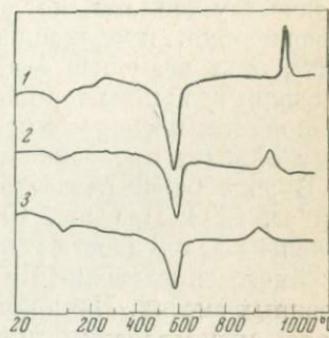


Фиг. 31. Зависимость индекса формы I от массы



Фиг. 32. Влияние B_2O_3 на термограмму искусственной смеси каолинита (κ) и галлуазита (ε)

1 — 50% κ + 50% ε ; 2 — то же + 5% B_2O_3 ; 3 — то же + 10% B_2O_3



Фиг. 33. Влияние B_2O_3 на термограмму природной смеси каолинита и галлуазита

1 — природная смесь; 2 — то же + 5% B_2O_3 ; 3 — то же + 10% B_2O_3

Термоаналитически очень трудно установить, является ли данный образец механической смесью или соединением. Правда, Мельник, исследуя механические смеси галлуазита и монтронита и смешанно-слоистое образование с неупорядоченными каолинито-и монтронитоподобными пакетами, обнаружил некоторые различия у термограмм этих образцов: экзотермический эффект у каолинитов и галлуазитов всегда более острый, чем у смешанно-слоистых образований. Однако эти предварительные данные нельзя рассматривать как уже вполне надежные критерии. Необходима дальнейшая работа в этом направлении.

Хорошим дополнением к ДГА является метод дифференциального растворения, который иногда применяется для определения глинистых минералов (Wada, 1959). Известно, что максимальная растворимость монтмориллонита наблюдается после прокаливания его при 100° , а каолинита — после 600° . Таким образом, смесь, содержащая монтмориллонит и каолинит, прокаливается при 100° и затем обрабатывается кислотой. На записанной после такой операции термограмме выявляются эффекты только каолинита, так как решетка монтмориллонита уже разрушена.

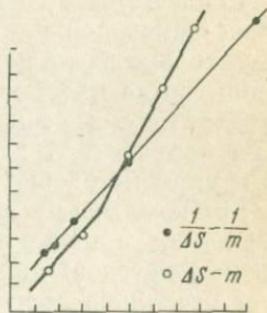
Несколько слов о методах количественного определения минералов. Выше уже были описаны два количественных метода: определение по индексу формы и по отношению высот термических эффектов. Однако чаще применяются другие характеристики термического эффекта. Уже первые исследователи, применявшие ДТА, заметили связь между массой образца и величиной термического эффекта, т. е. величина термического эффекта, как правило, увеличивается с увеличением массы термоактивного компонента. Вопрос заключался в том, как охарактеризовать величину термического эффекта. После того как было экспериментально установлено, что площадь термического эффекта прямо пропорциональна количеству теплоты, поглощенному или выделенному в процессе превращения, происходящего в исследуемом веществе (Kracek, 1929), стал возможен выбор площади термического эффекта ΔS как меры величины термического эффекта и массы термоактивного компонента, поскольку последняя прямо пропорциональна тепловому эффекту превращения.

В ряде работ (Agafonoff, 1935; Norton, 1939; Hendricks, Alexander, 1939; Цветков, 1942, 1952, 1955) экспериментально была выяснена возможность успешного использования ДТА для количественного определения минералов во многих природных и искусственных смесях. Начиная с Нортоном, большинство авторов допускало существование прямолинейной зависимости между площадью термического эффекта ΔS и массой термоактивного компонента m :

$$\Delta S = Km, \quad (23)$$

где K — некоторый постоянный коэффициент пропорциональности. Однако экспериментально неоднократно доказывалось, что K — величина переменная (Сементовский, 1957; Carthew, 1955; McLaughlin, 1961). В этом можно убедиться и теоретически. Формула для площади термического эффекта описывается уравнением (21). В том уравнении λ прямо зависит от состава смеси. Для бинарной механической смеси, содержащей m_1 компонента A и

Фиг. 34. Зависимость площади эндотермического эффекта каолинита от массы



m_2 компонента B , λ представляет средневзвешенную величину между коэффициентами теплопроводности λ_1 и λ_2 компонент A и B соответственно:

$$\lambda = \frac{m_1 \lambda_1 + m_2 \lambda_2}{m_1 + m_2} . \quad (24)$$

Пусть $m_1 + m_2 = M$. Подставив выражение (24) в формулу (21), при условии, что $M = \text{const}$, имеем

$$\frac{1}{\Delta S} = A + B \frac{1}{m_1} , \quad (25)$$

где A и B — постоянные.

Таким образом, прямолинейная зависимость должна существовать между величинами, обратными ΔS и m_1 . Формула (23) является частным случаем формулы (25)

По литературным экспериментальным данным построены графики, иллюстрирующие формулу (20). Для сравнения графики приведены в обычных координатах (фиг. 34). Помимо ΔS , за меру величины термического эффекта нередко принимается и ее амплитуда (Norton, 1939; Grimshaw, Roberts, 1953). Однако амплитуда подвержена более сильному влиянию экспериментальных факторов, чем ΔS , как и следует ожидать из формулы (10). По этой причине она реже используется, чем ΔS . Было показано (Пилоян, 1966), что зависимость амплитуды термического эффекта от массы описывается уравнением, аналогичным уравнению (25).

Мерой содержания минерала в механической смеси может послужить и температура пика. Эмпирически было отмечено

(Carthew, 1955; Földvári-Vogl, Klibursky, 1958; Veniale, 1961), что температура пика смещается при изменении массы образца. Была найдена (Пилоян, 1966) зависимость между температурой пика T_m и массой вещества:

$$1/T_m \approx A - B \lg M, \quad (26)$$

где A, B — постоянные.

В настоящее время разработан ряд методик количественного определения минералов при помощи ДТА, но по сути дела все они являются только различными вариантами одного и того же метода сравнения, когда площадь термического эффекта на кривой ДТА для стандартной смеси сопоставляется с площадью термического эффекта на кривой ДТА для исследуемой смеси. Можно выделить четыре группы методов: 1) раздельного эталона; 2) совмещенного эталона; 3) компенсирующего эталона; 4) добавки.

1. Метод раздельного эталона. Этот метод (вернее, группа методов) является наиболее распространенным. Существует несколько вариантов данного метода. Если заранее известно, из каких минералов состоит исследуемая смесь, то наиболее надежным методом количественного определения в исследуемой смеси содержания термоактивного минерала в широком интервале его концентраций является метод калибровочной кривой. Зная площадь термического эффекта, отвечающую неизвестному количеству термоактивного минерала, по калибровочной кривой определяется масса, соответствующая этому количеству. Существенный недостаток метода калибровочной кривой заключается в том, что он применим только к смесям с заранее известным качественным составом. Если заранее неизвестно, из каких минералов состоит исследуемая смесь, то применение метода калибровочной кривой таит в себе опасность больших ошибок, поскольку калибровочная кривая строится по стандартным смесям, термоинертные компоненты которых отличны от термоинертных компонентов исследуемой смеси. И ошибка будет тем больше, чем больше стандартная смесь по теплофизическим свойствам будет отличаться от исследуемой.

В этих случаях чаще используются другие варианты метода раздельного эталона — пропорциональный метод и метод разбавления. Идея пропорционального метода (название условное) впервые четко была сформулирована Цветковым так: «установив некоторую меру теплового эффекта, отображаемого термограммой, можно найти массу присутствующего в смеси минерала, если в той же мере определена теплота данной реакции для чистого минерала» (Цветков, 1955). Искомая масса будет равна

$$m_i = m_a \frac{\Delta S_i}{\Delta S_a} .$$

Однако эта формула может успешно применяться в тех случаях, когда исследуемая и стандартная смеси близки по составу.

Третьим вариантом метода раздельного эталона является метод разбавления, предложенный Гримшоу и Робертсом (Grimshaw, Roberts, 1953). Суть метода заключается в том, что исследуемая смесь разбавляется термоинертным веществом, например эталоном, в какой-нибудь пропорции. Гримшоу и Робертс использовали одну весовую часть исследуемой смеси и три весовых части термоинертного вещества. Другие авторы, применяющие этот метод, использовали или такое же разбавление, как, например, Сабатье (Sabatier, 1954), или разбавление в других пропорциях: например, Баршад (Barshad, 1952) разбавлял смесь в отношении 1 : 1. При расчетах авторы исходят из предположения о существовании прямолинейной зависимости между площадью термического эффекта и массой термоинертного компонента. Для этого метода такое предположение в достаточной мере оправданно.

✓ 2. Метод совмещенного эталона. Разработан и применен Бергом с сотрудниками в работах с карбонатами, сульфатами и другими группами соединений. Метод основан на сравнении площадей термических эффектов по одной кривой ДТА (отсюда и происхождение названия метода), отвечающих превращениям в двух различных термоактивных минералах, находящихся совместно в смеси.

Методика эксперимента проста: к исследуемой смеси, содержащей x термоактивного минерала, добавляется известное количество m другого термоактивного минерала. Определение искомой массы термоактивного минерала производится по формуле

$$\frac{\Delta S_1}{\Delta S_2} = k \frac{x}{m} .$$

Здесь ΔS_2 — площадь термического эффекта, отвечающая превращению в известном (добавленном) термоактивном минерале; k — некоторая постоянная, определяемая заранее. Метод совмещенного эталона не требует строгого соблюдения постоянства экспериментальных условий каждого опыта, что является его большим преимуществом. Однако большое затруднение вызывает подбор стандартного термоактивного компонента, ибо он должен удовлетворять двум основным требованиям: не взаимодействовать с другими компонентами смеси: температура его превращения должна отличаться от температур превращения других компонентов настолько, чтобы не происходило наложения термических эффектов.

✓ 3. Метод компенсирующего эталона. Предложен Ивановой и Феодольевым (1945). По этому методу в качестве эталона вместо термоинертного вещества используется смесь, в которой присутствуют термоактивный минерал, содержание которого

определяется в исследуемой смеси, и термоинертное вещество, используемое обычно в качестве эталона. Как вытекает из самого названия метода, назначение эталона здесь — компенсировать часть термического эффекта определяемого минерала. Авторы метода использовали схему с двумя дифференциальными термопарами и, следовательно, с двумя эталонами. Однако этот метод вполне можно использовать и для обычной схемы ДТА с одной дифференциальной термопарой.

В последнем случае метод известен как двойной дифференциальный метод и уже не раз использовался для количественного определения (Grimshaw, Heaton, Roberts, 1945; Канта, 1961).

Сущность метода добавки проста: пусть в смеси с неизвестным составом содержится x термоактивного материала (минерала). Площадь термического эффекта, отвечающая этому количеству минерала, ΔS_1 . Добавим к смеси m того же термоактивного минерала. Тогда площадь термического эффекта увеличится до ΔS_2 . Величина m выбирается по возможности наименьшей, чтобы сравниваемые смеси не сильно отличались по составу, но достаточной для того, чтобы можно было с достоверностью зафиксировать изменение площади термического эффекта. Составим следующее уравнение:

$$\frac{\Delta S_1}{\Delta S_2} = \frac{x}{x+m}.$$

Отсюда легко определяется x .

