

МИНЕРАЛОГИЯ

О. П. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН

К ВОПРОСУ О ТЕРМИКЕ СЕРПЕНТИНА И КАОЛИНА

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 1 VIII 1950)

В соответствии с новейшими данными, каолин $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ и серпентин (антигорит) $\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ включаются в один подкласс диметасиликатов со слоистым радикалом⁽¹⁾.

Цель настоящей работы — провести параллель между изменениями, претерпеваемыми обоими минералами при нагревании, и постараться, пользуясь доступными термохимическими характеристиками, сделать некоторые выводы по вопросу их термики.

Состояние изучения термики каолина в недавнем прошлом и в самое последнее время исчерпывающе изложено в работах акад. Д. С. Белянкина и его школы⁽²⁻⁵⁾. Термографии серпентина также посвящено значительное число работ^(6,7). На рис. I представлены эталонные дифференциальные кривые нагревания каолина и серпентина⁽⁸⁾.

В связи с тем, что компоненты серпентина (окись магния и кремнезем) более противоположны по свойствам, чем компоненты каолина, можно при химических методах изучения продуктов обжига серпентина получить более определенные данные, нежели при таком же изучении каолина. Результаты же такого изучения можно будет, не без некоторого основания, применить для обсуждения вопроса о термики каолина.

Взятый нами для изучения материал представлял серпентинит состава (в %): SiO_2 35,60; Al_2O_3 2,05; Fe_2O_3 6,12; FeO 2,21; CaO 2,62; MgO 35,76; SO_3 0,34; щелочи 0,10; п. п. п. 14,73; Σ 99,53.

Дифференциальная кривая нагревания показала максимальный эндотермический эффект при 670° и экзотермический при 790° .

С целью выяснения состояния окиси магния в процессе нагревания, материал с крупностью зерна в 1 мм обжигался в силитовой печи (подъем температуры до требуемой 1 час, выдержка 1 час) и подвергался химическому анализу на наличие свободной окиси магния, по методу Богга⁽⁹⁾. Найденное количество свободной окиси магния составляло при: 600° — 0,81%; 700° — 1,85%; 720° — 2,19%; 800° — 2,35%.

Приведенные цифры свидетельствуют о том, что основное количество окиси магния (учитывая, что в серпентините содержится значительное количество карбонатов, определяемых микроскопически и рентгенографически) находится в связанном виде. Одновременно интересно отметить, что в пробах, обожженных при указанной температуре, рентгенограммы обнаруживают, в основном, линии оливинса. Таким образом, мы приходим к убеждению, что серпентин в процессе обжига теряет воду и постепенно перестраивается в оливин, причем, очевидно, октаэдры MgO_6 не высвобождаются полностью из решетки в течение всего процесса.

Если обратиться к термограммам рис. 1, то можно заметить, что эндотермические петли находятся у обоих минералов в одном и том же интервале температур. Как известно, в этом случае тепловые эффекты процессов прямо пропорциональны соотношению площадей⁽¹⁰⁾. Для эндотермической реакции дегидратации каолина можно

найти в литературе⁽¹¹⁾ тепловой эффект 50 ккал/моль. Следовательно, для соответствующего теплового эффекта серпентина получается величина порядка 30 ккал/моль.

Экзотермический эффект серпентина следует непосредственно за эндотермическим и поэтому соотношение площадей может дать грубое представление о порядке величины теплового эффекта экзотермии; она составляет 9 ккал/моль. Пересчет приводимых К. М. Феодотьевым⁽¹²⁾ данных для первого экзотермического эффекта каолина дает от 6 до 9 ккал/моль. Таким образом, порядок величин для экзотермического эффекта обоих минералов один и тот же.

Представляет интерес обсудить, какие реакции в системах $MgO - SiO_2$ и приближающиеся по величине тепловые

Рис. 1. Эталонные кривые нагревания серпентина (a) и каолина (б) по В. П. Ивановой

