

ГЕОХИМИЯ

Д. С. БЕЛЯНКИН, член-корреспондент Академии Наук СССР,  
и В. П. ИВАНОВА

**К ВОПРОСУ ОБ ОТНОШЕНИИ К ВОЗВЫШЕННЫМ ТЕМПЕРАТУРАМ  
МОНТМОРИЛЛОНИТА**

Согласно исследованиям нового времени монтмориллонит, подобно каолину, является существенной составной частью весьма многих глин, причем он определяет собою в особенности поглотительные свойства этих последних (бентониты, флоридиновые глины). Физико-химия его, имеющая таким образом весьма большое как теоретическое, так и практическое значение, изучена еще недостаточно. В настоящей статье сообщаются в этом направлении некоторые новые данные, полученные авторами в порядке термического анализа ряда наших отечественных монтмориллонитовых глин.

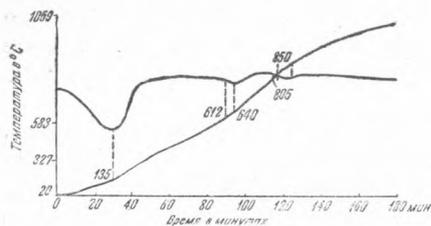
Впервые специальное термическое исследование монтмориллонита произведено было, как известно, А. Ле-Шателье<sup>(2)</sup> ровно 50 лет тому назад (1887 г.). На кривой нагревания этого минерала из месторождения Монтмориллон констатированы были названным ученым три отдельные эндотермические остановки: при 150, 770 и 950°. В настоящее время подобная же кривая, но при употреблении более совершенного дифференциального метода, была получена Орседем и Кайер<sup>(3)</sup> (1933 г.), с остановками при 150, 720 и 820°; заметно понижена здесь таким образом 3-я остановка, с 950 на 820°, т. е. на 100° с лишним. Термическим анализом монтмориллонитов из ряда советских месторождений занимались в последние годы также и авторы настоящей работы; получены были при этом индивидуальные для них остановки, представленные в таблице. Скорость нагревания 6° в 1 мин.

Температуры эндотермических остановок на кривых нагревания советских монтмориллонитов

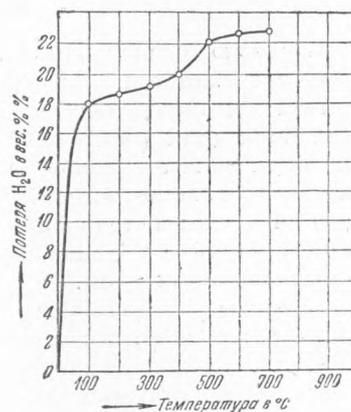
№ по пор.	Индивидуальные названия	Месторождения	Температуры в °С		
			1-й остановка	2-й остановка	3-й остановка
1	Асканит, 1-й обр. . . . .	Аскана, Грузия . . . . .	—135	612—640	805—850
2	Асканит, 2-й обр. . . . .	» » . . . . .	—182	630—667	820—842
3	Бентонитовая глина . . .	Ганджа, Азербайджан . .	—127	600—635	790—818
4	Кил . . . . .	Курцы, Крым . . . . .	—130	—640	779—826
5	Бейделлит . . . . .	Кобулеты, Грузия . . .	50—110	610—643	755—826
		Среднее . . . . .	50—137	613—649	790—832

По сравнению с Орседем и Кайер значительно, как видим, сдвинуты—снижены на  $100^{\circ}$  приблизительно—температуры 2-й остановки на всех без исключения кривых нагревания наших советских монтмориллонитов. Показанные в таблице температурные пределы, разделенные чертой, относятся: 1-я цифра к началу, а 2-я к максимальному развитию соответственной остановки. (Ср. кривую нагревания асканита № 1 на фиг. 1.)

Представляла большой научный интерес физико-химическая интерпретация всех трех остановок. Орсель и Кайер приписывали первую из них выделению из минерала адсорбционной, механически-связанной воды (15—20%), а 2-ю и 3-ю—освобождению конституционной воды (5—8%). Гофман, Эндель и Вильм<sup>(1)</sup> (1934 г.), анализируя рентгенограммы, с одной стороны, сырого монтмориллонита, а с другой,—продуктов его обезвоживания при разных температурах, высказали подобное же воззрение, причем адсорбционной воде ( $n=1$  мол.  $H_2O$ ) они приписывали между-пакетное положение в кристаллической решетке минерала, а конституционная вода (1 мол. отвечающая 5% вес.  $H_2O$ ) введена у них в самые пакеты; при удалении межпакетной воды монтмориллонит принимает строение пирофиллита.