Возможны и другие варианты. Метод добавки удобно использовать в тех случаях, когда состав образца неизвестен и из всей массы образца нас интересует количество одного какого-нибудь минерала. Этот метод был с успехом применен, например, для определения каолинита в бокситах.

Что касается погрешностей определения, то, конечно, данные методы не могут претендовать на какую-то особо высокую точность. Погрешность колеблется в пределах от 10 до 20 %. На точность анализа влияют такие факторы, как дисперсность материала и степень упорядоченности его структуры. По этой причине стандартный минерал, с которым проводится сравнение, должен по размеру своих частиц и по степени упорядоченности структуры приближаться к минералу в исследуемом образце. Для того чтобы избежать влияния названных факторов на точность анализа, Картью (Cartheuw, 1955) предложил следующий метод обработки термограмм. На термограмме измеряются ΔS , индекс формы термического эффекта I и ширина термического эффекта W в точке, соответствующей половине амплитуды термического эффекта. Предварительно до анализа строится калибровочный график в координатах $\Delta S/W - I$ для стандартной смеси, содержащей данный минерал. По термограмме исследуемой смеси определяются отношение $\Delta S/W$ и индекс I . По калибровочному графику устанавливается, какое отношение $\Delta S/W$ соответствует данному

индексу *I*. Расчет количества минерала проводится по формуле

$$x = a \frac{(\Delta S/W)_{\text{изм}}}{(\Delta S/W)_{\text{кал}}}, \quad (27)$$

где *a* — количество данного минерала в стандартной смеси; $(\Delta S/W)_{\text{изм}}$ — отношение, определенное по термограмме; $(\Delta S/W)_{\text{кал}}$ — отношение, определенное по калибровочному графику.

Проверка этого метода (McLaughlin, 1961) дала в общем удовлетворительные результаты, но погрешность определения оказалась сопоставимой с погрешностью обычных определений.

Несмотря на невысокую точность, у термических методов есть несколько важных достоинств. Одно из них заключается в относительной быстроте проведения самого определения по сравнению с химическим анализом. Другое преимущество заключается в дешевизне аппаратуры. Конечно, ДТА не заменяет химический или рентгеновский анализы, но дополняет их. Только при совместном использовании всех этих методов можно получить полную информацию о составе любой исследуемой смеси.

Применение термического анализа для определения некоторых теплофизических и кинетических свойств глинистых минералов. Помимо количественных определений, термический анализ нередко применяется и для определения некоторых теплофизических и кинетических свойств глинистых минералов. Интерес к работам такого типа особенно возрос в последние два десятилетия. Исторически сложилось так, что термический анализ стали применять прежде всего для определения тепловых эффектов реакций диссоциации и дегидратации минералов. Уже Красек (Krasek, 1929) заметил, что между площадью термического эффекта ΔS и тепловым эффектом реакции Q существует вполне определенная зависимость. Это подтверждается и формулой (2). Однако она непригодна для непосредственного применения, поскольку включает в себя неизвестный коэффициент K , который изменяется от минерала к минералу. Все известные термографические методы по определению Q по существу сводятся к исключению этой величины.

Наиболее известный метод — это метод разбавления (Barshad, 1952; Sabatier, 1954; de Bruyn, van der Marel, 1954; Elis, Mortland, 1962). По этому методу исследуемое вещество сильно разбавляется (например, в отношении 1 : 4) каким-нибудь термоинертным веществом, которое используется и как эталон. При таком сильном разбавлении, какое бы вещество мы ни брали, теплофизические свойства смеси всегда будут примерно равны теплофизическими свойствам эталона. Другими словами, в этом случае коэффициент K — величина постоянная и одинаковая для всех минералов, если все минералы разбавляются в одном и том же отношении, одним и тем же инертным веществом. Но имеется и другое осложнение —

зависимость K от температуры. Поэтому необходима предварительная калибровка аппаратуры. Калибровочный график лучше всего строить в координатах $\Delta S/Q - t^\circ$. Для построения выбирается несколько химических соединений с заранее известными тепловыми эффектами. Записываются их термограммы, определяются соответствующие величины ΔS . Построенный график дает непосредственное значение K для каждой температуры. Расчет Q для реакции с неизвестным тепловым эффектом осуществляется по формуле (2). Этот метод применялся для определения теплот преобразований глинистых минералов многими исследователями (de Bruyn, van der Marel, 1954; Elis, Mortland, 1962; Voughan, 1955). Полученные разными авторами цифры можно считать сопоставимыми по порядку величин. Погрешность определения оценивается обычно в 10—20%. Теплота реакции дегидратации каолинита колеблется в интервале 90—150 кал на 1 г исходного каолинита (табл. 3). Только Баршад получил более высокое значение $Q = 253$ кал/г.

Таблица 3

Тепловые эффекты и энергии активации реакций, происходящих с каолинитом, галлуазитом и диккитом

Минерал	Тепловой эффект ¹ , кал/г	Энергия активации, ккал/моль	Порядок реакции	Теплоемкость ³ при 298° К, кал/град·моль
Каолинит	-100÷-150	450—650	35—40	1 от +1 до -2 ²
	+20÷+40	950—1000	250—800 ²	
Галлуазит	-80÷-130	400—650	35—38	0,68 от 0,5 до 2 ²
	+25÷+35	950—1000	400—600 ²	
Диккит	-140÷-170	500—750	—	58,86
	+30÷+40	950—1000	—	

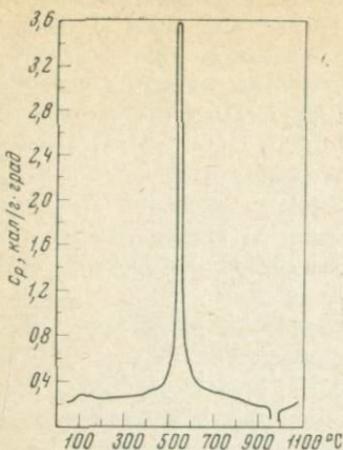
¹ Bruyn, Marel, 1954; ² Tsuzuki, 1961; ³ King, Weller, 1961.

Величины Q , рассчитанные из термодинамических данных для идеального каолинита, хорошо укладываются в интервал экспериментально найденных значений (от 25 до 33 ккал/моль). Термическим методом были найдены теплоты дегидратации диккита и галлуазита (см. табл. 3) (de Bruyn, van der Marel, 1954). Как и следовало ожидать, по порядку величин они оказались сопоставимыми со значениями для каолинита. Только у диккита интервал значений Q несколько выше (140—170 кал/г), а у галлуазита несколько

ниже (80—150 кал/г), чем у каолинита. Правда, Баршад получил и для галлуазита несколько завышенные значения (168 кал/г). Определение тепловых эффектов, отвечающих экзотермическим эффектам 980°, показало, что для всех глинистых минералов величина Q совпадает в пределах экспериментальных ошибок: для каолинита 20—40 кал/г, для диккита 30—40 кал/г, для галлуазита 25—40 кал/г. Это не удивительно, если вспомнить, что обезвоженные формы глинистых минералов мало чем отличаются друг от друга. Другие методы по определению величины Q для глинистых минералов приведены во многих работах (Mackenzie, 1957; Smothers, Jao Chiang, 1958; Berg, 1961).

При определении теплот дегидратации глинистых минералов нередко используется метод изобарического ДТА (Берг, Рассонская, 1955; Stone, Raoland, 1955; Ellis, Mortland, 1962). По этому методу термограмма глинистого минерала записывается при постоянном заданном давлении паров воды $P_{\text{H}_2\text{O}}$. Оказалось, что график, построенный в координатах $\ln P_{\text{H}_2\text{O}} - 1/T_0$, где T_0 — температура начала термического эффекта, представляет прямую линию, угол наклона которой к оси абсцисс пропорционален тепловому эффекту реакции дегидратации. Другими словами, уравнение, описывающее данную прямую, по форме совпадает с известным термодинамическим уравнением Клаузиуса — Клайперона. Но из этого факта ни в коем случае нельзя делать вывод, что температура начала термического эффекта — это температура равновесия. Как было показано (Borchardt, 1957), прямолинейная зависимость между $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и T_0 в термографическом методе существует в некотором интервале давлений, но при этом $P - T_0$ не совпадает с равновесной $P-T$ -кривой, а идет параллельно ей. Сравнение методов определения величин Q путем измерения ΔS и по $P - T_0$ -кривым для реакции дегидратации каолинита дало хорошее совпадение (Elis, Mortland, 1962). Однако эти авторы указывают, что определять Q по $P - T_0$ -кривым следует с большой осторожностью.

Известен еще один термографический метод определения тепловых эффектов превращения глинистых минералов. Однако по экспериментальному оформлению он отличается от обычного термического анализа: вместо регистрации тепловых потоков внутри образца регистрируются тепловые потоки к их поверхностям. С этой целью спаи дифференциальной термопары помещаются на поверхности эталона и образца. Впервые такой способ определения был предложен Смитом (Smith, 1939). В настоящее время известны разные варианты метода измерения тепловых потоков вне образца (Барский, 1962; Берг, Ягфаров, 1958; Alison, 1954; Richard, 1963). Преимущество такой методики заключается в том, что характеристики термограммы оказываются в прямой зависимости только от теплоемкости вещества и величины Q . Таким образом, удается измерить не только тепловой эффект, но и теплоемкость вещества. Сама техника определения данных величин не отличается от той,



Фиг. 35. Зависимость теплоемкости каолинита от температуры (Барский, 1962)

которая применяется в методе разбавления. Также строится калибровочный график, и также по графику определяется коэффициент K . Только в данном случае K не будет зависеть от теплопроводности вещества, а целиком определяется условиями теплообмена на поверхности образца. Следует отметить, что термографический метод определения теплоемкости в основных чертах совпадает с известными теплофизическими методами по определению термических свойств вещества в условиях регулярного режима второго рода (Кондратьев, 1953). По точности эти методы еще нельзя сравнивать с калориметрическими. Однако трудоемкость калориметрического метода при высоких температурах заставляет исследователей искать новые пути его усовершенствования. И здесь термический анализ может оказаться незаменимым. К сожалению, еще очень мало сделано в этом направлении. Приводимые в литературе сведения по теплоемкости глин, полученные термографическим путем, недостаточно надежны.

