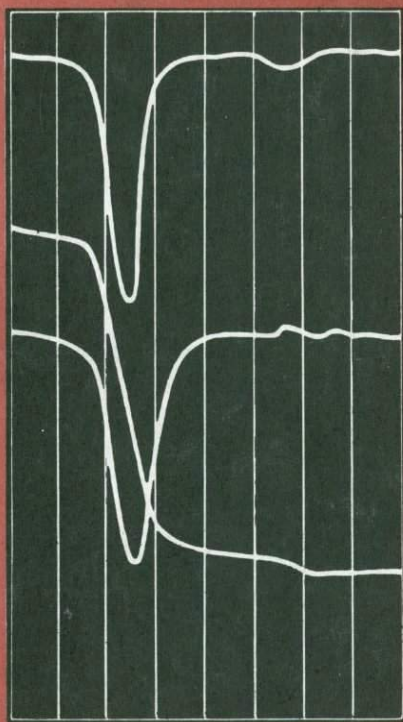


ТЕРМИЧЕСКИЙ
АНАЛИЗ
МИНЕРАЛОВ



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

549.1.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ

2576



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1978



Сборник состоит из 10 статей: две статьи посвящены топотаксическим превращениям, новому типу твердофазных реакций, еще слабо изученному; четыре статьи посвящены исследованию превращений амфиболов, шамозита и турмалина методами термического анализа и ЯГР (мессбауэровской спектроскопии); в двух статьях приведены результаты термоаналитического исследования минералов из группы фосфатов и их синтетических аналогов. Температура начала термического эффекта, возможность использования этой температуры как меры термостойкости вещества и термостойкость синтетических алмазов – темы двух последних статей сборника.

Ответственный редактор

В.В. ЛАПИН

В сборнике рассматривается новый тип превращений в минералах — топотаксический, выделенный в зарубежных работах Берналлом, Тейлором, Бриндли и др. Топотаксическая реакция — частный случай топохимической реакции; ее особенность — рост и ориентация образующейся фазы зависят от ориентации исходной фазы. Имеются и другие различия в механизме и кинетике таких превращений. Большая часть превращений в минералах имеет именно такой механизм.

В опубликованной литературе у нас в стране этот вид реакций практически почти не освещен. Предлагаемый сборник статей в известной мере восполняет этот пробел.

В статьях сборника дается не только обзор по топотаксическим превращениям, но и результаты по рентгеновскому исследованию топохимических превращений аугелита. На примере превращений аугелита рекомендуется совершенно новый подход к исследованию топотаксических превращений.

Три статьи сборника посвящены исследованию превращений в минералах методом гамма-резонансной спектроскопии совместно с термическим анализом. Такое сочетание методов позволяет решить проблемы, практически не доступные другим методам исследования. В частности, удастся установить, в каких позициях амфиболовой структуры Fe^{2+} окисляется быстрее. Энергетическая неэквивалентность позиций в структуре учитывается при разработке и использовании соответствующих геотермометров.

Много споров ведется о том, относить ли 7 Å-й шамозит к хлоритам или к каолинитам. Данные гамма-резонансной спектроскопии показывают, что этот минерал имеет решетку серпентинитового типа и, следовательно, относится к группе глинистых минералов.

Две статьи сборника посвящены вопросу о температуре начала термического эффекта. Выведена авторами соответствующая формула для расчета этой температуры. Авторы предлагают ис-

пользовать ее для характеристики термостойкости вещества. На примере синтетических алмазов показана эффективность предложенной формулы. Дано новое определение понятия термостойкости с кинетической точки зрения. По существу авторами предложен новый быстрый метод оценки термостойкости. Некоторые статьи сборника посвящены методически важным термическим исследованиям минералов из группы водных фосфатов и щелочных амфиболов.

Среди химических реакций выделяют реакции, которые происходят с участием твердого тела. И если такие реакции происходят на поверхности или внутри твердого тела, то говорят, что имеют дело с топохимической реакцией.

Если одним из конечных продуктов топохимической реакции является кристаллическая фаза, то она часто бывает определенным образом ориентирована к исходной кристаллической фазе. Топохимические реакции называют топотаксическими, если причиной ориентации конечной кристаллической фазы является исходная кристаллическая фаза, т.е. все остальные факторы, влияющие на ход топохимической реакции, были изотропны.

Важное значение топотаксических реакций состоит в том, что при сопоставлении кристаллических структур, исходной и конечной, можно высказать предположение о возможном атомном механизме химической реакции.

Впервые термин "топотаксические реакции", или "топотаксия", употребляет Лотгерингом (Lotgering, 1959). Лотгеринг при изучении химических реакций в ферромагнетиках пришел к выводу, что причиной ориентации конечного продукта является кристалл исходной фазы. Топотаксические реакции являются, по Лотгерингу, частным случаем топохимических реакций. Лотгеринг предполагает следующую схему образования ориентированного кристалла конечной фазы. Химическая реакция происходит внутри исходного кристалла; исходный кристалл служит подложкой для образования ориентированных зародышей новой фазы, т.е. зародышеобразование начинается эпитаксически; кристаллы конечной фазы образуются путем дальнейшего роста этих зародышей. Хотя топотаксическая реакция начинается как эпитаксический процесс, Лотгеринг различает эти два явления. Различие, по его мнению, состоит в том, что при топотаксических реакциях подложка (исходный кристалл) является субстратом и исчезает в конце реакции, так что мы имеем только конечный продукт, а конечным продуктом при эпитаксии является новая фаза, выросшая на подложке.

Примерно в это же время Бернал (Bernal, 1960) предложил для того же явления термин метатаксия, но этот термин не получил распространения. Аналогичной топотаксии является эпитаксия — ориентированная кристаллизация одного вещества на другом. Отличие топотаксии от эпитаксии, по Берналу, заключается в том, что эпитаксия требует двумерного соответствия кристаллических решеток исходного и конечного

кристаллов, тогда как топотаксия должна требовать трехмерного соответствия.

Предполагается, что при образовании зародыша нового кристалла, появляющегося в решетке исходного кристалла, вряд ли можно избежать влияния решетки исходного кристалла. Если нет соответствия между решетками, топотаксическое изменение будет распространено лишь на несколько атомных диаметров. Для практических целей все изменения в твердой фазе предлагается разделить на две категории: гомоморфные и гетероморфные. В первом случае структуры подобны и, следовательно, решетки двух форм будут находиться в определенных метрических соотношениях; во втором случае такого соответствия нет. Гомоморфные изменения могут быть или не быть топотаксическими. Гетероморфные изменения никогда не будут топотаксическими, так как кристаллические решетки исходной и конечной фаз настолько отличны, что не имеют метрических соотношений.

При геометрическом рассмотрении топотаксических превращений Бернал относит к ним и превращения в твердом состоянии без изменения состава, т.е. полиморфные, мартенситные и др. превращения. Превращение $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -кварца он считает топотаксическим, т.е. гомоморфным, а превращение кварц \rightleftharpoons тридимит он относит к гетероморфным изменениям, т.е. нетопотаксическим.

При топотаксических изменениях — как с сохранением постоянного числа атомов в ячейке, так и с потерей и с добавлением числа атомов в ячейке — сохраняются основные направления ячеек кристаллов. Однако возможно, что менее симметричный кристалл может при потере некоторой доли атомов превратиться в кристалл с более высокой симметрией и дальнейшее топотаксическое превращение будет происходить по новым координатным направлениям.

Позднее Бернал совместно с Маккеем (Bernal, Mackay, 1965) предлагают все твердофазовые реакции, в которых существуют ориентационные взаимоотношения, подразделять на три класса: 1) полиморфные переходы без изменения в составе, 2) реакции в твердой фазе с изменением состава фаз (при таких реакциях реагенты и продукты могут входить в систему или удаляться из нее) и 3) эпিতаксические явления. К собственно топотаксическим превращениям они относят второй класс. Предлагается два типа номенклатуры: а) наблюдательная и б) объяснительная. Бернал и Маккей считают, что для описания наблюдаемого явления следует сохранить термин синтаксия, введенный Унгемачом (Ungemach, 1935). Этот термин не определяет механизм изменения, а фиксирует тот факт, что две или более фазы взаимно прорастают при существовании взаимной трехмерной ориентации. Термин топотаксия следует применять на окончательной стадии анализа реакции, когда показано сходство исходных и конечных продуктов: в размерах решетки и в структуре, когда определен механизм реакции.