Фиг. 1.



Фиг. 2.

Нас, как само собой понятно, все это не вполне удовлетворяло; непонятно именно было, почему же двумя, а не одной остановкой сопровождается выделение из монтмориллонита конституционной воды.

Для того чтобы так или иначе ориентироваться в создавшемся положении дел, мы обратились прежде всего к опытам по обезвоживанию монтмориллонита при нагревании его до разных температур. Опыты подобного рода производились различными авторами с весьма согласными у всех них результатами. Представленная в частности на фиг. 2 кривая обезвоживания получена была нами в свое время для случая монтмориллонита из Асканы № 1 с его 23%  $H_2O$ . При рассмотрении этой кривой различаются в пределах ее следующие четыре отдельных участка: от 0 до  $100^{\circ}$ —выделение 18%  $H_2O$ , от 100 до  $400^{\circ}$ —2%  $H_2O$ , от  $400^{\circ}$  до  $500^{\circ}$ —2%  $H_2O$  и от  $500^{\circ}$  до  $700^{\circ}$ —1%  $H_2O$ . На первом участке таким образом удаляется из минерала вся адсорбционная вода; что касается воды конституционной, то она начинает выделяться в небольшом количестве уже непосредственно после  $100^{\circ}$ ; процесс этот, довольно медленный вначале, при  $400^{\circ}$  получает скачкообразное ускорение, а затем после  $500^{\circ}$  приобретает вновь все более замедленный ход; при  $700^{\circ}$  достигается окончательное обезвоживание вещества. Если сравнивать теперь кривые фиг. 1 и 2, то вырисовывается непосредственно соответствие между двумя крутыми участками на 2-й кривой ( $0-100^{\circ}$  и  $400-500^{\circ}$ ) и между двумя же первыми остановками ( $50-133^{\circ}$  и  $613-649^{\circ}$ ) на 1-й кривой, а для 3-й остановки 1-й кривой на 2-й кривой мы не находим соответствия.

Что это действительно так, т. е. что 3-я эндотермическая остановка не имеет никакого отношения к обезвоживанию монтмориллонитового вещества, но отвечает какому-то дополнительному тепловому процессу в уже обезвоженном монтмориллоните, было доказано нами далее посредством еще и специальных дополнительных опытов, состоявших в том, что снимались кривые нагревания асканита после предварительного предельного его обезвоживания при температурах: 400, 450, 500 и 550°. Оказалось при этом, что как и следовало ожидать, в первых двух случаях исчезла на кривых нагревания лишь 1-я остановка; в третьем случае сверх того была ослаблена еще и 2-я остановка, а в четвертом случае она исчезла совсем; 3-я остановка во всех четырех случаях сохраняла неизменной свою интенсивность.

Доказав в предыдущем фактическую независимость 3-й эндотермической остановки монтмориллонита от процесса обезвоживания этого минерала, мы обратились в дальнейшем к пирофиллиту, с ангидрической формой которого Гофман, Эндель и Вильм сравнивают, по сказанному выше, строение обезвоженного монтмориллонита. На специально выполненной кривой нагревания классического березовского пирофиллита мы определили только одну эндотермическую остановку, при 630—680°, отвечающую, совершенно очевидно, как и у монтмориллонита, выделению из минерала конституционной воды. Поскольку адсорбционная вода в пирофиллите, как известно, отсутствует, постольку понятно отсутствие на той же кривой первой монтмориллонитовой остановки. Характерно однако же, что не находим мы на ней также и 3-й остановки монтмориллонита,—факт, противоречащий заключению Гофмана, Энделя и Вильма о тождестве кристаллического строения у обезвоженного пирофиллита и обезвоженного же монтмориллонита. В отношении обезвоженного пирофиллита мы располагаем в настоящее время только что опубликованными рентгенографическими данными Тило и Шунемана (1937 г.), согласно которым не только в процессе обезвоживания, но даже и дальнейшего нагревания обезвоженного минерала вплоть до температуры свыше 1000° он сохраняет в основном свою характерную для него кристаллическую решетку; лишь после 1100° решетка эта полностью распадается с образованием из элементов распада минералов муллита и кристобаллита.