Для примера термографических определений теплоемкости приведен график зависимости c_p каолинита от температуры (фиг. 35). Слабая зависимость c_p каолинита от температуры вплоть до начала реакции дегидратации хорошо иллюстрируется этим графиком. По этой причине в упрощенных расчетах вполне можно обойтись значениями теплоемкости, усредненными в широком температурном интервале. В работе приведены истинные значения c_p предварительно высущенного каолинита, диккита и галлуазита для низких температур, определенные калориметрическим путем (см. табл. 3; King, Weller, 1961). Конечно, теплоемкость определенно зависит и от примесей, содержащихся в минерале, и от степени совершенства его структуры. Поэтому сравнивать теплофизические свойства образцов разного происхождения следует с осторожностью. Во всяком случае, по приведенным данным можно сказать,

что теплоемкость каолинита в интервале 20—400° должна быть порядка 0,2 кал/г·град и что теплоемкость каолинита, диккита и галлуазита близка друг к другу. Разница в значениях c_p в общем не превышает 10% от основной величины.

В последнее десятилетие в связи с развитием теории термического анализа наметилась новая, весьма перспективная область применения термического анализа — определение кинетических параметров превращения величин A_0 , E и n , входящих в известное уравнение скорости реакции:

$$\frac{dx}{d\tau} = A_0 \exp(-E/RT) (1 - \alpha)^n. \quad (28)$$

Обычные методы определения кинетических параметров трудоемки. Так, кинетика дегидратации глинистых минералов изучается путем непрерывной регистрации изменения веса образца при постоянной заданной температуре (Tsuzuki, Nagasawa, 1957; Murray, White, 1955; Шлыков, 1962). Для каждой температуры строится кинетическая кривая, по которой определяются только величина n и константа скорости реакции k_0 , обычно описываемая уравнением Аррениуса:

$$k_0 = A_0 \exp(-E/RT). \quad (29)$$

Таким образом, для определения параметров A_0 и E необходимо определить константу скорости реакции при нескольких температурах. Обычно E и A_0 из уравнения (29) определяются графическим путем. Что касается высокотемпературных превращений, протекающих без изменения веса исходного вещества, то исследование их кинетики вообще затруднительно. Обычно прибегают к помощи рентгенографического или микроскопического метода. Так, рентгенографическим методом была изучена кинетика мультиобразования в каолините (Lundin, 1958).

В последнее время было показано (Freeman, Carroll, 1958; Jacobs, 1958; Horowitz, Metzger, 1963), что кинетические параметры реакции дегидратации глинистых минералов можно достаточно просто рассчитать по термогравиметрическим кривым. Естественно, этот метод неприменим к процессам, протекающим без изменения веса. Однако еще более привлекательным кажется метод расчета по термографическим кривым, так как он приложим к любым процессам, скорость которых описывается уравнением (5), независимо от изменения при этом веса вещества. Первый метод расчета был предложен Киссингером (Kissinger, 1957). Он показал, что порядок реакции n непосредственно связан с индексом формы термического эффекта уравнением

$$n = 1,26 \sqrt{T}. \quad (30)$$

Для определения энергии активации E Киссингер предлагает следующую методику: записываются термограммы одного и того же вещества при разных скоростях нагрева. По термограммам измеряется температура пика T_m . Строится график в координатах $\ln b/T_m^2 - 1/T_m^2$. Угол наклона прямой к оси абсцисс пропорционален E . Постоянная A_0 определяется по формуле

$$A_0 = \frac{Eb}{RT_m^2} e^{E/RT_m}. \quad (31)$$

Метод Киссингера не лишен недостатков. Его разбор уже дан нами (Пилоян, 1964; Пилоян, Новикова, 1966). Основная трудность при применении этого метода заключается в том, что приходится регистрировать термограммы при разных скоростях нагрева, что технически не всегда просто осуществить. Нами был разработан более простой метод определения энергии активации по одной термограмме. Метод основан на том допущении, что отклонение термической кривой Δt от базисной линии (см. фиг. 8) определяется в основном изменением члена $\exp(-E/RT)$. Теоретически выводится приближенная зависимость $\ln \Delta t = A - E/RT$. Таким образом, измеряя величину отклонения кривой от базисной линии через каждые 10° и строя график в координатах $\ln \Delta t - 1/T$, мы по углу наклона прямой к оси абсцисс определяем E . Значения n и A_0 определяются по формулам (30) и (31). Величины кинетических параметров, определенные нами для реакций дегидратации каолинита, галлуазита и диккита, совпадают с приведенными литературными значениями параметров для этих же минералов (см. табл. 3). Совпадение между величинами вполне удовлетворительное.

Трудно переоценить перспективы, открывающиеся в этой связи перед термическим анализом. Он позволит не только быстро оценивать энергетические барьеры, которые должна преодолеть реакция, прежде чем она пойдет с заметной скоростью, что представляет большой интерес для теоретической минералогии, но и быстро определять пути технологической обработки керамического сырья. Зная кинетические параметры, можно быстро устанавливать оптимальный режим и температуру обжига минерального сырья, что представляет первостепенный интерес для промышленности.

Можно надеяться, что в будущем термический анализ еще шире будет применяться при исследовании глин и глинистых минералов.

ЛИТЕРАТУРА

- Августиник А. И., Ушакова Е. П. Кинетика муллitoобразования.— Докл. АН СССР, 1945, т. 48, 494.
- Алешин С. Н. Применение термических методов к изучению превращения глинистых минералов.— Тр. 1-го совещ. по термографии. Изд-во АН СССР, 1955.
- Алешин С. Н., Иванов А. Н. Термографический анализ глинистых минералов, насыщенных ионами Al и Fe^{3+} .— Изв. С.-х. акад. им. Тимирязева, 1956, № 1, 217—226.
- Барский Ю. П. Тепловой анализ и его применение для исследования минералов.— Тр. 6-го совещ. по эксп. и техн. мин. и петр. Изд-во АН СССР, 1962.
- Белянкин Д. С., Иванова В. П. О превращениях каолина при нагревании.— В кн. «Академику В. И. Вернадскому к 50-летию научной и педагогической деятельности», т. 1. Изд-во АН СССР, 1936.
- Белянкин Д. С. К вопросу о кривых нагревания каолина.— Тр. 2-го совещ. по эксп. мин. и петр. Изд-во АН СССР, 1937.
- Белянкин Д. С., Федотов К. М. Кривая нагревания каолина в современном ее освещении.— Докл. АН СССР, 1949, т. 65, № 3, 357—360.
- Берг Л. Г. Введение в термографию. Изд-во АН СССР, 1961.
- Берг Л. Г., Рассонская И. С. Термографический метод определения давления диссоциации.— Тр. 1-го совещ. по термографии. Изд-во АН СССР, 1955.
- Берг Л. Г., Ягфаров М. Ш. О влиянии некоторых факторов на характер термографической записи.— Тр. 1-го совещ. по термографии. Изд-во АН СССР, 1955.
- Берг Л. Г., Ягфаров М. Ш. Принципиальные основы метода определения термических констант на основе термографии.— Изв. Казанского филиала АН СССР, 1957.
- Берг Л. Г., Ягфаров М. Ш. Новый прецизионный термографический метод определения термических констант и тепловых эффектов.— Тр. 5-го совещ. по эксп. и техн. мин. и петр. Изд-во АН СССР, 1958.
- Бетехтий А. Г. Минералогия. Госгеолтехиздат, 1950.
- Бобровник Д. П. О состоянии каолина, обезвоженного при высоких температурах. Тр. 3-го совещ. по эксп. мин. и петр. Изд-во АН СССР, 1940.
- Браун Г. Рентгеновские методы изучения и структуры глинистых минералов. Изд-во «Мир», 1965.
- Будников П. П., Гинзлинг А. М. Реакции взаимодействия в твердом состоянии. Стройиздат, 1961.
- Будников П. П., Мчедлов-Петросян О. П. К термодинамике изменения каолина при нагревании.— Докл. АН СССР, 1960, т. 134, № 2, 349—350.
- Будников П. П., Шмуклер К. М. Влияние минерализаторов на процесс мультизации глины, каолинов и синтетических масс.— ЖПХ, 1946, т. 19, 1029.
- Будников П. П., Хиж Б. А. О нагревании каолинита.— ЖПХ, 1930, т. 3, 21.
- Викулова М. Ф. Исследование смесей минералов.— Докл. АН СССР, 1960, т. 130, 173—175.
- Волостных Г. Т. О температуре основного эндотермического эффекта каолинита.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1965, т. 94, № 4, 409—420.
- Вопросы минералогии глин. Сб. статей под ред. В. П. Петрова. ИЛ, 1962.
- Гинзберг А. С., Никогосян Х. С., Читаев А. В. Об изменениях каолинита при нагревании.— Тр. Ин-та прикл. минералогии и металлургии, 1926, вып. 22, 5—19.

- Гиизбург И. И., Рукавишникова И. А. Минералы древней коры выветривания Урала. Изд-во АН СССР, 1951.
- Глаголев А. А., Нагорный А. И. Изменение каолинита при нагревании.— Тр. 4-го совещ. по эксп. мин. и петр. Изд-во АН СССР, 1953.
- Горбунов Н. И. Высокодисперсные минералы и методы их изучения. Изд-во АН СССР, 1963.
- Горбунов Н. И., Цюрупа И., Шурыгина. Рентгенограммы, термограммы и кривые обезвоживания минералов, встречающихся в почвах и глинах. Изд-во АН СССР, 1952.
- Горбунов Н. И., Шарина Н. А. Значение дисперсности глинистых минералов для определения их термографическим, рентгенографическим и электронномикроскопическим методами.— Матер. совещ. по исслед. и использов. глин. Львовск. гос. ун-т, 1958.
- Горшкова Н. И. Взаимодействие прокаленного каолина с известняком и гипсом.— Тр. Новочеркасского политехн. ин-та, 1959, т. 65, 15—21.
- Грим М. Е. Минералогия глин. ИЛ, 1956.
- Зальман Г. Физико-химические основы керамики. Госстройиздат, 1959.
- Зарецкий П. В. Диккит из восточных районов Донбасса.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1960, ч. 89, вып. 5.
- Зягин Б. В. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. Изд-во «Наука», 1964.
- Зягин Б. Б., Щеглов А. Д. Накрит из флюоритового месторождения Зап. Забайкалья и его структурные особенности по данным электронографии.— Докл. АН СССР, 1962, т. 142, № 2.
- Зягин Б. Б., Берхин С. И., Горшков А. И. Структурные особенности галлуазита по данным дифракции рентгеновских лучей и электронов.— Сб. «Рентгенография минерального сырья», № 5. Изд-во «Недра», 1966.
- Земятченский П. А. К вопросу об изменениях, претерпеваемых каолинитом при нагревании.— Тр. Отд. глин. мат. КЕПС. Петроград, 1923.
- Земятченский П. А. К вопросу о химических изменениях каолинита при высоких температурах.— Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, 1924, т. 11, 499—500.
- Земятченский П. А. Вода каолинов и каолинита.— Тр. Минерал. ин-та АН СССР, 1931, т. 1.
- Земятченский П. А. Глины СССР. Изд-во АН СССР, 1935.
- Иванова В. П. Термограммы минералов.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1961, вып. 1.
- Иванова В. П., Корнилов Н. А. О влиянии степени дисперсности минералов группы серпентина и хлорита на их термическую характеристику.— Тр. ВСЕГЕИ, нов. серия, 1963, т. 96, № 3.
- Иванова В. П., Федотов К. М. О диагностике и количественном определении водных минералов методом термического анализа. Советская геология, 1945, № 8.
- Иванова В. П., Татарский В. Б. Термограммы смесей доломита и каолина.— Докл. АН СССР, 1950, т. 73, № 2, 342—343.
- Искюль В. И. Об отношении каолинита к высоким температурам.— Тр. ин-та керамики, 1925, т. 2, 3—22.
- Искюль В. И. Некоторые данные к вопросу об отношении каолина к высокой температуре.— Изв. ин-та физ.-хим. анализа, 1934, т. 2, № 2, 498—499.
- Калинина А. М. Особенности превращений двуокиси кремния в ходе термических реакций синтетического каолинита.— ЖНХ, 1961, № 9, 2109—2119.
- Калинина А. М. Высокотемпературные превращения синтетического каолинита.— ЖНХ, 1963, т. 8, № 12, 2675—2683.