При эпিতаксии, по Берналу и Маккею, кристаллы фазы A растут на поверхности кристалла фазы B таким образом, что фаза A имеет определенную ориентацию по отношению к фазе B . У кристаллов A и B общая кристаллографическая плоскость, и в ней имеется такая азимутальная

ориентация, что структуры ориентированы относительно друг друга в трех направлениях.

Термин эпитаксия не должен применяться там, где существует какая-либо зависимость между значениями периодов, перпендикулярных к плоскости страдания, и трехмерное сходство между структурами.

Предлагается различать два вида эпитаксии: а) эпитаксия без реакции, б) эпитаксия с реакцией. При эпитаксии без реакции фаза *A* нарастает на фазу *B* различными путями: из раствора, из газовой фазы, напылением и т.д. При эпитаксии с реакцией прорастающий кристалл возникает за счет разложения подложки или реакции с подложкой. Подложка в данном случае создает первоначальную ориентацию, но затем полностью или частично исчезает. Определить, является ли это изменение эпитаксическим или топотаксическим, затруднительно. Бернал и Маккей рекомендуют аналогичные явления называть поверхностной синтаксией.

Реакция может быть названа эпитаксической, если начальные и конечные продукты имеют различные структуры и существует только двумерное соответствие между решетками. При существовании трехмерного соответствия реакцию можно назвать топотаксической, или поверхностно топотаксической.

Некоторые авторы (Dent Glasser e.a., 1962) отмечают, что при некоторых реакциях кристаллических твердых тел наблюдается частичное сохранение кристаллической структуры и даже влияние структуры и кристаллографической ориентации исходного материала на структуру и ориентацию конечного продукта; они считают, что такие реакции могут быть объяснены только с учетом изменений соответствующих кристаллических структур.

Дент Глассер, Глассер и Тейлор выделяют два типа структурного контроля химической реакции в твердом теле: эпитаксия, имеющая двумерное соответствие, и топотаксия — трехмерное соответствие. При эпитаксии кристаллы конечной фазы растут на поверхности другого вещества в определенной ориентации. Подложка не является реагирующим веществом и даже не связана химически с конечным продуктом. Такой вид эпитаксии эти авторы предлагают называть ориентированным взаимным прорастанием. При топотаксии монокристалл исходного материала превращается в псевдоморфную форму, состоящую из одного или более продуктов реакции, которые находятся в определенной кристаллографической ориентации с исходным кристаллом. При топотаксии могут как происходить, так и не происходить изменения валового состава, т.е. к топотаксическим изменениям можно отнести химические реакции и фазовые переходы.

Если наблюдаются две или более конечные фазы, они могут отличаться кристаллическостью, возможно образование аморфной фазы. Вообще псевдоморфные образования образуют непрерывную цепь от хорошо упорядоченных, топотаксических изменений до изменений, при которых структура разрушается и образуются хаотически ориентированные кристаллиты. Одни реакции протекают топотаксически при всех условиях, а другие — при определенных условиях; некоторые реакции вообще не мо-

Таблица 1

Критерии топотаксических реакций

Высокая степень	Критерий	Низкая степень
Превращение смещения	Тип реакции или превращения	Реконструктивное превращение, термическое разложение или дегидратация
Сохранение осей симметрии	Симметрия	Новые направления симметрии не совпадают со старыми
Небольшие смещения, первичные связи не нарушаются	Атомные смещения	Большие смещения, первичные связи нарушаются
Небольшие изменения объема (менее 2%)	Изменение объема	Большие изменения объема (более 30%)
Нет или очень мала	Энергия активации	Высокая, необходимая для разрушения связи
Дифракционная картина от продукта реакции как от монокристалла	Дифракционная картина	Дифракционная картина от продукта реакции как от поликристаллического образца с текстурой, показывающей сохранение ориентации

гут протекать топотаксически. Факторы, которые влияют на степень ориентации, это — температура, давление, физическое состояние (размер зерна) и экспериментальные условия (время, скорость нагрева и т.д.).

Шеннон и Росси (Shannon, Rossi, 1964) под топотаксией понимают все ориентированные превращения, за исключением эпитахсических. Топотаксия показывает, что происходит изменение исходного кристалла в новую ориентированную фазу, а эпитахсия — что вторая фаза ориентированно нарастает по отношению к первой. Эти авторы отмечают, что известно большое число изменений в твердом теле с различной степенью топотаксии, которая определяется степенью сохранности ориентации. По этому признаку они предлагают различать высокую и низкую степени топотаксии.

Критерии для интерпретации топотаксических изменений сведены в табл. 1.

Клебер (Kieber, 1962, 1964, 1967) выделяет два момента при образовании ориентированных структур: 1) зародышеобразование новой кристаллической фазы на кристаллизационной поверхности раздела ("гетерогенное зародышеобразование") и 2) оба кристаллических партнера ориентированы относительно друг друга в структурном отношении, т.е. зародышеобразование является привилегированным в определенной ориентации ("ориентированное, или индуцированное, гетерогенное зародышеобразование").

К ориентированным структурам, по Клеберу, приводят два процесса: 1) процесс закономерной ориентации кристаллов различных видов (ориентированное срастание, или эпитаксия) и 2) химическая реакция, конечный продукт которой находится в структурном отношении с исходной фазой и ориентирован по отношению к ней (топотаксия)¹.

При рассмотрении влияния соответствия решеток исходного и конечного продуктов при процессах эпитаксии и топотаксии Клебер отмечает, что действительно во многих случаях наблюдается такое соответствие, но геометрические параметры являются ненадежным критерием из-за многочисленности. Кроме того, существуют примеры, когда рост конечной фазы происходит по направлениям с менее подходящими параметрами — рост серебра на каменной соли происходит с различием параметров до 27% — и, напротив, нет роста в геометрически более благоприятном месте с отклонением в параметрах лишь в 3% (Pashley, 1956). Исходя из этого Клебер делает вывод, что для образования ориентированных структур более существенное значение имеют термодинамически-кинетические факторы процесса гетерогенного зародышеобразования, чем соответствие геометрических параметров решеток.

Отличие эпитаксии от топотаксии, по Клеберу, состоит в том, что при топотаксии исходная фаза изменяется благодаря реакции и анизотропная плоскость, которая оказывает свое направляющее влияние в процессе роста новой кристаллической фазы, отступает и, наконец, совершенно исчезает.

Топотаксия должна рассматриваться как частный случай топохимических реакций, причем связь между исходным веществом и конечным продуктом устанавливается не только по химизму, поверхности раздела и т.д., но и по определенным образом установленным структурным ориентационным отношениям партнеров. Топотаксические реакции начинаются с гетерогенного зародышеобразования на границе раздела, причем соответствующую роль играет предпочтительное получение зародышей именно из-за структурного родства обоих партнеров при сохранении определенных строительных элементов. Толкование "топотаксические структуры" предполагает термодинамически-кинетическое и кристаллоструктурное или кристаллохимическое основания.

Границу между топотаксией и эпитаксией не всегда можно провести, поэтому Клебер предлагает установить общее понятие для этих явлений: гетеротаксия. Под этим понятием понимается гетерогенное зародышеобразование и рост кристалла на граничной поверхности исходного кристалла, которые происходят при характерном эффекте ориентации ("ориентированное, или индуцированное гетерогенное зародышеобразование"). Благодаря гетеротаксии исходный монокристалл переходит в монокристалл конечной фазы или из исходного монокристалла возникает поликристаллический вторичный продукт с текстурой.

¹ В 1962 г. в своей работе Клебер к ориентированным структурам относил также процессы, аналогичные эпитаксии, которые приводят к образованию смешанных кристаллов (адсорбционные смешанные кристаллы); однако в последующих работах этот автор о них уже не упоминает при рассмотрении ориентированных структур.