Г. А. Ковалевым по нашей просьбе была произведена рентгенографическая съемка по методу Дебая следующих четырех препаратов асканитового монтмориллонита: 1) сырого материала, 2) его же, но нагревавшегося предварительно с той же скоростью, как при получении кривых нагревания, до температуры 700°, промежуточной между 2-й и 3-й остановками, и затем воздушно охлажденного, 3) того же асканита, нагревавшегося, как и в предыдущем случае, до температуры 900°, лежащей выше 3-й остановки, и воздушно охлажденного, и 4) асканита, нагревавшегося до 1100° с тем же воздушным охлаждением. Результаты получились следующие. Сырой асканит дал типичную рентгенограмму монтмориллонита, подобную рентгенограммам этого минерала у Хендрикса-Фрея, Керра и Нагельшмидта. В рентгенограмме асканита, нагревавшегося предварительно до 700°, еще сохранились в основном все линии первоначального вещества с небольшим лишь ослаблением интенсивности их. В рентгенограмме препарата, нагревавшегося до 900°, исчезли полностью все линии первоначального асканита; появились взамен их 4 новые линии, принадлежащие новому кристаллическому веществу. Рентгенограмма пробы, нагревавшейся до 1100°, показала наконец весьма интенсивное развитие этих 4 линий с прибавлением к ним также и еще множества новых линий, отсутствовавших во всех предыдущих рентгенограммах, а также и в приведенной для сравнения рентгенограмме пирофиллита.

Приведенные рентгенографические данные естественно истолковываются таким образом, что монтмориллонит в процессе своего обезвоживания еще сохраняет, подобно пирофиллиту, свою основную кристаллическую структуру, но что при дальнейшем нагревании эта структура быстро разрушается, что и вызывает на кривой нагревания 3-ю эндотермическую остановку. Начинающееся параллельно развитие за счет продуктов этого разрушения новой кристаллической фазы совершается настолько медленно, что не отзывается на кривой нагревания сколько-нибудь ощутительным образом.

Произведенное нами, дополнительное к рентгену, микроскопическое исследование соответственных препаратов показало, что после 2-й эндотермической остановки наш минерал в общем еще сохраняет свое дву-преломление и общий вид монтмориллонита, а после 3-й остановки появляется в пробе наряду с остаточным монтмориллонитом, слегка окрашенным в бурый цвет, также и новая фаза—изотропный минерал желтоватого цвета с  $n=1.535\pm 0.005$ . При дальнейшем повышении температуры количество этой новой фазы растет, и наконец (1 100° кривой нагревания) она полностью замещает собой первоначальный дву-преломляющий монтмориллонит.

Последний вопрос—какова же минералогическая природа этой изотропной фазы, возникающей в процессе нагревания монтмориллонита и не образующейся при нагревании пирофиллита?

Принимая во внимание химическую разницу между тем и другим минералом, состоящую в том, что в составе монтмориллонита кроме  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  присутствуют еще также и окислы типа  $RO$  с преобладанием среди них  $MgO$ , естественно напрашивалось предположение о возможном кордиеритовом составе нашего изотропного новообразования, с чем согласовалось более или менее и его светопреломление, но чему противоречило отсутствие у него дву-преломления, оптическая его изотропность. Произведенное Г. А. Ковалевым специальное рентгенографическое исследование показало, что фактически наш изотропный продукт структурно не имеет ничего общего с кордиеритом, но представляет собой совершенно особую оригинальную минералогическую фазу. Природа ее к сожалению остается пока нам неизвестной.

Общий же результат интерпретации кривой нагревания монтмориллонита остается таким образом следующий:

1. Первая эндотермическая остановка—выделение адсорбционной воды.
2. Вторая эндотермическая остановка—освобождение конституционной воды.
3. Третья остановка—разрушение решетки, аморфизация монтмориллонита.
4. Дальнейший ровный ход кривой—постепенная кристаллизация из аморфного вещества новой минералогической фазы и постепенное же укрупнение кристаллизации этой последней.

Поступило  
30 XII 1937.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> U. Hofmann, K. Endellu. D. Wilm, Ang. Ch., 47, 539—548 (1934).  
<sup>2</sup> H. Le-Chatelier, ZS. f. phys. Chem., 1, 396—402 (1887). <sup>3</sup> J. Orcela. S. Caillère, C. R., 773—777 (1933). <sup>4</sup> E. Tillot a. H. Schünemann, ZS. f. anorg. Chem., 230, 321—335 (1937).