$Al_2O_3 - SiO_2$ могут иметь приближающиеся по величине тепловые эффекты экзотермии. В системе $MgO - SiO_2$ этот эффект в последнее время приписывают оливину. Доказательством этому служит, в основном, факт первичного образования последнего при реакции в твердых фазах в соответствующих системах. В. П. Иванова⁽¹³⁾ считает, что в хлоритах интенсивность этой реакции пропорциональна содержанию окиси магния. В связи с этим интересно вспомнить данные Н. Е. Ефремова⁽⁷⁾ и других, указывавших на незначительный экзотермический эффект у хризотилов. В приводимой нами на рис. 2 термограмме пенсильвансского благородного серпентина*, имевшего состав (в %): SiO_2 44,09; Al_2O_3 0,4; Fe_2O_3 0,75; MgO 42,53; п. п. 12,12; Σ 99,89, величина экзотермии незначительна, несмотря на наличие большого количества окиси магния. Интересно вспомнить также, что ряд исследователей не смог применить метод термографии для фиксации образования форстерита в смесях окислов, несмотря на несомненное образование последнего в тех же интервалах температур⁽¹⁴⁾ и значительную величину теплового эффекта реакции: $2MgO + SiO_2 \rightarrow 2MgO \cdot SiO_2$, для которой** $\Delta H = -15$ ккал/моль.

Обратимся к системе $Al_2O_3 - SiO_2$. Если считать, что каолин распадается на окислы, в чем заставляет сильно сомневаться проведенная выше аналогия, то муллит, которому ряд авторов приписывает тепловой эффект 1-й экзотермии, должен образоваться по реакции $3Al_2O_3 + 2SiO_2 \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Тепловой эффект этой реакции составляет $\Delta H = -214$ ккал/моль. Если считать, что каолин претерпевает перестройку в метакаолин, который дает муллит, то этому соответствует реакция: $3(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4SiO_2$.

* Считаем своим долгом выразить глубокую признательность акад. Д. С. Белянкину за предоставление соответствующего образца.

** Обозначение здесь и далее термодинамическое.

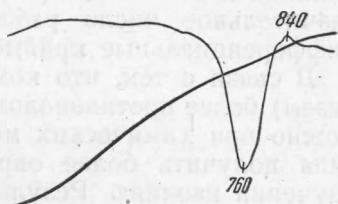
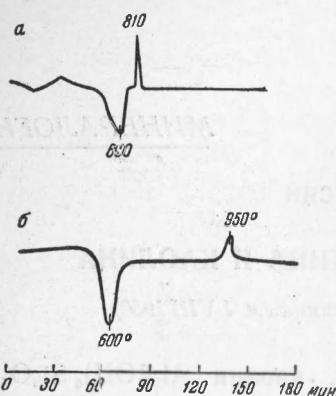
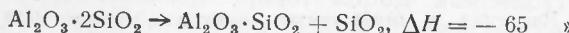


Рис. 2. Термограмма благородного серпентина

Теплоту этой реакции легко вычислять из доступных данных; она составляет $\Delta H = -335$ ккал/моль. Подсчитанные величины тепловых эффектов свидетельствуют о том, что приведенный выше вероятный тепловой эффект экзотермики значительно отличается от того, который свидетельствовал бы об образовании муллита.

То, что при твердофазовых реакциях в порошках не обнаруживается нарушения нормальной кривой нагревания, наводит на мысль, что экзотермия в обеих системах вызвана не минералообразованием, а какой-то перестройкой в решетке исходного минерала. Минералообразование в твердой фазе происходит диффузионно; трудно предположить быстрое выделение тепла под влиянием этого процесса. Однако даже при допущении того, что экзотермия вызвана химической реакцией, возникает убеждение, что образование муллита, определяемого рентгенографически, происходит по иным реакциям.

Возвращаясь к прослеженной аналогии с серпентином, нельзя не подумать о возможном образовании соединения, которое соответствовало бы энергетике оливина. Это соединение путем простого замещения магниевых ионов алюминиевым будет $2,66 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, что очень близко к молекулярным соотношениям, обнаруженным П. Я. Сальдау (¹⁵) в интервале 1100—1200°, т. е. непосредственно вслед за первым экзотермическим эффектом. Если сравнить порядок теплот реакций образования силиманита, как наиболее близкого к выведенному составу соединения, найдем:



что свидетельствует о том, что приведенные тепловые эффекты гораздо больше соответствуют предполагаемому эффекту 1-й экзотермии, чем приведенные выше. Тогда надо допустить, что муллитизация каолина протекает через промежуточную стадию образования силиманитоподобного (оливиноподобного по энергетике) соединения, которое затем перестраивается в муллит.