По Клеберу, двойникование исключается при рассмотрении ориентированных сростаний (для двойниковых сростков употребим термин "гомотаксия").

При определении топотаксии намечаются два подхода. Первый — статический, или геометрический, при котором топотаксия рассматривается как явление образования ориентированных продуктов реакции. Таков подход в работах Бернала, Гейлора и других авторов. В работах Клебера и Лотгеринга намечается второй подход: динамический, или термодинамически-кинетический. При этом топотаксия рассматривается как процесс, приводящий к образованию ориентированных продуктов реакции.

В настоящее время большее внимание уделяется первому подходу — геометрическому. Рассматриваются взаимоотношения двух ориентированных структур исходной и конечной фаз и механизмы топотаксических превращений.

Отличительной чертой топотаксических превращений является то, что важнейшие структурные элементы (например, направление единичных векторов, отдельные элементы структуры) исходной фазы оказывают ориентационное влияние на кристалл конечной фазы. Сохранение единичных векторов кристаллической решетки исходной фазы в конечной фазе, т.е. взаимная ориентация исходного и конечного продуктов, является отправной точкой при исследовании механизма топотаксических превращений. Кроме того, предполагается (это впервые было постулировано Глассером и Дент Глассером) (Glasser, Dent Glasser, 1961), что топотаксические превращения происходят с наименьшими пространственными нарушениями. Это допущение основано на минимальном движении и перераспределении атомов, т.е. топотаксические превращения происходят при минимальном изменении энергии.

Эти возможные минимальные перемещения атомов (при данной ориентации), которые приводят к перестройке исходной фазы в конечную, принимают за механизм топотаксического превращения.

К настоящему времени исследовано большое количество механизмов топотаксических превращений. Единой классификации механизмов не существует. Много примеров механизмов топотаксических превращений приведено в статье Дешанвреса и Ревью (Deschanvres, Raveau, 1968).

Мы приведем примеры механизмов полиморфных переходов и механизмов химических реакций. У полиморфных переходов будут рассмотрены наиболее хорошо изученные механизмы: диффузионный, мартенситный и механизм "объединенного движения". Из многих типов химических реакций с участием твердого тела будут рассмотрены химические реакции разложения из одной кристаллической фазы (реакции дегидратации). Наиболее распространенными механизмами этих топотаксических превращений являются гомогенный и негомогенный.

Д и ф ф у з и о н н ы й м е х а н и з м. При топотаксических превращениях с диффузионным механизмом "скелет" анионов, например, остается фиксированным, в то время как катионы мигрируют через этот скелет.

Примером превращения с этим типом механизма служит превращение борнита Cu_5FeS_4 высокотемпературной кубической формы ($a = 5,50 \text{ \AA}$) в метастабильную кубическую форму ($a = 10,94 \text{ \AA}$) при 228°C , изученное Моримото (Morimoto, 1964).

Структура высокотемпературной кубической формы $a = 5,50 \text{ \AA}$ полностью антифлюоритовая. Сера занимает узлы кубической гранецентрированной решетки. Каждый полиэдр из атомов серы содержит в среднем $3/4$ атома металла. Этот дробный атом сам статистически распределен между 24 эквивалентными позициями внутри тетраэдров из атомов серы. В каждой из ячеек 6 атомов металла статистически распределены по ($24 \times 8 = 192$) позициям (фиг. 1).

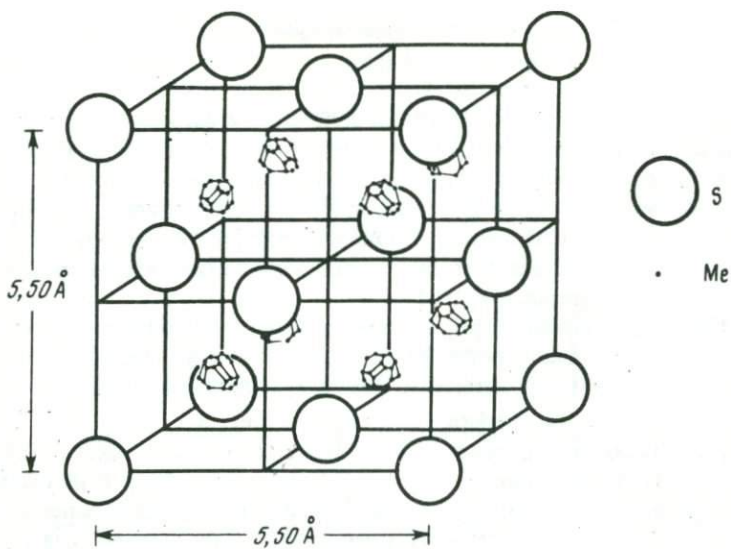
Ячейка метастабильной формы ромбо-эдрическая, но симметрия остается кубической вследствие двойникования ромбо-эдрических доменов по восьми различным ориентациям. Параметры ромбо-эдрической ячейки: $a = 6,70 \text{ \AA}$, $a = 32^\circ 32'$. Ячейка содержит $(\text{Cu}, \text{Fe})_3\text{S}_2$.

Структура ромбо-эдрической метастабильной фазы вытекает из структуры высокотемпературной фазы. Все атомы серы остаются на своих местах, сохраняя плотнейшую кубическую упаковку. Среди четырех дробных атомов металла высокотемпературной кубической формы два остаются в своих тетраэдрах. Один тетраэдр становится вакантным, и $3/4$ атома металла, которые его занимали в высокотемпературной форме, перераспределяются между тремя другими тетраэдрами серы, которые содержат теперь по целому атому металла. Статистическое распределение $3/4$ атомов металла между 24 позициями внутри каждого тетраэдра серы приведено на фиг. 2.

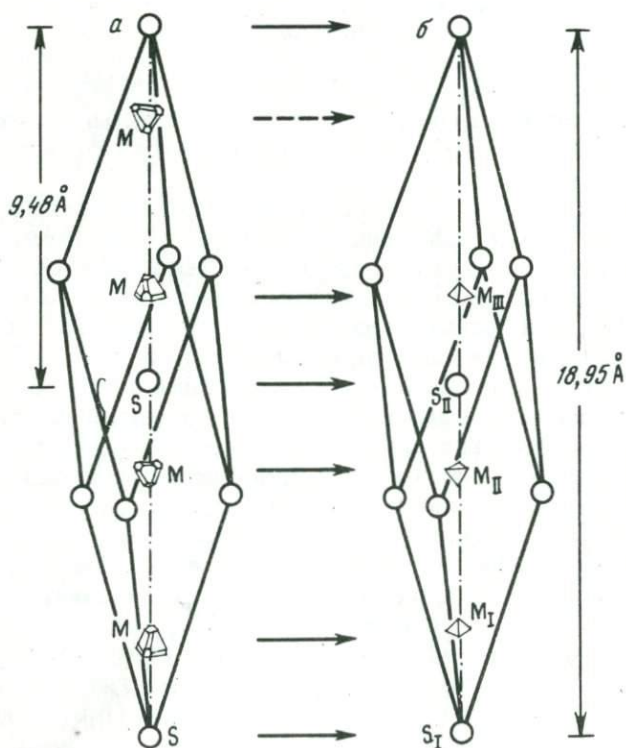
В этом топотаксическом превращении "скелет", образованный кубической плотнейшей упаковкой атомов серы, не испытывает никакой перестройки, тогда как атомы меди и железа мигрируют в структуре, создавая вакантные позиции.

М а р т е н с и т н ы й м е х а н и з м . Мартенситные превращения — это превращения без диффузии, при которых атомы перемещаются на сравнительно короткие расстояния, меньшие, чем межатомные. Перемещение атомов происходит не независимо, а совместно со своими соседями. Превращение не затрагивает весь кристалл одновременно, а начинается в определенных участках и последовательно распространяется на весь кристалл. Две кристаллические структуры — исходная и полученная в результате превращения — разделяются межфазной границей на кристаллографической плоскости, которая является общей для обеих структур и остается неизменной. Поскольку при превращении происходит значительное изменение формы и объема исходной матрицы, то образуются сильные напряжения. Эти напряжения обычно компенсируются растрескиванием исходного кристалла на ряд небольших параллельных пластинок.