- Калинина А. М., Порай-Кошиц Е. А. К вопросу о существовании метакаолинита и природе экзотермических эффектов глинозема.— Докл. АН СССР, 1957, т. 114, № 2.
- Куковский Е. Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. Киев, «Наукова думка», 1966.
- Келлер Э. К. Комплексный термический анализ силикатов.— Тр. 1-го совещ. по термографии, Казань, 1953. Изд-во АН СССР, 1955.
- Келлер Э. К. О поведении каолина при нагревании.— Матер. по геологии, минералогии и использованию глин в СССР. Докл. к Междунар. совещ. по глинам в Брюсселе. Изд-во АН СССР, 1958.
- Келлер Э. К., Веселова Э. И. Термическая характеристика огнеподобных глин.— Огнеупоры, 1951, № 6.
- Келлер Э. К., Леонов А. И. О поведении каолинита при нагревании.— Успехи химии, 1958, т. 22, вып. 3.
- Келлер Э. К., Леонов А. И. О существовании каолинитового антагидрида.— Докл. АН СССР, 1963, т. 91, № 3.
- Келлер Э. К., Леонов А. И. Влияние примесей в каолине на процессы, происходящие в нем при нагревании.— Докл. АН СССР, 1955, т. 101, № 1.
- Кондратьев Г. М. Тепловые измерения. М., 1953.
- Конта И. Содержание каолинита в различных зернистых фракциях обмученного седельского каолина.— Acta Univ. Carolinae, Geologica, Suppl. 1. Praha, 1961.
- Куманин К. Г., Калнен Н. С. О влиянии некоторых экспериментальных факторов на геометрические формы кривой нагрева.— ЖФХ, 1936, т. 7, 405—412.
- Куколов Г. В., Яльмова М. А. Об особенностях взаимодействия с каолином при спекании последнего. Сб. «Вопросы петрографии и минералогии», т. 2. Изд-во АН СССР, 1953.
- Капустинский А. Ф., Барский Ю. П. Термографическая калориметрия.— Тр. 1-го совещ. по термографии. Изд-во АН СССР, 1955.
- Кроль Э. П. Об устранении влияния органического вещества на термограмму глинистых минералов.— Новости нефтяной и газовой техники, Геология, 1962, № 2, 30—32.
- Лебедев В. И. К проблеме каолинового ядра.— Докл. АН СССР, 1946, т. 51, № 1, 57—61.
- Лебедев В. И. О процессах, протекающих в каолине при его обжиге.— Вестн. ЛГУ, серия геол. и геогр., 1956, вып. 4, № 24.
- Лебедев В. И., Котов Н. В. Кривые нагревания каолина, брусита, некоторых других минералов под давлением.— Сб. «Исследование природн. и техн. минералообразования». Изд-во «Наука», 1966.
- Логвиненко И. В., Франк-Каменецкий В. А. О дикките.— ДАН, 1962, т. 143, № 5, 1186—1189.
- Логвиненко И. В., Франк-Каменецкий В. А. Этюд по минералогии глинистых минералов. Вестн. ЛГУ, 1961, № 24, 42—56.
- Материалы по лабораторным исследованиям мерзлых грунтов. Изд-во АН СССР, 1957, № 3, стр. 85.
- Мельник Ю. М. Термическое исследование искусственных смесей минералов группы монтмориллонита и каолинита.— Сб. «Исследование природн. и техн. минералообразования». Изд-во, «Наука», 1966.
- Мишина В. Н. Кривые нагревания двойных и тройных смесей глинистых минералов и карбонатов.— Сб. работ Мосгеолнерудстрест, 1953, № 2, 80—104.
- Мчедлов-Петросян О. П. Изменение глин при нагревании.— Сб. «Физико-химические основы керамики». Госстройиздат, 1956.
- Наковник Н. И. О накрите и прочих каолиновых минералах СССР.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1941, ч. 70, № 1.
- Никогосян Х. С. Физико-химические исследования накрита из окрестностей г. Симферополя.— Тр. Петр. ин-та АН СССР, 1934, т. 6, 443—450.

- Овчаренко Ф. Л. Гидрофильтность глин.— Матер. по геологии, минер. и использованию глин в СССР. Докл. к совещ. по глинам в Брюсселе, 1958. Изд-во АН СССР, 1958.
- Петров В. П. Геолого-минералогические исследования уральских белых глин и некоторые выводы по минералогии и генезису глин вообще. Изд-во АН СССР, 1948.
- Пилоян Г. О. О количественном определении некоторых минералов в природных смесях при помощи ДТА.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1963, № 6.
- Пилоян Г. О. Введение в теорию термического анализа. Изд-во «Наука», 1964.
- Пилоян Г. О. К вопросу о количественном фазовом анализе механических смесей методом ДТА.— Сб. «Исследование природн. и техн. минералообразования». Изд-во «Наука», 1966.
- Пилоян Г. О., Новикова О. С. О кинетике дегитратации синтетических цеолитов.— Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1966, т. II, № 7.
- Потапенко С. Б. Физико-химические превращения каолина и глин при нагревании.— Минеральное сырье, 1934, 9 № 6, 20—23.
- Рентгеновские методы определения минералов глин. Под ред. Г. Бриндли. ИЛ, 1955.
- Сальдау А. Я., Жирнова Н. А., Клибинская Э. Л. Физико-химические исследования природы реакций, происходящих в каолине при нагревании в пределах температуры обжига фарфора.— «Керамический сб.», 1939, вып. 4.
- Самойлов Я. В. О химическом строении каолина.— Изв. АН, Петроград, 1914, т. 7, сер. 6, № 11.
- Самойлов Я. В. Термические кривые минералов.— Изв. АН, Петроград, 1915, 1759—1768.
- Семенов Е. И. Минералы группы галлуазит-каолинита в щелочных масивах.— Тр. ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, вып. 9, 1962.
- Сементовский Ю. В.— К методике количественных определений при термографическом анализе.— Тр. 1-го совещ. по термографии. Изд-во АН СССР, 1955.
- Сементовский Ю. В. О зависимости площади дифференциальной термографической записи от распределения в образце термоактивного вещества.— Изв. Каз. фил. АН СССР, сер. геол., 1957, № 6.
- Степанов Г., Степанов Д., Бояджиева П. Твердофазовые реакции в смеси каолин и кальциев карбонат.— Строит. матер. и силикатная промышленность, 1964, т. 5, № 4 (Болгария).
- Соколов А. И. К вопросу о молекулярном распаде каолинита под влиянием начальных степеней накаливания.— Изв. СПб. технол. ин-та, 1913, т. 32.
- Сыромятников Ф. В., Рыбакова Л. И. Об оптимальном соотношении величины навески и скорости нагревания при термоанализе.— Сб. «Исследование природн. и техн. минералообразования». Изд-во «Наука», 1966.
- Фадеева В. С. К вопросу о термоанализе основных минералов группы глин и их искусственных смесей.— Тр. ВНИИ стройкерамики, 1953, № 8, 111—142.
- Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.— Изд-во АН СССР, 1947.
- Феберг А. К. Интерпретация второго экзотермического эффекта при термическом анализе огнеупорных глин.— Докл. АН СССР, 1940, т. 28, 90—92.
- Цветков А. И. О количественном определении минералов в высокоглиноземистых породах Кызыл-Сая термическим методом.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1942, ч. 71, № 3—4.

- Цветков А. И. О количественном определении кварца в горных породах методом термического анализа.— Докт. АН СССР, 1952, т. 87, № 1.
 Цветков А. И. Опыт оценки количественного минерального состава термоаналитическим методом.— Тр. ИГН АН СССР, 1955, вып. 157.
 Цветков А. И. Об особенностях термического анализа.— Сб. «Исследование и использование глин». Львов. гос. ун-т, 1958.
 Цветков А. И., Лапин В. В., Вальяшихина Е. П., Пилоян Г. О. О твердофазовом взаимодействии карбонатов и минералов глин в термическом анализе.— Тр. 5-го пленума Всес. комиссии по изучению глин АН СССР. Ашхабад, 1965.
 Цветков А. И., Вальяшихина Е. П., Пилоян Г. О. Дифференциальный термический анализ смесей каолинит-галлуазитовых минералов.— Изв. АН СССР, 1966, № 10.
 Цветков А. И., Пилоян Г. О. О термическом анализе тонкодисперсных веществ.— Сб. «Физические методы исследования минералов осадочных пород». Изд-во «Наука», 1966.
 Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. Изд-во АН СССР, 1955.
 Чухров Ф. В. К вопросу о классификации глинистых минералов.— Сб. «Материалы к классификации глинистых минералов». Изд-во АН СССР, 1961.
 Чухров Ф. В., Берхин С. И., Ермилова Л. П. Глинистые минералы месторождения Акмая.— Сб. «Кора выветривания», вып. 6. Изд-во АН СССР, 1963.
 Чухров Ф. В., Звягин Б. Б., Рудницкая Е. С., Ермилова Л. П. О природе и генезисе галлуазитов.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1966, № 5, 3—21.
 Чудновский А. Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. Изд-во АН СССР, 1962.
 Шлыков А. В. О кинетике термической дегидратации глинистых минералов.— Тр. 6-го совещ. по эксп. и техн. минералогии и петрографии. Изд-во АН СССР, 1962.
 Шурыгина Е. А. Искусственные смеси минералов в термоанализе почв.— Тр. Почвен. ин-та АН СССР, 1958, т. 53, 143—163.
 Эммануэль И. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. Изд-во «Высшая школа», 1962.
 Эйттель В. Физическая химия силикатов. ИЛ, 1962.
 Юрганов В. В., Зусманович М. В. Об отношении каолина со станции Просяная к высоким температурам.— Тр. Ин-та керамики, 1929, т. 21, 28—55.
 Agafonoff V., Vernadsky W. Le produit de la dehydration du kaolin.— Compt. Rend. (Paris), 1924, N 13, 1081—1082.
 Agafonoff V. Etude mineralogique du sol.— Trans. III Intern. Congr. Soli Sci., 1935, v. 3, 74—78.
 Alexander T., Faust G., Hendricks S. B., Insley H., McMurdie H. F. Relationship of the clay minerals halloysite and endellite.— Amer. Mineral., 1943, v. 28, N 1.
 Allison E. B. The determination of specific heats and heats of clay minerals by thermal analysis.— Silicat. industr., 1954, v. 19, N 11.
 Allison E. B. Quantitative thermal analysis of clay minerals.— Clay Mineral. Bull., 1955, v. 2, N 13.
 Arens L. A. A study of the DTA of clay and clay minerals.— Diss. Wageningen, Netherland, 1951.
 Barany R., Kelley K. K. Heats and free energies of formation of gibbsite, kaolinite, hallyasite and dickite.— Rept. Inves. Bur. Mines U. S., Dept. Interior, 1961, N 5825.
 Barshad I. Temperature and heat of reaction of the differential thermal analysis apparatus.— Amer. Mineral., 1952, v. N 7—8.
 Barta R. Zmeny kaolini palenim.— Silikaty, 1959, t. 3, N 3.

