

МИНЕРАЛОГИЯ

Д. С. БЕЛЯНИН, член-корреспондент Академии Наук СССР
К ХАРАКТЕРИСТИКЕ МИНЕРАЛА «МОНОТЕРМИТА»

С минералом этим встретились мы впервые примерно 6—7 лет тому назад при следующих обстоятельствах. Летом 1931 г. к нам обратилась за консультацией научная сотрудница Керамического института И. Б. Калер по поводу не вполне ей понятной микроскопии одного исследованного ею препарата часов-ярской глины. Согласно данным В. И. Исколюя и Т. Е. Красенской (1929 г.) в минералогическом составе этой глины должны были бы принимать существенное участие три минерала: каолин, кварц и мусковит, а между тем в препарате Калер различался один только тонкочешуйчатый мусковит. Нас крайне заинтересовало это явление, и для того чтобы лучше ориентироваться в нем, мы несколько детальнее исследовали как препарат Калер, так и ряд других препаратов из часов-ярской и подобных ей попаснянской, губинской и прочих глин.

Оказалось при этом, что явление повторяется, но то, что на первый взгляд представлялось нам мусковитом или серицитом, на самом деле, судя по светопреломлению вещества ($N=1.55-1.57$), скорее должно быть рассматриваемо как минерал каолиновой группы. От типичного каолина кристаллооптически его отличает лишь слюдоподобное повышенное против нормы для каолина двупреломление: $N_g-N_p=0.02-0.03$ (у каолина оно 0.006, у мусковита 0.04).

Осенью того же года независимо от нас заинтересовался часов-ярской глиной К. Г. Куманин, определивший другое ее крайне любопытное свойство—одну только эндотермическую остановку на кривой ее нагревания при 550° вместо двух присущих истинному каолину остановок: 1) той же эндотермической и 2) экзотермической при $900-950^\circ$. После частного нам о том сообщения со стороны К. Г. Куманина тот же термический анализ был повторен Х. С. Никогосяном также и на наших препаратах. Результаты точно совпали с полученными К. Г. Куманиным. Материал последнего, предоставленный им в наше распоряжение, оказался в свою очередь микроскопически тождественным с нашим.

С целью привлечь к установленному таким образом Куманиным и нами оригинальному минералу внимание специалистов мы назвали его X-минералом и напечатали о нем заметку в Бюллетене Керамического института⁽¹⁾. В заметке этой между прочим содержалась попытка хотя бы ориентировочно подойти и к химическому составу X-минерала, для чего были использованы 1) произведенный на Ленинградском заводе оптических стекол анализ материала, изучавшегося К. Г. Куманиным, им нам сообщенный, и 2) богатый аналитический материал из работы В. И. Исколюя⁽²⁾. В нижеследующей таблице данные Бюллетеня приведены в несколько сокращенном виде,

но зато к ним присоединен еще один новый химический анализ, выполненный позднее уже на нашем материале Г. Б. Пригожиной.

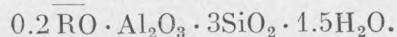
	1	2	3	Среднее из 2 и 3	Мол. кол.
SiO ₂	52.56	53.98	54.31	54.15	0.9016
TiO ₂	0.60	1.29	1.03	1.16	0.0145
Al ₂ O ₃	33.11	31.12	30.42	30.72	0.3014
Fe ₂ O ₃	1.06	0.97	1.18	1.07	0.0067
MgO	0.03	0.49	0.48	0.48	0.0119
CaO	0.56	0.78	0.57	0.67	0.0120
Na ₂ O	3.56	0.65	0.44	0.54	0.0087
K ₂ O		2.60	2.98	2.74	0.0397
SO ₃	Не обнаруж.	0.07	0.20	0.13	—
Гумус	Не обнаруж.	0.23	Не обнаруж.	—	—
П. прок.	8.32	8.47	8.39	8.43	0.4679

1. Анализ Ленинградского завода оптических стекол.

2. Среднее из 4 анализов часов-ярских глин, специально исследованных в Керамическом институте [из работы В. И. Исколя⁽⁵⁾].

3. Анализ Г. Б. Пригожиной.

Из молекулярных данных таблицы, после отнесения их к Al₂O₃ как к единице, возникает такая приблизительно химическая формула X-минерала:



По этому вопросу (но без оптики и без химических расчетов) была напечатана статья К. Г. Куманина в Трудах Петрографического института Академии Наук⁽⁶⁾.

После означенных работ мы продолжали интересоваться X-минералом, причем обнаружили его как более или менее существенную составную часть в весьма многих наших советских глинах. Вполне вероятно, что тот же самый X-минерал присутствует также и во многих зарубежных глинах, на что хотелось бы обратить внимание наших иностранных товарищей. Ср. например данные по мусковитоподобному минералу из Северной Каролины у Росс и Керра⁽⁹⁾ (1930 г.) и т. п. Для большей определенности в позднейших наших работах мы стали называть наш X-минерал монотермитом или эндотермитом (одна—и именно эндотермическая—остановка на кривой нагревания вещества).