Топотаксическое превращение с мартенситным механизмом характерно для превращения моноклинной формы ZrO_2 (бадделита) в тетрагональную форму ZrO_2 . Это превращение было изучено разными методами. Уолтен (Wolten, 1963, 1964) использовал рентгеновскую дифрактометрию порошка и монокристаллов ZrO_2 . Байлей (Bailey, 1964) изучил тонкие пленки Zr, предварительно окисленные при 800°C , методами электронной микроскопии и дифракции электронов.



Фиг. 1. Структура высокотемпературной формы борнита



Фиг. 2. Переход высокотемпературной формы борнита в метастабильную

Таблица 2

Кристаллографические данные ZrO_2

Автор	Формульная группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	β	(Å^3)	$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$
Мак Кулох	$P2_1/c$	5,169	5,232	5,341	$99^\circ 15'$	142,36	5,826
Трублуд, Адам, Роджерс	$P2/c$	5,145	5,207	5,310	$99^\circ 14'$	140,24	5,836

Превращение ZrO_2 монокл \rightarrow ZrO_2 тетр проявляется, когда температура увеличивается от 1000 до 1200°C , обратный переход ZrO_2 тетр \rightarrow ZrO_2 монокл проявляется, когда температура уменьшается от 970 до 750°C .

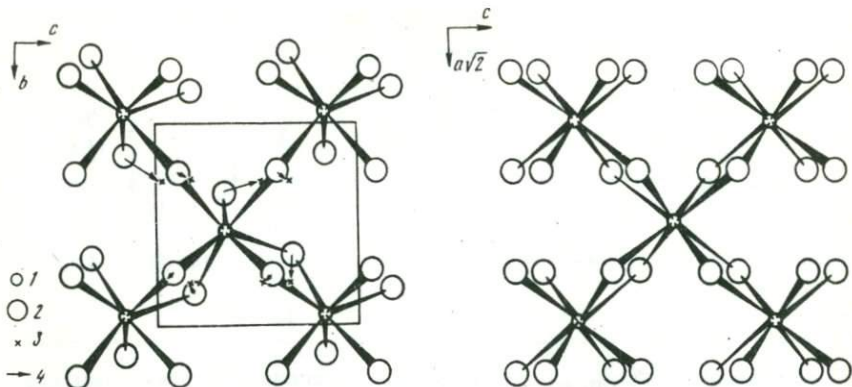
Кристаллическая структура моноклинной формы (табл. 2) была изучена Мак Кулохом и Трублудом (McCullough, Treblood, 1959), Адамом и Роджерсом (Adam, Rogers, 1959) и уточнена Смитом и Ньюкиркком (Smith, Newkirk, 1965).

Ячейка содержит $4ZrO_2$. Все атомы находятся в общих позициях.

Структура может быть описана как искаженная структура флюорита (CaF_2). Два независимых атома кислорода расположены слоями, параллельными (100). Атомы кислорода первого слоя расположены таким образом, что каждому атому циркония принадлежат три атома кислорода и каждому атому кислорода — три атома циркония. Каждому атому циркония во втором слое принадлежат четыре атома кислорода, а каждому атому кислорода этого слоя — четыре атома циркония. Размещение атомов в данном случае легко приобретает конфигурацию размещения атомов нормального флюорита. На фиг. 3 представлен слой полиэдров ZrO_7 моноклинной формы ZrO_2 (бадделиита).

Кристаллическую структуру тетрагональной формы определил Тойфер (Teufer, 1962). Параметры ячейки: $a = 3,64 \text{ Å}$, $c = 5,27 \text{ Å}$ (при $t = 1250^\circ\text{C}$), федоровская группа $P 4_2/nmc$, в ячейке содержится две молекулы ZrO_2 . Атомы кислорода и циркония находятся в позициях, подобных тем, которые существуют в CaF_2 . В тетрагональной форме ZrO_2 каждый атом циркония окружен восемью атомами кислорода: четыре на расстоянии, равном $2,065 \text{ Å}$, образуют уплощенный тетраэдр, и четыре, на расстоянии, равном $2,455 \text{ Å}$, — удлинённый тетраэдр, повернутые относительно друг друга на 90° . Смит и Ньюкирк представили структуру тетрагональной формы ZrO_2 как слои групп ZrO_8^+ , параллельные (110); они изображены на фиг. 4.

Результаты по определению ориентаций, полученные Уолтоном на монокристаллах и Байлеем на тонких пленках, несколько противоречивы. Уолтен в превращении ZrO_2 монокл \rightarrow ZrO_2 тетр получил три ортогональные оси, одна из которых параллельна $b_{\text{монокл}}$, а ориентация двух других



Фиг. 3. Слой из групп ZrO_7 при $x = 1/4$, спроектированный на плоскость (100)
 1 — Zr; 2 — O; 3 — положения атомов кислорода в тетрагональной форме (см. фиг. 6); 4 — возможные движения атомов кислорода при изменении фазы

Фиг. 4. Слой из групп ZrO_8 в структуре тетрагональной формы ZrO_2 . Плоскость проекции — (110)
 Условные обозначения те же, что и на фиг. 3

такова, что угол 90° симметрично вписан в угол β и эти две оси не параллельны ни $a_{\text{монокл}}$, ни $c_{\text{монокл}}$. Байлей наблюдал следующие ориентации: $(110)_{\text{монокл}}$ || $(110)_{\text{тетр}}$ и $[001]_{\text{монокл}}$ || $[001]_{\text{тетр}}$.

Смит и Ньюкирк полагают, что причиной различия результатов определения ориентации является различная величина кристаллов, использованных Уолтоном и Байлеем. В очень больших кристаллах, которые использовал Уолтон, поля напряжений могут маскировать более нормальные результаты, которые, по их мнению, получил Байлей. Смит и Ньюкирк, установив строение структур окислов ZrO_2 монокл и ZrO_2 тетр в "слоях" и используя отношение ориентации $c_{\text{монокл}} = c_{\text{тетр}}$, предложили механизм перемещения атомов, показанный на фиг. 5 стрелками: на этой фигуре крестиками показаны позиции кислорода в тетрагональной форме, накладывающиеся на центральную группу ZrO_7 в моноклинной форме. Полная трансформация происходит при вращении трех атомов первого кислорода моноклинной формы вокруг оси треугольника (на вершинах которого они расположены) совместно с незначительными движениями других атомов к более симметричной конфигурации. Авторы отмечают изменения координат атома циркония и одного из двух атомов кислорода. Это говорит о том, что это превращение полурекоструктивного типа.

Механизм "объединенного движения". При этом типе механизма превращения осуществляется как перестройка "скелета" структуры из анионов, так и изменение положения катионов.

Превращение анатаз → рутил, изученное Шенноном (Shannon, 1964) и Шенноном и Паском (Shannon, Pask, 1964), характеризуется этим типом механизма.

Превращение анатаз → рутил происходит при $t \approx 1000^\circ\text{C}$ (табл. 3).

Структуры анатаза и рутила в общем представляются как псевдоплотнейшие упаковки слоев кислородных атомов. В анатазе кислороды находятся в искаженной гранецентрированной кубической упаковке, а в рутиле — в искаженной гексагональной упаковке. В анатазе основной плоскостью плотнейшей упаковки является плоскость (112) с атомами титана, расположенными в зигзагообразной цепи вдоль направления [221], как показано на фиг. 5,а. Каждый октаэдр TiO_6 имеет четыре общих ребра с четырьмя другими октаэдрами. Для ясности на фиг. 5,а показан только первый слой атомов кислорода вместе с атомами титана, а на фиг. 5,б изображена также часть второго слоя атомов кислорода.