- Bates T. F. Interrelations of structure and genesis in the kaolinite group.—
C6. «Problems of clay and laterite genesis». N. Y., 1952.
- Bayliss P. Effect of particle size on DTA.— Nature, 1964, v. 201, N 4923.
- Bayliss P., Loughnan F. C., Standard J. C. Dickite in the Hawkesbury sandstone of the Sydney basin, Australia.— Amer. Mineral., 1965, v. 50, N 3—4.
- Bidet J. P., Jouenne C. A. Contribution à l'étude des réactions de la kaolinite sous l'effet de la température.— Bull. Soc. Frans. Ceram., 1958, N 39, 43—52.
- Bien A., de Keyser W. L. The effects of aluminium fluoride on the thermal behaviour of kaolin.— Clay Minerals Bull., 1962, v. 5, N 28.
- Boersma S. L. Theory DTA: new methods of measuring and interpretation.— J. Amer. Ceram. Soc., 1955, v. 38, N 8.
- Boesman E., Schöemaker D. Résonance paramagnétique de l'ion Fe^{3+} dans la kaolinite.— Comp. Rend. Acad. Sci. (Paris), 1961, N 13, 252.
- Borchardt H. J. Kinetic effects in determining heats of reaction by DTA.— J. Phys. Chem., 1957, N 6, 61.
- Bramao L., Cadby J. G., Hendriks S. B., Swerdlow M. Characterization of kaolin minerals.— Soil. Sci., 1952, N 4, 73.
- Brindley G. W. X-ray identification and crystal structures of clay minerals. London, 1951.
- Brindley G. W. The role of crystal structure in the dehydration reactions of some layer-type minerals. J. Mineral. Soc. Japan, 1961, v. 5, N 4, 217—237.
- Brindley G. W., Commer J. J. The structure and morphology of a kaolin clay from Les Eyzies (France).— Clays and clay minerals. Proc. IV, Natl. Conf., Publ. N 456. Washington, 1956.
- Brindley G. W., Godyear J. X-ray studies of halloysite and metahalloysite. Part II. The transition of halloysite to metahalloysite in relation to relative humidity.— Mineral. Mag., 1948, N 203, 407—423.
- Brindley G. W., Haym R. Kinetics and mechanisms of dehydration and recrystallization of serpentine.— Clay and clay minerals, Proc. 12, Natl. conf. N. Y., Pergamon Press, 1964.
- Brindley G. W., Hunter K. The thermal reactions of nacrite and the formation of metakaolin, alumina and mullite.— Mineral. Mag., 1955, v. 30, N 228, 574—584.
- Brindley G. W., Nakahira M. Kinetics of dehydroxylation of kaolinite and halloysite.— J. Amer. Ceram. Soc., 1957, v. 40, N 10.
- Brindley G. W., Nakahira M. The role of water in the dehydroxylation of clay minerals.— Clay Minerals Bull., 1957, v. 3, N 17.
- Brindley G. W., Nakahira M. A new concept of the transformation sequence of kaolinite to mullite.— Nature, 1958, v. 181, N 4619.
- Brindley G. W., Nakahira M. The kaolinite-mullite reaction series: I. A study of outstanding problems. II. Metakaolin. III. The High-temperature phases.— J. Amer. Ceramic. Soc., 1959, v. 42, N 7.
- Brindley G. W., P. de Souza Santos, H. de Souza Santos.— Mineralogical studies of kaolinite-halloysite. Part. 1. Identification problems.— Amer. Mineral., 1963, v. 48, N 7—8.
- Brindley G. W., Udagawa S. High-temperature reactions of clay minerals mixtures and their ceramic properties. Kaolinite-mica-quartz with 25 weight % quartz.— J. Amer. Ceram. Soc., 1960, v. 43, N 1, 59—65.
- Burns J. H., Bredic M. A. Transformation of calcite to aragonite by grinding.— J. Chem. Phys., 1956, v. 25, N 6.
- de Bruyn C. M., van der Mareel H. W. Mineralogical analysis of soil clays.— Geol. en mijnbouw, 1954, v. 16, N 3.
- Cartwright A. R. The quantitative estimation of kaolinit by DTA.— Amer. Mineral., 1955, v. 40, N 1—2.

- Cérny O. Zarizení pro vakuovou DTA.— Silikáty, 1962, N 4, 81—90.
- Chang Juan-lung. The thermal reactions and the control of phase changes of kaolinite. Sci. sinica, 1957, v. 6, N 3.
- Chantret F., Jehl G. Anomalie dans le comportement en analyse thermique différentielle d'un kaolin. Bull. Soc. Franc. Mineral et Cristallogr., 1964, v. 87, N 1.
- Clarke G. M. Constitution of the Silicates.— U. S. Geol. Survey Bull. 1895, N 125, 7—109.
- Cole W. F., Rowlan d N. M. An abnormal effect in DTA clay minerals.— Amer. Mineral., 1961, v. 46, N 3—4.
- Colegrave E. B., Rigby G. R. Decomposition of kaolinite by heat.— Trans. Brit. Ceram. Soc., 1952, v. 51, N 6.
- Comeldorf J. E., Fisher R. B., Bradley W. F. — Mullitization of kaolinite.— J. Amer. Ceram. Soc., 1948, v. 31, N 9.
- Comer J. J. New electron-optical data on the kaolinite-mullite transformation.— J. Amer. Ceram. Soc., 1961, v. 44, N 11.
- Dachille F., Roy R. High-pressure phase transformation in laboratory mechanical mixers and mortras.— Nature, 1960, v. 186, N 4718.
- Demduwik Th., Cole W. F. Exothermic reaction of metakaolin between 950° and 1000° C.— Nature, 1958, v. 181, N 4620.
- Dietzel A., Dhekne B. Über die Rehydratation von Metakaolin.— Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1957, Bd 34, N 11.
- Dodson V. H. A study of the reaction between oxygen and mixtures of kaolinite and certain metal chlorides at elevated temperatures.— Ohio J. Sci., 1957, v. 57, N 1.
- Eitel W. Silicate science, v. I—V. N. Y., 1965.
- Eitel W., Kedesdy H. Electronen-Mikroskopie und Beugung silikatischer Metaphasen. Der Metakaolin. Abhandl. prenss.— Akad. Wiss. Math. naturw. Kl., 1943, N 5.
- Elis B. D., Mortland M. M. A comparison of two methods of determining heats of reactions by DTA.— Amer. Mineral., 1962, v. 47, N 3—4.
- Evans J. L., White J. The thermal decomposition of clays.— «High-temperature processes», Conf. Dedham. Mass., 1958, Publ. N. Y., 1959.
- Földvari-Vogel M., Kluburszky B. Essai sur le détermination des chaleurs de dissociation des minéraux.— Acta Geol. Acad. Sci., Hung., 1958, v. 5, N 2.
- Freeman E. S., Carroll B. The application of TGA technique to reaction kinetics.— J. Phys. Chem., 1958, v. 62, 394—397.
- Freund F. Die Deutung der exothermen Reaktion des kaolinit als «Reaktion des aktiven Zustandes». Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1960, Bd 37, N 5.
- Freund F. Dehydration mechanism of hydroxides.— Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1965, Bd 42, N 1.
- Fripiat J., Toussaint F. Predehydration state of kaolinite.— Nature, 1960, v. 186, N 4725.
- Fripiat J., Toussaint F. Dehydration of kaolinite, II. Conductometric measurements and infrared spectroscopy.— J. Phys. Chem., 1963, v. 67, N 1.
- Gastuche M., Toussaint F., Fripiat J., Touliéaux R. Study of intermediate stages in the kaolin-metakaolin transformation.— Clay Miner. Bull., 1963, v. 5, N 29.
- Gehlen K. Die orientierte Bildung von Mullit aus Al-Si-Spinelle in der Umwandlungsreihe Kaolinit-Mullit.— Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1962, Bd 39, N 6.
- Gerard-Hirne J., Menert J. Les réactions thermiques à haute température des kaolines et argiles kaolinitiques.— Bull. Soc. Franc. Ceram., 1956, N 30.