В Керамическом институте, как говорилось выше, произведен был Г. Б. Пригожиной специальный химический анализ монотермита. Изучая его, мы обратили внимание на то, что он, как и все другие анализы института, относится не к воздушно-сыхому веществу, но к веществу, высушенному при 105°. Поэтому дополнительно, по нашей просьбе, Г. Б. Пригожина определила также и потерю в весе при 105° воздушно-сухого ее препарата, оказавшуюся равной 3.12% (мол. кол. 0.1732). Учтя теперь эту так называемую «влажность» при выводе окончательной химической формулы монотермита, мы получили для этой последней следующее выражение:



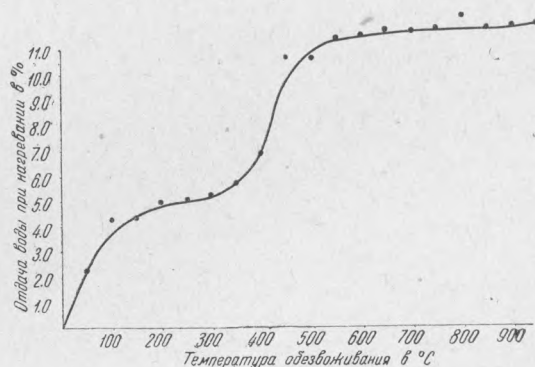
Л. М. Куприянова изучала в том же Керамическом институте предельное обезвоживание монотермита при различных температурах. Построенная на основании ее данных кривая обезвоживания представлена на фигуре.

Согласно данным Пригожиной и диаграмме Куприяновой общее содержание воды в монотермите, как видим, почти такое же, как и в нормальном каолине. Несколько меньшая все же ее цифра вполне может объясняться, с одной стороны, недостаточной чистотой наших препаратов (примесь кварца и, может быть, отчасти слюды), а с другой, — частичным замещением воды в монотермите металлическими основаниями и в первую очередь K_2O .

Степень связанности воды в том и другом минерале отнюдь не одинаковая. В то время как $0.5 H_2O$ из монотермита удаляется отдельно от прочих $1.5 H_2O$ уже при 100° , в каолине все $2 H_2O$ сохраняются почти полностью до $300\text{—}400^\circ$, при которых возникает сплошное и бурное их выделение.

При более внимательном изучении вопроса означенная противоположность однако же несколько сглаживается.

Сошлемся здесь прежде всего на Кернера и Зальманга, показавших, что если подвергать типичный цеттлицкий каолин изотермическому разложению, т. е. дегидратации под вакуумом при постоянной температуре,



то вместе с влажностью всегда уходит из каолина еще и $0.5 H_2O$, так что и здесь химически связанной гидратной водой можно считать лишь $1.5 H_2O$ (4). Напомним далее опыты Хирша и Дэвилла (7) по двойному обмену между цеттлицким каолином и расплавленным азотнокислым калием при 500° ; обменивались с K_2O селитры только $0.5 H_2O$ каолина, следовательно как раз то количество ее, которое менее прочно связано в составе каолина, так же как и у монотермита. Характерно в связи с этим, что опыты двойного обмена с селитрой, повторенные Л. М. Куприяновой на преображенском каолине и на часов-ярском монотермите, дали совершенно сходные и такие же, как у Хирша и Дэвилла, результаты.

По сравнению с нормальными каолинами монотермит, как мы видели выше, более богат SiO_2 и содержит значительные количества оснований (K_2O).

Что касается первого обстоятельства, то оно может объясняться, с одной стороны, небольшой примесью кварца в наших препаратах, а с другой, — некоторым избытком SiO_2 который может входить и в самую конституцию монотермита по аналогии с тем, как некоторые каолины также бывают обогащены сверх нормы SiO_2 [то же почти отношение 1:3 между Al_2O_3 и SiO_2 , согласно Росс и Керру (9)].

В отношении K_2O нам остается повторить уже высказанное выше предположение, что и она входит, хотя бы частично, в самую молекулу монотермита. Именно этим по нашему представлению объясняются и специальные особенности монотермита: 1) повышенное его двупреломление и 2) отсутствие экзотермической остановки на кривой его нагревания.

Сущность экзотермической реакции, как нам приходилось указывать, заключается или в соединении тонкодисперсных Al_2O_3 и SiO_2 , возникших при его обезвоживании, в молекулу муллита (наше объяснение) или же в кристаллизации аморфного глинозема в $\gamma-Al_2O_3$ [объяснение Инслея⁽⁸⁾].

Безразлично, соглашаться ли с тем или другим объяснением, но минерализующее действие K_2O во всяком случае должно способствовать преждевременному (при более низких температурах) выкристаллизовыванию $\gamma-Al_2O_3$, сводящему в той или иной мере на-нет экзотермическое развитие реакции при более высоких температурах ^(2,3).

Поступило
15 II 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. С. Белянкин, Бюлл. Керам. ин-та, № 1, 40—45 (1932). ² Д. С. Белянкин, Тр. Второго совещ. по эксп. минерал. и петрограф., 41—44 (1937).
³ Д. С. Белянкин и В. П. Иванова, Сб. к 50-летию научн. деятельн. акад. В. И. Вернадского, 1, 554—562 (1936). ⁴ Г. Зальманг, Физ. и хим. основы керамики, перев. с нем., 66 (1935). ⁵ В. И. Искюль, Тр. Керам. ин-та, вып. 20, 30—87 (1929). ⁶ К. Г. Куманин, Тр. Петрограф. ин-та А.Н., вып. 4, 101—109 (1933). ⁷ H. Hirsch u. W. Dawill, Ber. d. Deutsch. Keram. Ges., 14 (1933). ⁸ H. Insley a. R. Ewell, J. Res. Nat. Bur. Stand., 14 (5), 615—627 (1935). ⁹ C. S. Ross a. P. F. Kerr, U. S. Depart. of the Inter. Geol. Survey, Prof. Pap., 165—E, 151—176 (1930).