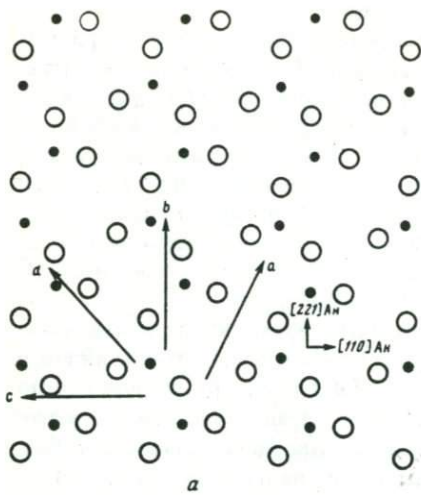
В рутиле основной плоскостью плотнейшей упаковки является плоскость (100), и атомы титана лежат в этой плоскости на прямой линии в направлении [001], как показано на фиг. 5в. Структуру рутила можно рассматривать и как цепочку TiO_6 -октаэдров параллельно оси c , в которой каждый октаэдр сочетается двумя своими противоположными ребрами с двумя другими октаэдрами. Атомы титана на прямых линиях в направлении [001] образуют центры этих октаэдров, некоторые из них показаны на фиг. 5,в.

Так как межплоскостные расстояния плотно упакованных слоев в анатазе и рутиле почти идентичны: $d(112)$ анатаза = 2,336 Å и $d(200)$ рутила = 2,297 Å, авторы допускают, что большинство перемещений атомов происходит в пределах плотно упакованных слоев и что анионный каркас минимально изменяется.

Экспериментально полученные соотношения ориентаций приведены на фиг. 5,б, где изображено расположение октаэдров в анатазе до превращения. Когда достигнута конфигурация рутила (см. фиг. 5,в), наблюдаются заметные нарушения в связи с изменением позиций катионов, которые вызваны в свою очередь перераспределением атомов кислорода для достижения гексагональной плотной упаковки. В более низком слое у половины атомов положение атомов титана не изменяется, тогда как у другой половины атомов титана разрушаются две Ti—O-связи и возникают две новые связи атома титана с атомами кислорода. В верхнем слое все катионы должны разрушить две Ti—O-связи при достижении нового положения.

Таблица 3
Кристаллографические данные TiO_2

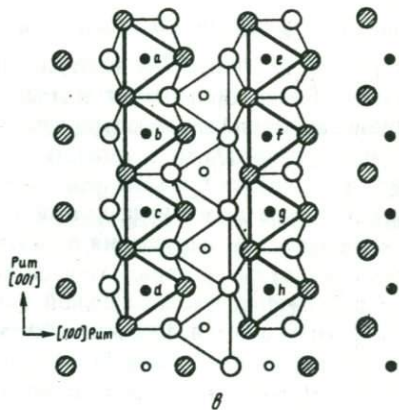
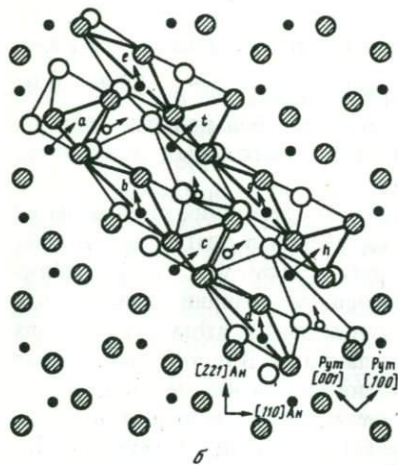
Модификации TiO_2	Пространственная группа	a , Å	c , Å	$\rho_{\text{в.г.ч}}$
Анатаз	$I \frac{4}{a} md$	3,785	9,514	3,892
Рутил	$R \frac{4}{m} nm$	4,593	2,959	4,249



Фиг. 5. Схема структурных превращений анатаз \rightarrow рутил

a — проекция, перпендикулярная плоскости (112) в анатазе, показывающая возможные направления осей рутила после превращения; *b* — плоскость (112) анатаза, показывающая возможную перестройку вдоль направления *d*, необходимую для образования структуры из октаэдров титана; *в* — проекция, перпендикулярная "псевдоплотнейшей" плоскости (100) в рутите, показывающая октаэдрическое окружение титана после перестройки *b*

1 — ионы кислорода в верхней плоскости; 2 — ионы титана под верхней плоскостью кислородных ионов; 3 — ионы кислорода в нижней плоскости; 4 — ионы титана в нижней плоскости



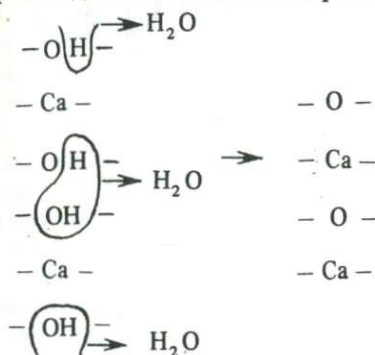
На фиг. 6 показаны два соседних катиона и конфигурации атомов кислорода вокруг этих катионов до и после превращения. Это соответствует октаэдрам, показанным на фиг. 5, б и в. Смещение атомов титана происходит за счет разрушения двух связей с *c*-анионами (см. на фиг. 8, *a* пунктирные линии и две новые связи). В середине пути у катиона имеется четыре ближайших соседа и два более удаленных. Движения катионов в тетраэдрические позиции не происходит, так как эти позиции вследствие движений атомов кислорода превращаются в октаэдрические.

Этот тип механизма, по мнению авторов, следует описывать как механизм "объединенного движения" атомов титана и кислорода.

Для химических реакций дегидратации в твердом теле наиболее распространенными являются два типа механизма: гомогенный и негомогенный.

Гомогенный механизм. При гомогенном механизме вода теряется из всех ячеек кристалла более или менее равномерно, т.е. все ячейки кристалла ведут себя одинаково.

Тейлор (Taylor, 1962) считает, что по гомогенному механизму происходит дегидратация портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$, когда кислород выделяется в форме воды из всех областей кристалла по схеме



Потеря половины крупных ионов кислорода из одного слоя служит причиной значительного разрушения структуры $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и образования слабо ориентированного конечного продукта (CaO).

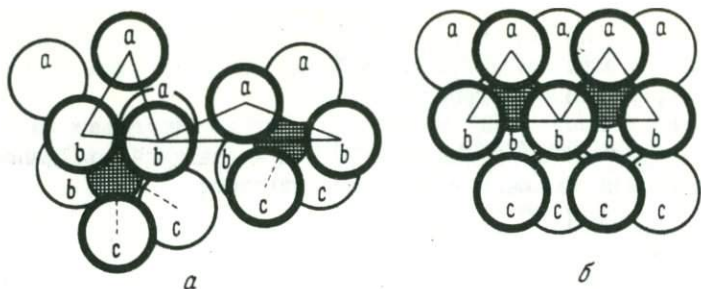
Негомогенный механизм характеризуется тем, что образование и выделение газовой фазы происходит в определенных участках кристалла. Эти участки называют донорными. Из донорных участков происходит миграция катионов и возникают участки, обогащенные катионами, — акцепторные участки. Донорные участки вследствие удаления газовой фазы из кристалла преобразуются в поры. Акцепторные участки преобразуются в конечные продукты.

Боллом и Тейлором (Ball, Taylor, 1961) была изучена дегидратация брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Конечным продуктом реакции являлся периклаз MgO , хорошо ориентированный по отношению к бруситу. Существуют две ориентировки, которые показаны на фиг. 7: $(111)_{\text{перикл}} \perp c_{\text{брусит}}$ и $(110)_{\text{перикл}} \perp a_{\text{брусит}}$.

Отношения ориентировок в процессе превращения брусита в периклаз подчеркивают тенденцию плотно упакованных кислородных слоев конечного продукта располагаться параллельно ориентировке плотно упакованных слоев в исходном продукте.