- Glass H. D. High-temperature phases from kaolinite and halloysite.— Amer. Mineral., 1954, v. 39, N 3—4.
- Gregg S. J. A study of the effect of grinding on kaolinite by TGA.— Trans. Brit. Ceram. Soc., 1955, v. 54, N 5.
- Grim R. E. Differential thermal curves of prepared mixtures of clay minerals.— Amer. Mineral., 1947, v. 32, 493—501.
- Grimshaw R. W., Roberts A. L. Quantitative determination of some minerals in ceramic materials by thermal means.— Trans. Brit. Ceram. Soc., 1953, v. 52, N 1—2, 50—67.
- Grimshaw R. W., Heaton E., Roberts A. L. Constitution of refractory clays.— Trans. Brit. Ceram. Soc., 1945, v. 44, N 2.
- Grofcsik J., Mullite its structure, formation and significance.— Budapest, 1961.
- Grofcsik J., Tamás F. Ujabb adatok a kaolinit hevitesi viselkedesenek ismeretéhez.— Spítönyag, 1961, t. 13, N 11.
- Gruver R. M., Henry E. S., Heystek H. Supression of thermal reactions in kaolinite.— Amer. Mineral., 1949, v. 34, N 11—12.
- Harman C. G., Fraulini F. Properties of kaolinite as a function of its particle size.— J. Amer. Ceram. Soc., 1940, v. 23, N 9.
- Harrison J. L., Greenberg S. S. Dehydration of fully hydrated halloysite from Lawrence County, Indiana.— Clays and clay minerals, v. 9, N. Y., 1962.
- Hashimoto Isac, Jackson M. L. Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration.— Clays and clay minerals, v. 8, N. Y., 1960.
- Headd C. M., Moody W. E., Mitchell L., Young R. A. Effect of radiation damage on mullite formation in kaolinite.— Clays and clay minerals, Proc. X. Natl. conf. N. Y., Pergamon Pres, 1963.
- Hendricks S. B., Alexander L. T. Minerals present in soil colloids. I. Descriptions and methods for identification.— Soil. Sci., 1939, v. 48, 257—271.
- Hill R. D. Studies on rehydrated and refired kaolinite minerals.— Trans. Brit. Ceram. Soc., 1956, v. 55, N 7.
- Hofmann U., Endell K., Wilm D. Röntgenographische und kolloidchemische Untersuchungen über Ton.— Angew. Chemie, 1934, Jg. 47, N 30.
- Hofmann U., Morcos Schembra F. W.— Das sonder barste Tonmineral-der Halloysit.— Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1962, Bd 39, N 10.
- Holdridge D. A. Isomorffous replacements in kaolinite.— «The A. T. Green Book», Stoke-on-Trent, 1959, p. 30.
- Holmes W. H. Effect of HF vapour on clays.— Trans. Brit. Ceram. Soc., 1958, v. 57, N 6.
- Holt J. B., Cutler B., Wodsworth M. E. Rate of thermal dehydration of kaolinite in vacuum.— J. Amer. Ceram. Soc., 1962, v. 45, N 3.
- Horowitz H. I., Metzger G. A new analysis of thermogravimetric traces.— Anal. Chem., 1963, v. 35, N 10.
- Hüttig G. F. Influence of the presence of foreign gases on the transformation of kaolin to metakaolin.— Berg und Hüttenschmiede Montan. Hochschule Leoben, 1949, Bd 94, N 4.
- Hyslop J. F. Decomposition of clays by heat.— Trans. Brit. Ceram. Soc., 1944, v. 43, N 3.
- Hyslop J. F., Roosby H. P. Effect of heat on crystalline Break-up of kaolin.— Trans. Brit. Ceram. Soc., 1928, v. 27, N 2—4.
- Insley H., Ewell R. H. Thermal behavior of the kaolin minerals.— J. Res. Natl. Bur. Standards, 1935, v. 14, N 5.
- Jacobs T. Kinetics of thermal dehydration of kaolinite.— Nature, 1958, v. 182, N 4642.

- Jelačić C. Contribution à l'étude de la structure de la metakaolinite et de la l'effect exothermique à 980°.— Bull. Soc. Frans. Ceram., 1961, N 5, 7—18.
- Johns W. D. High-temperature phase changes in kaolinites.— Mineral. Mag., 1953, v. 30, N 222.
- Johns W. D. Some observations on the relation between isomorphism and properties of clays.— J. Geol., 1954, v. 62, N 2.
- Johns W. D. A review of topotactic development of high temperature phases from two-layer silicates.— Bull. Amer. Ceram. Soc., 1965, v. 44, N 9.
- Karsch H. Über die Thermochimie der Silikate.— Glas-Email-Keramotechn., 1964, Bd 15, N 2.
- Karsch K. H., Schwiete H. E. Reaktionen vom Tonen mit Calciumkarbonat und Alkalosalzen unterhalb 950°.— Ziegelindustrie, 1961, Bd 14, N 8.
- Karsulin M. Das Verhalten des kaolinites und des Halloysite bei hohen Temperaturen.— Dechema Monogr., 1956, Bd 27, 332—362.
- Kato Ch. DTA of clay minerals between 0° and—195°.— Yogyo Kyokai Shi. 1959, N 67, 243—246; Chemical Abs., 1960, N 14, 14006.
- Keenan A. G., Mooney R. W., Wood L. A. The relation between exchangeable ions and water adsorption on kaolinite.— J. Phys. Chem., 1951, v. 55, N 9.
- Keller W. D., Pickett E. F., Reesmann A. L. Elevated dehydroxylation temperature of the Keokuk geode kaolinite a possible reference mineral.— Proc. Intern. Clay Confer., 1966, v. 1.
- Kerr P. F., Kulp J. L., Hamilton P. K. Differential thermal analysis of reference clay mineral specimens.— Prelim. reports. Amer. Petroleum Inst. research project 49. Columbia Univers., 1949.
- Van Keymeulen J. Dielectric behavior of kaolinite and dickite.— J. Chem. Phys., 1956, v. 25, N 2.
- de Keyser W. L. Study of dielectric losses in clays.— Silicate Industr., 1959, v. 24.
- de Keyser W. L. Le comportement thermique du kaolin et des matériaux argileux.— Silicate Industr., 1959, v. 24, N 3.
- de Keyser W. L. Note concerning the exothermal reaction of kaolinite and the formation of a spinel phase preceding that of mullite.— Proc. Intern. Clay Conf. Stockholm, 1965.
- de Keyser W. L., Wollast R., de Laist. Contribution to the study of OH-group in kaolin.— Proc. Intern. Clay Conf., Stockholm, 1965.
- King E. G., Weller W. W. Low-temperature heat capacities and entropies at 298, 15° K of diasporé, kaolinite, dickite and halloysite.— Rep. Invest. Bur. of Mines U. S., 1961, N 5, 810.
- Kirsch H., Stratmann K. Löslichkeitsuntersuchungen an getemperten Tonmineralen und Schiefertonen.— Tonind. Ztg., 1959, Bd 83, N 18.
- Kissingen H. E. Reaction kinetics in DTA.— Analyt. Chem., 1957, v. 29, N 11.
- Krakek F. C. Polymorphism of sodium sulphate.— J. Phys. Chem., 1929, v. 33, 1281—1303.
- Krause O., Wöhner H. Über die Vorgänge beim Brennen Technischer.— Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1932, Bd 13, 485.
- Lehiri R., Bhattacharjee R. Identification of the clay minerals in soils by DTA.— Principles and method.— Geogr. Rev. India, 1960, v. 22, N 4.
- Le Chatelier H. De l'action de la chaleur sur les argiles.— Bull. Soc. Franç. Mineral., 1887, v. 10, 204—211.
- Lehmann H., Fahhn R. Differential thermoanalytische Untersuchungen von Kaolinen, die einheitlich mit austauschfähigen Kationen belegt sind.— Tonind. Ztg., 1955, Bd 79, N 1—2.

- Löcsei B. P. Neue Beiträge zum Beweis der Existenz des Metakapöinitzustandes.— Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1963, Bd 40, N 1.
 Löcsei B. P. Thermogravimetriche Untersuchungen der Mullitbildung im System kaolinit-AlF₃.— Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1965, Bd 42, N 7.
 Lundin S. T. Experimental kinetic data on the formation of mullite in some kaolin clays.— Geol. foren., Stockholm förhandl., 1958, v. 80, N 4.
 Lyon R. J. P., Tuddenham W. H. Infra-red determination of the kaolin group minerals.— Nature, 1960, v. 185, N 4716.
 McEwan D. The nomenclature of the halloysite minerals.— Mineral. Mag., 1947, v. 28, N 196, 36—44.
 McEwan M. C. Complex formation between montmorillonite and halloysite and certain organic liquids.— Trans. Faraday Soc., 1948, v. 44, N 306.
 Mackenzie R. C. Differential thermal investigation of clays.— London, 1957.
 Mackenzie R. C., Miln A. A. The effect of grinding on micas.— Clay Minerals Bull., 1953, v. 2, 57—62.
 Marek H. W. Quantitative differential thermal analysis of clay and other minerals.— Amer. Mineral., 1956, v. 41, N 3—4.
 Martin R. T. Clay-carbonate-soluble salt interaction during DTA.— Amer. Mineral., 1958, v. 43, N 7—8.
 Martinez E. Effect particle size on thermal properties of serpentine.— Amer. Mineral., 1961, v. 46, N 7—8.
 McLaughlin R. J. W. DTA of kaolinite-illite mixtures.— Trans. Brit. Ceram. Soc., 1960, v. 59, N 5.
 McLaughlin R. J. W. Effect of dilution on the shape of DTA curves of kaolinite.— Trans. Brit. Ceram. Soc., 1961, v. 60, N 3, 177—190.
 McLaughlin R. J. W. Slope ratios of differential thermal curves of dickite.— Clay Minerals Bull., 1962, v. 5, N 27.
 Mehmel M. Über die Structur vom Halloysit und Metahalloysit.— Z. Kristallogr., 1935, Bd 3, 90.
 Mehmel M. Beiträge zur Frage des Wassergehaltes der Mineral kaolinit, Halloysit und Montmorillonit.— Chem. Erde, 1937, Bd 11, N 1.
 Mellor J. W., Holdcroft A. D. Chemical constitution of kaolinite molecule.— Trans. Brit. Ceram. Sci., 1911, v. 10, 94—120.
 Melka K., Stempok M. The determination of dickite from Cinovec (Zinnwald).— Czechoslovakia Acta Universitatis Carolinae, Geologica, Suppl. 1, 1961.
 Miller J. G. An infrared spectroscopic study of the isothermal dehydroxylation of kaolinite at 470°, 800°.— J. Phys. Chem., 1961, v. 65, N 5.
 Miller W. D., Keller W. D. Differentiation between endellite-halloysite and kaolinite by treatment with potassium acetate and ethylene glycol.— Clays and clay minerals, 1963, v. 10.
 Mitra G. B. Structure defects in kaolinite.— Z. Kristallogr., 1963, Bd 119, N 3—4.
 Mukherjee A. K. Effect of impurities on DTA curves of kaolin.— Sci. and Culture, 1955, v. 21, N 1.
 Murray H. H. Structural variations of some kaolinites in relation to dehydrated halloysite.— Amer. Mineral., 1954, v. 39, N 1—2.
 Murray H. H., Lyons S. C. Correlation of paper-cutting quality with degree of crystal perfection of kaolinite.— Clays and clay minerals, Proc. IV, Natl. conf., Washington, 1956.
 Murray P., White E. Kinetics of clay dehydration.— Clay Mineral Bull., 1955, v. 2, N 13.
 Nakahira M. The thermal transformation of kaolinite and halloysite.— Mineral. J. (Japan), 1954, v. 1, 129—139.