Сказанное совершенно не противоречит появлению линий муллита после первой экзотермии и даже наличию $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, образование которого, однако, в последнее время не признается основным этапом (¹⁶) процесса. Промежуточное соединение представляется нам как бы подготовительной ступенью муллитизации в такой же мере, как для него было „образование“ метакаолина. После ухода воды в решетке при сохранении гексагональности огранки чешуек (¹⁶) создаются определенные напряжения и первой стадией „разрешения“ этих напряжений является образование промежуточного соединения с отделением тетраэдров кремнезема и выделением определенной теплоты, как бы релаксационной после натяжения, вызванного обезвоживанием. По аналогии с вышеописанным процессом изменения серпентина можно представить, что алюминиевые октаэдры прямо переходят из стадии аморфной смеси окислов „метакаолина“ в стадию промежуточного соединения, подобного силиманиту, и затем в муллит. Переход этот постепенный, возможно, несколько ускоряющийся при 2-й экзотермии (стадия ускоренного процесса муллитизации) за счет окончания образования промежуточного соединения, накопления его и перестройки в муллит (как бы вторичной релаксации).

Что же касается отсутствия 2-й экзотермии в аллофаноиде, то в полном соответствии с соображениями акад. Д. С. Белянкина (⁴) необходимо учесть отсутствие в данном случае той организованности структуры, какая имеется в каолине, легкость ухода воды, связанной здесь адсорбционно и, в связи с этим, переноса спонтанной муллитизации в интервале более высоких температур.

Сделанные предположения, конечно, требуют подтверждения и все еще не исключают других возможных причин 1-й и 2-й экзотермии. Такими причинами может быть для 1-й экзотермии образование муллита с одновременным образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Как известно, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в ряду $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладает наибольшим энергосодержанием. Можно себе представить, что тепловой эффект муллита сильно уменьшается наличием превращения в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, однако порядок величин теплот образования $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ опять-таки очень далек от приведенной для муллита и вряд ли может вызвать такое уменьшение экзотермии. Наконец, можно предположить, что реакция муллитизации требует весьма большой энергии активации, в связи с чем поглощается тепло, выделенное процессом образования муллита. В этом случае величина теплоты активации должна быть порядка 200 ккал/моль, чтобы наблюдаемая экзотермия представляла разность этих теплот. К сожалению, в настоящее время вопрос взаимосвязи этих величин недостаточно выяснен, однако предположение о столь большой энергии активации все же вызывает сомнение.

Примененный метод „естественного моделирования“ все больше склоняет нас к убеждению, что экзотермический эффект обязан своим происхождением не минералообразованию, а перестройке решетки.

Институт металла и горного дела
Академии наук Груз. ССР

Поступило
31 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Соболев, Введение в минералогию силикатов, Львов, 1949, стр. 111, 201.
² Д. С. Белянкин и В. П. Иванова, Сборн. посвящ. 50-летию научной деятельности акад. В. И. Вернадского, М.—Л., 1936, стр. 555. ³ Д. С. Белянкин, Тр. 2-го совещ. по экспер. минер. и петрографии, М.—Л., 1937, стр. 41. ⁴ Д. С. Белянкин и К. М. Феодорьев, ДАН, **65**, № 3 (1949). ⁵ Д. С. Белянкин, Изв. СФХА, **19**, 51 (1949). ⁶ Ф. В. Сыромятников, Бюлл. МОИП, **62**, № 1, 137 (1934). ⁷ Н. Е. Ефремов, ДАН, **28**, № 5 (1940). ⁸ В. П. Иванова, Тр. 3-го совещ. по экспер. минер. и петрографии, М.—Л., 1940, стр. 115. ⁹ R. H. Bogue, The Chemistry of Portland Cement, Reinh. Publ. Corp., N. Y., 1947, p. 75. ¹⁰ А. Г. Берг, А. Н. Николаев и Е. Я. Роде, Термография, М.—Л., 1944, стр. 162. ¹¹ H. Eissner v. Grönow и H. E. Schwiete, Zs. anorg. Chem., **216**, 109 (1934). ¹² К. М. Феодорьев, Тр. 3-го совещ. по экспер. минер. и петрографии, М.—Л., 1940, стр. 83. ¹³ В. П. Иванова, Тр. Ин-та геол. наук, в. 120, петрограф. сер., № 35, 1949, стр. 77. ¹⁴ Н. Г. Бубенин, Строит. материалы, № 3, 53 (1937). ¹⁵ П. Я. Сальдау, Н. А. Жирнова и Э. А. Клибинская, Керам. сборн., № 4, 24 (1939). ¹⁶ J. E. Somerford, R. B. Fischer and N. F. Bradley, Journ. Am. Ceram. Soc., **31**, (9), 254 (1948).