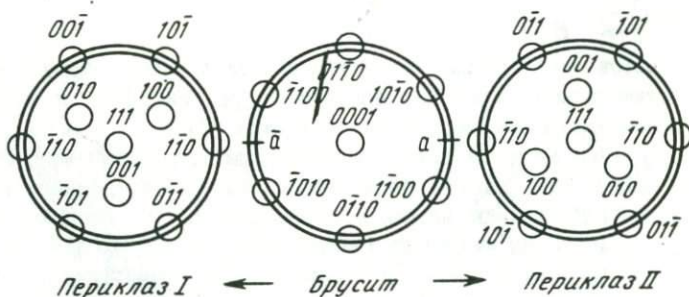
В процессе изучения превращения брусита в периклаз были получены также доказательства существования промежуточной шпинелеподобной фазы. Для объяснения, во-первых, сохранения плотно упакованных кислородных слоев, в то время как теряется половина атомов кислорода, и, во-вторых, возникновения промежуточной шпинелеподобной фазы предполагается негомогенный механизм превращения брусита в периклаз.

Негомогенный механизм превращения предполагает, что в кристалле брусита образуются участки, теряющие и получающие катионы. Получающие участки или акцепторы — это те части кристалла, которые превращаются в периклаз, последний получается не при потере ионов гидрок-



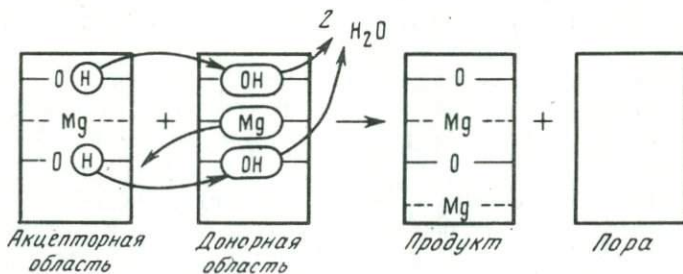
Фиг. 6. Структура структур из октаэдров, связанных с двумя соответствующими катионами

a — в анатазе до превращения; *б* — в рутиле после превращения



Фиг. 7. Взаимоотношения ориентировок при превращении брунита в периклаз (в стереографической проекции)

Параметры: брусит $c = 4,75 \text{ \AA}$, периклаз $d_{(111)} = (1/2 \times 4,86) \text{ \AA}$; брусит $a = 3,13 \text{ \AA}$, периклаз $d_{(110)} = 2,97 \text{ \AA}$



Фиг. 8. Скелетное изображение донорных и акцепторных областей

сила, а при получении катионов и потере протонов. Теряющие участки или доноры полностью разрушаются: они превращаются в поры, которые, как было показано Гудманом (Goodman, 1958), действительно имеются в псевдоморфозах. Катионы донорных участков мигрируют в акцепторные участки, а атомы водорода, мигрируя в противоположном направлении, соединяются с гидроксилами, обеспечивая образование воды. Эти процессы графически изображены на фиг. 8.

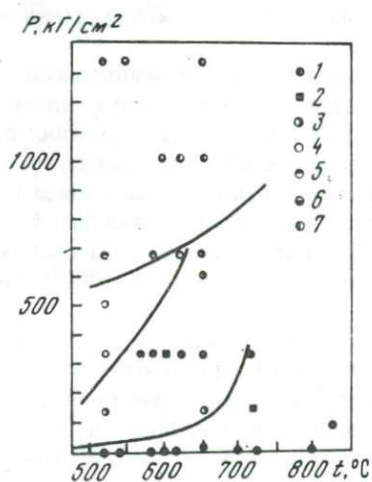
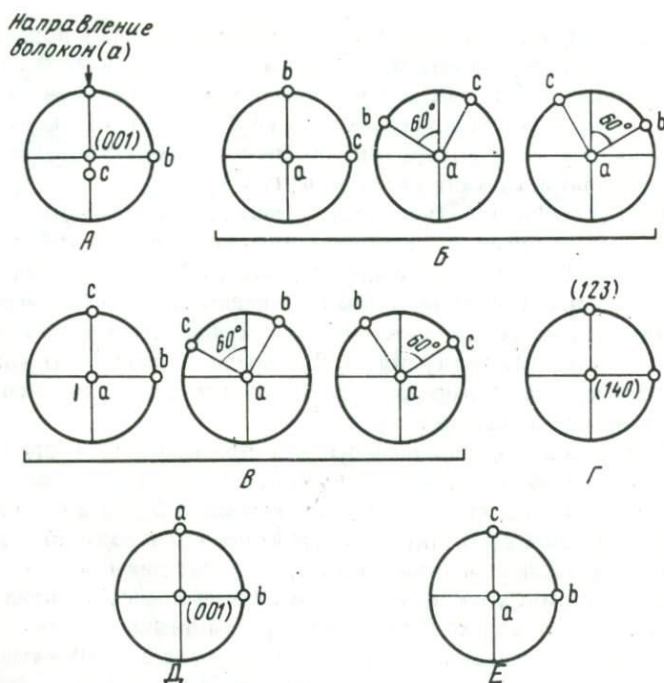
В брусите атомы кислорода образуют гексагональную плотную упаковку. В шпинели и периклизе они находятся в кубической плотной упаковке. Поэтому постулируется, что на какой-то стадии преобразования кислородные слои должны смещаться относительно друг друга. Чтобы сбалансировать электрические заряды, промежуточное образование должно иметь формулу $Mg_3O_4H_2$. Предполагается, что когда отдельные участки кристалла начинают проходить эту стадию, то начинает появляться шпинелеобразная структура.

Существование шпинелеобразной промежуточной стадии следует из предположения, что основной процесс состоит в миграции катионов. Если исходить из того, что в элементарной ячейке брусита на один плотно упакованный слой приходится четыре атома кислорода, то в среднем в брусите на каждый слой атомов кислорода будет два катиона; в периклизе на каждый плотно упакованный слой атомов кислорода приходится четыре катиона. Характерная черта структуры шпинели — шпинель представляет набор плотно упакованных атомов кислорода с тремя катионами на слой. Образование промежуточной шпинелеобразной фазы легко объяснить, если считать, что она закономерно появляется, когда отношение катион:кислород достигает величины 3:4.

Следующим примером топотаксического превращения, протекающего по негетерогенному механизму, служит исследованная Боллом и Тейлором (Ball, Taylor, 1963) дегидратация хризотила. Дегидратация проводилась на воздухе и в гидротермальных условиях при температурах до $1000^\circ C$ и давлениях до 1330 ат. Дегидратация хризотила начинается при температуре выше $500^\circ C$. Продуктом реакции во всех опытах был форстерит. Высокие давления и температура благоприятствуют образованию талька. В некоторых опытах на воздухе при температуре выше $1000^\circ C$ было обнаружено образование энстатита.

За исключением нескольких гидротермальных опытов при высоком давлении форстерит всегда показывал предпочтительную ориентацию, т.е. дегидратация хризотила проходит топотаксически в широком интервале как гидротермальных условий, так и на воздухе. Наблюдалось несколько различных ориентаций форстерита: на фиг. 9 дано их схематическое изображение, а из фиг. 10 видны условия, при которых образуется та или иная ориентация.

Для хризотила, обработанного на воздухе при температурах $520-1000^\circ C$ и в гидротермальных условиях при относительно низких давлениях и высоких температурах (фиг. 10), обнаружена комбинация ориентаций форстерита, которая изображена на фиг. 9, Б. Эта комбинация ориентаций названа "сухой ориентацией", при которой нормаль к плоскости хризотила (001) становится осью *a* форстерита, а ось *b* форстерита



Фиг. 9. Ориентационные взаимоотношения при образовании форстерита, талька и энстатита, представленные в стереографической проекции

A — хризотил, моноклинный: $a = 5,3, b = 9,2, c = 14,6 \text{ \AA}$, $\beta = 93^\circ$; B — форстерит ("сухая" ориентация) орторомбический: $a = 4,8, b = 10,3, c = 6,9 \text{ \AA}$; B — форстерит ("гидротермальная" ориентация); Г — форстерит [(123)-ориентация]; D — тальк, моноклинный: $a = 5,3, b = 9,1, c = 18,8 \text{ \AA}$, $\beta = 100^\circ$; E — энстатит, орторомбический: $a = 18,2, b = 8,8, c = 5,2 \text{ \AA}$

Фиг. 10. Ориентация форстерита при различных температуре и давлении

1 — "сухая"; 2 — (123)-ориентация; 3 — "сухая" и "гидротермальная"; 4 — "гидротермальная"; 5 — неупорядоченная; 6 — неупорядоченная и "гидротермальная"; 7 — неупорядоченная, "сухая" и "гидротермальная"

либо параллельна оси a хризотила, либо отклоняется от этого направления в обе стороны в плоскости bc форстерита на 60° . Эти три ориентации встречаются одинаково часто.