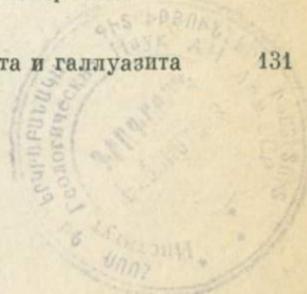
- N a k a h i r a M. Electrical resistance measurements of kaolinite and serpentine powders during dehydroxylation.— Clays and clay minerals, Proc. 12, Natl. conf. on clays, 1963. N. Y., Pergamon Press, 1964.
- N a k a i T., F u k a m i J. Change of the true specific gravity of kaolin on heating.— J. Soc. Chem. Inst. Japan, 1934, v. 37, N 8.
- N a k a m u r a S., N o g u c h i C. The effect of admixtures on DTA curve of kaolin.— J. Ceram. Ass. Japan, 1957, v. 65, 253—259.
- N e u m a n n B., K ö b e r S. Zur Kenntnis der Tonsubstanz.— Sprechaal, 1926, Bd 59, 607.
- N o r t o n F. H. Critical study of the differential thermal method for identification of clay minerals.— J. Amer. Ceram. Soc. 1939, v. 22, N 1.
- O k u d a H., K a t o Ch., I t o T., Formation of mullite from kaolin minerals at temperatures lower than 900° C.— J. Ceram. Ass. Japan, 1961, v. 69, 149—160.
- P a r m e l l e C. W., R o d o i q u e s A. R. Catalytic mullitization of kaolinite by metallic oxides.— J. Amer. Ceram. Soc., 1942, v. 25, N 1.
- P a t t e r s o n R. C. Differential thermal analysis.— Bull. Amer. Ceram. Soc., 1953, v. 32, N 4.
- P a t t w a r d h a n D. K. The heat at dehydration of Georgia kaolin.— Indian Ceram., 1962, v. 9, N 7.
- P o s p i š i l Z. Application of the first exothermal peak (in DTA) for the quantitative determination of kaolinite.— Silikáty, 1959, v. 3, N 1.
- R a d c z e w s k i O. E., S c h ä g e l J. Ultramikrotomschnitte von Kaolin. Ein Beitrag zum Metakaolinit-Probleme.— Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1962, Bd 39, N 1.
- R e n n e n H., S c h w i e t e H. E. Reactions of kaolinite and calcium oxide between 450° C and 800° C.— Proc. 7, Conf. Silikate Ind., Budapest, 1965.
- R i c h a r d M., Bilen energetique detransitions ferroparaelectriques. Thèse, Lyon, 1963.
- R i c h a r d s o n H., W i l d e . X-ray study of the crystalline phases that occur in fired clays.— Trans. Brit. Ceram. Soc., 1952, v. 51, N 7.
- R i c k e R., M a u v e L. Vur Frage des Nachweises der mineralischen Bestandteile der Kaoline.— Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1942, Bd 23, N 4.
- R i n n e F. Röntgenographische Diagnostic beim Brennen von Kalkstein, Dolomit, Kaolin und Climber.— Z. Kristallogr., 1924, Bd 61, N 1—2.
- R o w l a n d R. A. Differential thermal analysis of clays and carbonates.— Bull. Div. Mines. Natur. Resources. State Calif., 1955, N 169.
- R o y R., B r i n d l e y G. W. A study in the hydrothermal reconstitution of kaolin minerals.— Clays and clay minerals, Proc. IV, Natl. conf., Washington, 1956.
- R o y R., F r a n c i s E. F. Notes and news on the distinction of sillimanite from mullite by infra-red techniques.— Amer. Mineral., 1953, v. 38, N 7—8.
- R o y R., O s b o r n E. F. The system $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$.— Amer. Mineral., 1954, v. 39, N 11—12.
- R o y R., R o y D. M., F r a n c i s E. F. New data on thermal decomposition of kaolinite and halloysite.— J. Amer. Ceram. Soc., 1955, v. 38, N 6.
- R u o t s a l a A. P. Solid state formation of anorthite from some clays mineral-calcium mineral mixtures.— Amer. Mineral., 1963, v. 48, N 7—8.
- S a b a t i e r G. Le mesure des chaleurs de transformation a l'aide de l'analyse thermique differentielle. Part I—II.— Bull. Soc. Frans. Mineral. et Cristallogr., 1954, v. 77, N 4—6.
- S a n d L. B., B a t s s Th. F. Quantitative analysis of endellite, halloysite and kaolinite by DTA.— Amer. Mineral., 1953, v. 38, N 3—4.
- S a n d L. B., O r m s b y W. C. Evaluation of methods for quantitative analysis of halloysite-kaolinite clays.— Clays and clay minerals, Proc. II, Natl. Conf. Publ. 327, Washington, 1954.

- Santos P., Santos H., Brindley G. W. Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays. Part 2. Some Brazilian kaolins.— Amer. Mineral., 1964, v. 49, N 11—12.
- Santos P., Brindley G. W., Santos H. Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays.— Part 3. A fibrous kaolin minerals from Piedade, Brasil. Amer. Mineral., 1965, v. 50, N 5—6.
- Sarkar M., Chatterjee B. Properties of mixtures of clay minerals. Part I.— J. Indian Chem. Soc., 1961, v. 38, N 9.
- Schaffer G. M., Russell M. B. DTA as a quantitative measure of clay minerals content.— Soil Sci., 1942, v. 53, N 5.
- Schmidt E. R., Heckrodt R. A dickite with an elongated crystal habit and its dehydroxylation.— Mineral. Mag., 1959, v. 32, N 247.
- Schräml W., Becker F. Die Vakuum differential thermoanalyse einiger Minerale und einiger Erden im Vergleich zur Differenzialthermoanalyse in Luft.— Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1960, Bd 37, N 5.
- Sen a S., Gun a S. K. The effect of heat on the base exchange capacity of a kaolinite clay and its structural implication.— Proc. Intern. Clay Conf. Stockholm, Pergamon Press, 1963.
- Sewell E. C. The consequences for DTA of assuming a reactions to be first order.— Clay Minerals Bull., 1955, v. 2, N 13.
- Shigegu M., Isao K., Yoichi N. Changes of dynamic properties of some kaolin minerals by heat treatment.— Bull. Chem. Soc., Japan, 1959, v. 32, N 4.
- Silverb erg L. Influence of organic matter on DTA clays.— Proc. roy. Swed. Geotechn. Inst., 1955, N 11.
- Slaughter M., Keller W. D. High-temperature phases from impure kaolin clays.— Bull. Amer. Ceram., Soc., 1959, v. 38, N 12.
- Smith H. A. Simple method of thermal analysis permitting quantitative measurement of specific and latent heats.— AIMME, Techn. Publ. 1100, 1939.
- Smothers W., Jao Chiang. DTA. Theory and practice. N. Y., 1958.
- Soliman M. R. Thermodynamic of the various high-temperature reaction of kaolinite.— Clays and clay minerals. Proc. 12, Natl. conf. N. Y., Pergamon Press, 1964.
- Speil S. DTA of clay and aluminous materials.— Bur. Mines, Techn. Pap. N 664, Washington, 1944.
- Ston L. Thermal dehydration of minerals of the kaolinite group.— Bull. Acad. Polon. Sci., ser. geol. et geogr., 1964, v. 12, N 3.
- Stone R., Rowland R. DTA of kaolinite and montmorillonite under water vapor pressures up to six atmospheres.— Clays and clay minerals.— Proc. 3. Conf., Washington, 1955.
- Stubican V. Residual hydroxyl groups in the metakaolin range.— Mineral. Mag., 1959, v. 32, N 1.
- Sudo T. Mineralogical study on clays of Japan. Tokyo, 1959.
- Takahashi H. Thermal effects of some kaolin minerals.— Bull. Chem. Soc. Japan, 1958, v. 31, N 9.
- Takahashi H. Effect of dry grinding on kaolin minerals.— Clays and clay minerals. Proc. 6, Conf., N. Y., 1959a.
- Takahashi H. Wet grinding on kaolin minerals.— Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, v. 32, N 4. | |
- Tammann G., Pappé W. Über den Wasserkerlust des Kaolins und sein Verhalten im festen Zustand zu den Carbonaten und Oxyden der Erdalkalien.— Z. Anorg. Allg. Chem., 1923, Bd 127, N 1.
- Tarte P. Le distinction mullite-silimanite par spectrometrie.— Silicat. Ind., 1959, v. 24, N 1. | | |
- Taylor H. F. Homogeneous and inhomogeneous mechanisms in the dehydroxylation of minerals.— Clay Minerals Bull., 1962, v. 5, N 28.

- Taylor H. F. Crystallographic aspects of high temperature transformations of clay minerals.— Clay and clays minerals, Proc. 12, Conf. N. Y., 1964.
- Toussaint F., Fripiat J., Castuché M. Dehydroxylation of kaolinite. Part 1. Kinetics.— J. Phys. Chem., 1963, v. 67, N 1.
- Tscheschwili L., Büsse W., Weyl W. Uder der Metakaolin.— Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1939, Bd 20, N 6.
- Tsuzuki Y. Mechanism of the 980° exotherm of kaolin minerals.— J. Earth Sci., Nagoya Univ., 1961.
- Tsuzuki Y., Nagasawa K. DTA curves for clay minerals as related to the kinetics of their dehydration.— J. Earth Sci., Nagoya Univ., 1957, v. 5, N 2.
- Vaughan F. Energy changes when kaolin minerals are heated.— Clay Minerals Bull., 1955, v. 2, N 13.
- Vaughan F. Effect of heat on kandite containing clays.— Trans. Brit. Ceram. Soc., 1958, v. 57, N 1.
- Veniale F. Considerazioni su alkuni metodi di determinazione quantitativa dei minerali del gruppo del kaolino mediante d'ATD.— Cermica, 1961, v. 16, N 7.
- Vernadsky V. I. The action of heat on kaolinite and kaolinitic clays.— Trans. Brit. Ceram. Soc., 1924—1925, v. 24, N 1.
- Vicente A. F., Covandonga R. Influencia de los cationes de cambio sobre la cinetica de deshidracion de la haloisita.— An. Edafol. y fisol. Veget., 1959, v. 18, N 11.
- Wada K. An interlayer complex of halloysite with NH₄Cl.— Amer. Mineral., 1959, v. 44, N 11—12.
- Wahl F. M. Effect of impurities on kaolinite transformation as examined by high-temperature X-ray diffraction.— «Advances X-ray analysis», 1962, v. 5.
- Wahl F. M., Grim R. E. High-temperature DTA and X-ray diffraction studies of reactions.— Clays and clay minerals, Proc. 12, Conf., Washington, 1964.
- Weber J. N., Roy R. Dehydroxylation of kaolinite, dickite and halloysite: DTA curves under 15 to 10 000 psi.— J. Amer. Ceram. Soc., 1965, v. 48, N 6.
- West R. R. High-temperatures reactions in kaolin type clays.— Bull. Amer. Ceram. Soc., 1957, v. 36, N 2.
- Wiegmann J., Horte C. H. Über die exotherme Reaktion des Metakaolins zwischen 950 und 1000° C.— Z. Anorg. u. Allgem. Chem., 1956, Bd 286, N 5—6.
- Wiegmann J., Horte C. H., Sücker I. Zur Unterscheidung von Sillimanit und Mullit in sehr feinkristallinen Proben.— Silikatechnik, 1958, Bd 9, N 8.
- Wiegmann J., Krauz G. Einige Beobachtungen über die Veränderungen des Kaolinit beim Mahlen.— Silikatechnik, 1957, Bd 8, N 12.