Когда хризотил обрабатывается гидротермально при низких температурах и высоких давлениях, то на "сухую ориентацию" сначала накладывается (а впоследствии замещает "сухую ориентацию") вторая группа ориентаций — "гидротермальная ориентация" (фиг. 9, В). В противоположность "сухой ориентации" в этой группе ориентаций существует доминирующая ориентация, при которой ось c форстерита параллельна оси a хризотила. Другие возможные комбинации "гидротермальной ориентации" также были найдены в продуктах обработки хризотила, но они были слабо выражены.

При гидротермальной обработке хризотила при давлениях от 670 кГ/см^2 и выше еще образуются псевдоморфозы, но форстерит, образующийся в таких условиях, большей частью или полностью не ориентирован (фиг. 10).

В нескольких опытах при низких давлениях была найдена еще одна ориентация форстерита: перпендикуляр к (123) форстерита параллелен оси a хризотила. Эта ориентация получалась случайно, и попытки воспроизвести ее успеха не имели.

Тальк, который образуется только после полного исчезновения хризотила, всегда имеет доминирующую ориентацию. Ось a талька параллельна оси a хризотила (фиг. 9, Д). Энстатит, образующийся при нагревании на воздухе в интервале температур $1060\text{--}1200^\circ\text{C}$, также показывает доминирующую ориентацию (фиг. 9, В).

Для всех комбинаций ориентаций, составляющих "сухую" и "гидротермальную" ориентации, нормаль к плоскости (001) хризотила параллельна оси a форстерита. В основе структур хризотила и форстерита лежит плотнейшая упаковка слоев атомов кислорода. Нормаль к плоскости (001) хризотила и ось a форстерита перпендикулярны слоям плотнейшей упаковки. Сохранение этих слоев — единственный и самый важный фактор, контролирующий ориентацию.

Слои в плотнейшей упаковке хризотила двух типов: "О" — октаэдрические и "Т" — тетраэдрические. Число атомов кислорода на единицу поверхности каждого слоя одно и то же, а расположение их различно. Наиболее важным параметром, определяющим тип упаковки, является ориентация трех эквивалентных псевдогексагональных осей a_ψ . В хризотиле a_ψ -оси О-слоя перпендикулярны a_ψ -осям Т-слоя. В форстерите все слои О-типа, и все они сходно ориентированы в их собственной плоскости. Из этого следует объяснение "сухой" и "гидротермальной" ориентации: для всех трех возможных "сухих" ориентаций форстерита a_ψ -оси совпадают с осями О-слоев хризотила, тогда как при "гидротермальных" ориентациях они совпадают с осями Т-слоев хризотила.

(123)-ориентация отличается от предыдущих тем, что ось a форстерита не может быть нормальной к плоскости хризотила (001). Изучение модели структуры форстерита показало, что существует плотно упакованная плоскость кислорода, параллельная плоскости (140), к ко-

торой приблизительно перпендикулярна плоскость (123). Допускается, что плоскость (140) располагается параллельно плоскости (001) хризотила (фиг. 9, Г), a_{ψ} -ось плоскости (140) лежит тогда приблизительно параллельно плоскости (123) и параллельно a_{ψ} -оси O-слоя хризотила. Таким образом, (123)-ориентацию можно рассматривать как один из вариантов "сухой" ориентации.

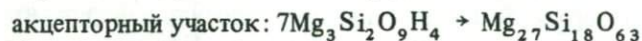
Отсутствие ориентации у форстерита при высоких давлениях осталось необъясненным.

Анализ соотношения структур хризотила и форстерита показывает, что при образовании "сухой" ориентации катионы Si^{4+} более мобильны, чем катионы Mg^{2+} , тогда как при образовании "гидротермальной" ориентации картина обратная.

При построении механизма дегидратации хризотила авторы исходили из следующих допущений: наиболее стабильной частью структуры является каркас из плотно упакованных атомов кислорода; превращение происходит за счет катионной миграции; не всегда тетраэдры SiO_4 более стабильны, чем MgO_6 -октаэдры; аморфный материал, который образуется вместе с форстеритом, не является чистым SiO_2 (форстерит имеет более высокое отношение $Mg : Si$, чем хризотил).

При этих допущениях предлагается следующий негомогенный механизм.

Процесс дегидратации хризотила протекает в четыре стадии. На первой стадии происходит миграция катионов и образование донорных и акцепторных участков. Атомы кислорода полностью удаляются из донорных участков в виде воды, а сами участки разрушаются, и образуются поры. Эта стадия может быть представлена так:



Эта схема может служить только приближением, так как некоторые протоны почти определенно остаются в акцепторных участках. Продукт этой стадии — частично неупорядоченный материал. Кислородный каркас остается почти неизменным, но избыток катионов должен вводиться для баланса потери протонов, и некоторые из этих катионов, возможно, занимают новые места; отношение остается прежним 1,5.

На второй стадии реакции миграция катионов продолжается, но теперь Mg^{2+} и Si^{4+} движутся в противоположных направлениях, так что образуются участки, обогащенные Mg^{2+} , и участки, обогащенные Si^{4+} . Протоны, вероятно, имеют тенденцию сопровождать Si^{4+} . По-видимому, нет резких границ между этими участками; кислородный каркас непрерывен, а изменение отношения $Mg : Si$, наверное, происходит постепенно.

На третьей стадии участки, обогащенные Mg^{2+} , изменяются в форстерит. Этот процесс включает упорядочение катионов и изменение типа кислородной упаковки. Изменение типа кислородной упаковки может

происходить несколькими путями, что и обуславливает различные ориентации форстерита.

Четвертая стадия — это изменение участков, обогащенных Si^{4+} , в энстатит при нагревании на воздухе или в тальк в гидротермальных условиях.

Все разобранные примеры механизмов топотаксических превращений построены на основе геометрического подхода при определении топотаксии. При таком подходе считается, что решающим фактором, влияющим на ориентацию кристалла конечной фазы, является структурная близость исходной и конечной фаз. Геометрический подход является следствием эксперимента, который дает расположение атомов до и после превращения. Поэтому геометрический подход дает лишь косвенное объяснение структурных состояний.

Недостаточность только геометрического подхода проявляется на примере топотаксического превращения хризотила в форстерит. Форстерит, образующийся при дегидратации хризотила в различных условиях, имеет несколько ориентаций по отношению к хризотилу, а в нескольких опытах он вообще не имеет никакой ориентации. Образование нескольких ориентаций форстерита находится в противоречии с тем, что структурный контроль при образовании ориентации кристалла конечной фазы является решающим фактором. Если это было так, то при топотаксическом превращении хризотила в форстерит должна была быть во всех случаях одна ориентация, так как исходная и конечная структуры во всех опытах остаются одними и теми же.

Образование нескольких ориентаций у форстерита — не единственный пример при топотаксических превращениях. Для объяснения этого факта необходимо геометрический подход сочетать с термодинамически-кинетическим подходом, т.е. необходимо изучать условия разрушения исходной фазы, "гетерогенного зародышеобразования" и роста конечной фазы.