СОДЕРЖАНИЕ

<u><i>А. И. Цветков</i></u> , <u><i>З. П. Ершова</i></u>	5
Термоаналитическое исследование tremолита и актинолита.	5
<u><i>Ю. К. Андреев, И. В. Шумихина</i></u>	
К вопросу о характере воды в магнезиоарфведсонит-асбесте	34
<u><i>Т. В. Маринина, Т. Н. Красавина</i></u>	
К вопросу о термографии графитов и углей Ногинского месторождения	38
<u><i>А. Г. Котлова, Н. И. Щепочкина</i></u>	
Термоаналитическое исследование варисцитов месторождения Сарырай	44
<u><i>Т. А. Зиборова, В. В. Наседкин</i></u>	
Применение термического анализа и инфракрасной спектроскопии при диагностике кристобалита и тридимита	73
<u><i>Г. В. Геахария Т. В. Батиашвили</i></u>	
Исследование некоторых свойств природного и синтетического морденита	81
<u><i>В. П. Иванова, В. Н. Москалева</i></u>	
О диагностике минералов группы гидроталькита в серпентинитах методом термического анализа	91
<u><i>П. П. Смолин</i></u>	
Термические превращения и продукты нагревания талька	106
<u><i>Ю. А. Гуляницкий</i></u>	
Термографическое исследование высокоглиноземистых пород Южного Тимана	116
<u><i>Е. Л. Розинова, Б. К. Касатов</i></u>	
Термическое и рентгенографическое исследование понтронита	124
<u><i>Г. О. Пилоян, Е. П. Вальяшихина</i></u>	
Термический анализ минералов из группы каолинита и галлуазита	131



УДК 549.643.21 : 549.643.22

Термоаналитическое исследование тремолита и актинолита. Цветков А. И., Ершова З. П. Сб. «Термоаналитические исследования в современной минералогии». Изд-во «Наука», 1970.

Проведено термографическое изучение наиболее распространенных представителей амфиболов — тремолита и актинолита. Термограмма тремолита характеризуется наличием эндотермического эффекта при $1100-1200^{\circ}\text{C}$, обусловленного удалением конституционной воды и одновременно распадом кристаллической решетки. Термоаналитической характеристикой актинолита является эндотермический эффект, связанный с распадом кристаллической решетки при удалении структурной воды. Окисление Fe^{+2} в актинолите начинается с 500°C и только в присутствии кислорода. Механизм окисления сходен с механизмом окисления крокидолита, предложенным Аддисоном и др. При определении количества структурной воды по кривым изменения веса необходимо вводить поправку на количество окисленного Fe^{+2} . Табл. 7, илл. 12, библ. 30 назв.

УДК 549.643.26

К вопросу о характере воды в магнезиоарфведсонит-асбесте. Андреев Ю. К., Шумихина И. В. Сб. «Термоаналитические исследования в современной минералогии». Изд-во «Наука», 1970.

Исследована дегидратация магнезиоарфведсонит-асбеста с помощью бюретки Берга. Регистрация предварительно прокаленного образца и повторное прокаливание показали, что адсорбционная вода в асбесте выделяется до $500-600^{\circ}\text{C}$. Этот факт следует учитывать при проведении химических анализов. Табл. 2, илл. 1, библ. 2 назв.

УДК 549.212

К вопросу о термографии графитов и углей Ногинского месторождения. Маринина Т. В., Красавина Т. Н. Сб. «Термоаналитические исследования в современной минералогии». Изд-во «Наука», 1970.

Термографически изучены графиты и угли Ногинского месторождения. Начало экзотермического эффекта на термограммах изученных проб колебается в интервале $390-680^{\circ}\text{C}$ и зависит от степени метаморфизма органического вещества. Одновременное присутствие графитов разной степени метаморфизма отражается на термограмме раздвоением экзотермического эффекта. Открывается возможность определять степень метаморфизма пород термографическим путем. Табл. 1, илл. 3, библ. 14 назв.

УДК 549.755.243

Термоаналитическое исследование варисцитов месторождения Сарысай. Котлова А. Г., Шепочкина Н. И. Сб. «Термоаналитические исследования в современной минералогии». Изд-во «Наука», 1970.

Проведено термическое, химическое, микроскопическое и рентгенографическое исследование двух образцов варисцита месторождения Сарысай, из которых один оказался варисцитом (I), а другой (II) смесью варисцита с клиноварисцитом.

На кривой ДТА II имеется только один эндотермический эффект при $180-230^{\circ}\text{C}$, свидетельствующий об одноступенчатой потере воды (не считая некоторой потери адсорбированной воды); на кривой ДТА I эндотермический эффект двухступенчатый: перегиб при $160-180^{\circ}$ и основной пик при 270° (адсорбированная вода отсутствует).

Конечным продуктом нагревания I и II является алюмофосфатридимит. Переход от исходной структуры к структуре алюмофосфатридимита у II протекает постепенно, осуществляется легче, без термических эффектов на кривой ДТА; у I этот переход затруднен и сопровождается экзотермическим эффектом около 650°C .

Растирание обоих образцов затрудняет образование новой фазы и вызывает появление экзотермического эффекта на кривой ДТА II около $750-850^{\circ}\text{C}$ и сдвиг экзотермического эффекта I в область высоких температур (950°C). Табл. 12, илл. 12, библ. 17 назв.

УДК 549.514.56 : 549.514.58

Применение термического анализа и инфракрасной спектроскопии при диагностике кристобалита и тридимита. Зиборова Т. А., Наседкин В. В. Сб. «Термоаналитические исследования в современной минералогии». Изд-во «Наука», 1970.

Четыре минерала тридимит-кристобалитового ряда были изучены с применением рентгеновского, дифференциального-термического методов и инфракрасной спектроскопии. Образец из Закарпатья отнесен к кристобалиту (эндотермический эффект при 240° максимум до 615 см^{-1} на инфракрасном спектре, отражение 4,0 на дебаограмме). Для тридимита из комплекса Артени (Армения) характерны эндотермический эффект при температуре 145° , полосы поглощения 795 и 477 см^{-1} и отражение 4,11 на рентгенограмме. Остальные два образца (Закавказье) обладают промежуточными характеристиками. Таким образом, устанавливается наличие последовательного перехода в ряду кристобалит-тридимит. Табл. 1, илл. 2, библ. 9 назв.

УДК 549.678

Исследование некоторых свойств природного и синтетического морденита. Гвахария Г. В., Батиашвили Т. В. Сб. «Термоаналитические исследования в современной минералогии». Изд-во «Наука», 1970.

Исследован процесс дегидратации и регидратации синтетического и природного морденита термографическим методом. Синтетический морденит сохраняет структуру и адсорбционные свойства до 800°C , природный — до 1000°C . Различие в термическом поведении образцов объясняется различием в химических составах: природный морденит отвечает известково-натриевой форме, а синтетический — натриевой. Табл. 1, илл. 6, библ. 28 назв.

УДК 549.525.1 : 549.525.2

О диагностике минералов группы гидроталькита в серпентинитах методом термического анализа. Иванова В. П., Москалева В. Н. Сб. «Термоаналитические исследования в современной минералогии». Изд-во «Наука», 1970.

Описаны методы термографической диагностики минералов группы гидроталькита: стихтита, пироаурита и манассента. Регистрация кривой изменения веса одновременно с кривой ДТА позволяет количественно определять названные минералы при тесном срастании их с серпентинами и хризотил-асбестами и отличать стихтит от манассента и пироаурита. Табл. 4, илл. 7, библ. 22 назв.

УДК 549.623.8 : 536.4 : 621.315.6

Термические превращения и продукты нагревания талька. Смолин П. П. Сб. «Термоаналитические исследования в современной минералогии». Изд-во «Наука», 1970.

Критически рассмотрены новые данные по топотекции главного и природе второстепенных термических эффектов талька, полиморфизму продуктов его нагревания, их значение для выявления вариаций смешанно-слойного состава минерала, а также контроля и стабилизации свойств энстатитовой керамики. Илл. 1, библ. 31 назв.

УДК 549.52.44 : 549.623.91

Термографическое исследование высокоглиноземистых пород Южного Тимана. Гулянчик Ю. А. Сб. «Термоаналитические исследования в современной минералогии». Изд-во «Наука», 1970.

Высокоглиноземистые породы Южного Тимана исследованы термографическим методом. Показана перспективность термического анализа как быстрого и дешевого метода, позволяющего ускорить темпы поисково-разведочных работ на бокситы. Табл. 2, илл. 2, библ. 9 назв.

УДК 549.623.92

Термическое и рентгенографическое исследование нонtronита. Розинова Е. Л., Касатов Б. К. Сб. «Термоаналитические исследования в современной минералогии». Изд-во «Наука», 1970.

Термографически и рентгенографически исследовано поведение нонtronита при нагревании. В интервале 50 — 400°C (I эндотермический эффект) происходит выделение межслоевой воды. В интервале 300 — 600°C (II эндотермический эффект) удаляется конституционная вода из октаэдрических слоев. В интервале 750 — 950°C происходит удаление последних остатков воды ($0,8$ — $1,4\%$). Распад

структуре и образование новых фаз происходит в интервале 800—900° С (I экзотермический эффект). В интервале 1100—1200° С наблюдается образование кристобалита. Табл. 4, илл. 1, библ. 10 назв.

УДК 549.623.91 : 549.623.95

Термический анализ минералов из группы каолинита и галлуазита. Пилоян Г. О., Вальяшихина Е. П. Сб. «Термоаналитические исследования в современной минералогии». Изд-во «Наука», 1970.

Критически рассмотрены данные по термоаналитическим свойствам каолинита, диккита, галлуазита и гидрогаллуазита. Интерпретация высокотемпературных превращений дана с точки зрения их топотактического механизма. Рассмотрены факторы, влияющие на термические кривые глинистых минералов, и способы, позволяющие оценить степень их влияния. Описаны термографические методы качественного и количественного определения названных минералов в различных природных и искусственных смесях, методы изучения теплофизических свойств и кинетики дегидратации глинистых минералов. Табл. 3, илл. 35, библ. 300 назв.

Термоаналитические исследования в современной минералогии

Утверждено к печати
Институтом геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и geoхимии

Редактор Н. Г. Баталиева
Обложка художника В. А. Назарова
Технический редактор Т. А. Прускова, И. А. Макогонова

Сдано в набор 17/VII-1969. Подписано к печати 11/II-1970 г.
Формат 60×90 1/16. Бумага № 2. Усл.-печ. л. 14. Уч.-изд. л. 13,7
Тираж 1250 экз. Т-00669. Тип. зал. 2704

Цена 1 р. 32 к.

Издательство «Наука». Москва К-62, Подсосенский пер., д. 21

2-я типография Издательства «Наука». Москва Г-99, Шубинский пер., 10

ИСПРАВЛЕНИЕ

<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Должно быть</i>
177	Фиг. 11 Подпись	Термограммы каолинита, растягивавшегося различные промежутки времени	Дериватограмма каолинита (М-ние Прославновское, навеска 400 <i>мг</i>)

17567

1 р. 32 коп.

ЗАРУБЕЖНОЙ



ИЗДАТЕЛЬСТВО · НАУКА ·