ЛИТЕРАТУРА

- Adam J., Rogers M.D. The crystal structure of ZrO_2 and HfO_2 . — Acta Crystallogr., 1959, v. 12.
- Bailey J.E. The monoclinic-tetragonal transformation and associated twinning in thin films of zirconia. — Proc. Roy. Soc. A, 1964, v. 279.
- Ball M.C., Taylor H.F.W. The dehydration of brucite. — Mineral. Mag., 1961, v. 32.
- Ball M.C., Taylor H.F.W. The dehydration of chrysotile in air and under hydrothermal conditions. — Mineral. Mag., 1963, v. 33.
- Bernal J.D. On topotaxy. — Schweiz. Arch., 1960, Febr., v. 69–75.
- Bernal J.D., Mackay A.L. Topotaxy. — Tschermarks mineral. und petrogr. Mitt., 1965, Bd X, H. 1–4.
- Dent Glasser L.C., Glasser F.P., Taylor H.F.W. Topotactic reactions in inorganic oxy-compounds. — Quart. Revs, 1962, v. XVI, N 3.
- Deschanvres A., Raveau B. Transformations topotactiques. — Rev. chim. minerale, 1968, v. 5.
- Glasser F.P., Dent Glasser L.C. Silicate transformations: rhodonite — wollastonite. — Acta Cryst., 1961, v. 14, 818–822.
- Goodman J.F. The decomposition of magnesium hydroxide in an electron microscope. — Proc. Roy. Soc. A, 1958, v. 247.

- Kleber W.* Über orientierte heterogene Keimbildung in kristallisierten Phasen. – Forsch. und Fortschritte, 1962, H. 9.
- Kleber W.* Über heterotaktische Gefüge. – Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1964, H. 9–11.
- Kleber W.* Über topotaktische Gefüge. – Kristall und Technik, 1967, Bd 2, H. 1.
- Lotgering F.K.* Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures. – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1959, v. 9, N 2.
- McCullough I., Trueblood D.* The crystal structure of baddeleyite (Monoclinic ZrO_2). – Acta Cryst., 1959, v. 12.
- Morimoto N.* Structures of two polymorphic forms of Cu_5FeS_4 . – Acta Cryst., 1964, v. 17.
- Pashley D.W.* The study of epitaxy in thin surface films. – Adv. Phys., 1956, v. 5.
- Shannon R.D.* Phase transformation studies in TiO_2 supporting different defect mechanisms in vacuum – reduced and hydrogen – reduced rutile. – J. Appl. Phys., 1964, v. 35, N 11.
- Shannon R.D., Pask J.A.* Topotaxy in the anatase-rutile transformation. – Amer. Mineral., 1964, v. 49 (November-Dezember).
- Shannon R.D., Rossi R.C.* Definition of topotaxy. – Nature, 1964, v. 202, N 4936.
- Smith D.K., Newkirk H.W.* The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO_2) and its relation to the polymorphism of ZrO_2 . – Acta Cryst., 1965, v. 18.
- Taylor H.F.W.* Homogeneous and inhomogeneous mechanisms in the dehydroxylation of minerals. – Clay Miner. Bull., 1962, v. 5, N 28.
- Teufer G.* The crystal structure of tetragonal ZrO_2 . – Acta Cryst., 1962, v. 15.
- Ungemach H.* Sur la Syntaxie et la Polytypie. – Z. Kristallogr., 1935, Bd 91, N 1.
- Wolten G.M.* Diffusionless phase transformations in Zirconia und Hafnia. – J. Amer. Ceram. Soc., 1963, v. 46.
- Wolten G.M.* Direct high-temperature single-crystal observation of orientation relationship in Zirconia phase transformation. – Acta Cryst., 1964, v. 17.

ТОПОТАКСИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АУГЕЛИТА

Термические исследования аугелита, проведенные Менли (Manly, 1950), Капдекоме (Capdescome, 1953), В.П. Ивановой (Иванова, 1961), показали, что для этого минерала характерно наличие на кривой ДТА эндотермического эффекта в области 500–800°C и экзотермического эффекта в интервале температур 900–990°C. Первый объясняется авто-рами дегидратацией аугелита, а второй, по мнению Капдекоме, связан с перекристаллизацией продуктов дегидратации. Идентификацию продуктов дегидратации предыдущие исследователи не проводили.

Для изучения термических превращений аугелита нами использовался образец из месторождений Сарысай (Казахстан). Его химический состав, показатели преломления и данные рентгенограммы порошка приведены соответственно в табл. 1–3.

Термический анализ проводился на дериватографе системы Ф. и И. Паулик, Эрдей (нагрев со скоростью 10°/мин и 5°/мин, эталон Al_2O_3). Для рентгенографических исследований аугелита использовались как монокристаллы, так и порошки. Монокристалльные образцы аугелита, закаленные при различных температурах, изучались в рентгеновской камере РКОП-А методами Лауэ и вращения. Исследования порошков аугелита как закаленных при различных температурах образцов, так и в высокотемпературной рентгеновской приставке ГПВТ-1500, осуществлялись на дифрактометре УРС-50И со сцинтилляционным детектором и регистрацией на стойке ССД. Отжиг в высокотемпературной рентгеновской

Таблица 1

Химический состав аугелита месторождений Сарысай

Окисел	Вес. %	Молекулярные количества	Ионные количества		Ионное количество катионов : делитель*	Теоретический состав аугелита $Al_2(PO_4)(OH)_3$
			катион	кислород		
Al_2O_3	52,23	0,5111	10222	15333	2,04	50,98
P_2O_5	34,53	0,2432	4864	12160	0,97	35,51
H_2O	13,67	0,7594	15188	7594	3,03	13,51
Σ	100,43			35087		100,00

Примечание. Аналитик Л. Царева.

* Делитель равен: $35\ 087 : 7 = 5012$, где 7 – число ионов кислорода.

приставке проводился в статическом и динамическом режимах. В динамическом режиме отжига нагрев производился со скоростью около $4^{\circ}/\text{мин}$. Показатели преломления измерялись в иммерсионных препаратах.

На кривой ДТА крупнокристаллического аугелита (кристаллы 1–2 мм) наблюдаются глубокий эндотермический эффект, который начинается около 600°C и имеет максимум около 700°C , и экзотермический эффект около 1050°C (фиг. 1, I). Эндотермическому эффекту на кривой ТГ соответствует потеря веса. Установлено, что масса образца не влияет на положение термических эффектов, в то время как дисперность проб играет существенную роль. В случае тонкодисперсного аугелита, полученного отмучиванием истертой пробы, эффекты смещаются в сторону более низких температур: эндотермический эффект начинается около

Таблица 2

Показатели преломления исходного и прокаленного аугелита

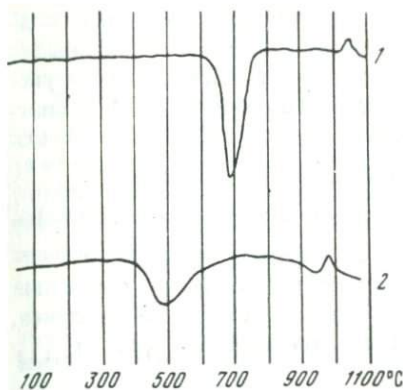
Образец	N_g	N_p	N_{cp}
Исходный образец	$1,586 \pm 0,002$	$1,574 \pm 0,002$	–
Нагретый 800° – 1000°	–	–	$1,497 \pm 0,003$
То же, 1100°	–	–	$1,498 < n < 1,510$

Таблица 3

Межплоскостные расстояния и интенсивности аугелита

d_a	I	hkl	d_a	I	hkl
4,710	23	(001) ($\bar{2}01$)	1,923	9	
4,287	9	(111)	1,905	6	(212) (122) (240)
4,022	19	($\bar{2}11$) (020)	1,871	29	(331)
3,627	8	(310)	1,821	6	($\bar{1}32$) ($\bar{3}32$)
3,526	73	(111) (311)	1,725	4	(312)
3,351	100	(220)	1,679	4	(132) ($\bar{2}03$)
3,164	15	(201) ($\bar{4}01$)	1,597	8	($\bar{1}13$) (402)
3,054	12	(021) (400) ($\bar{2}21$)	1,548	3	
2,608	4	(130)	1,520	3	(042)
2,545	9	(202)	1,482	12	(441) (103) (422)
2,495	23	(221) (311) ($\bar{1}02$) ($\bar{3}02$)	1,471	13	(332)
2,380	4	($\bar{1}12$) ($\bar{3}12$)	1,458	8	(023) (113)
2,343	3	($\bar{4}02$)	1,427	3	($\bar{3}33$)
2,206	2	(131) (401) ($\bar{3}31$)	1,418	4	($\bar{4}33$)
2,073	4		1,377	4	(213)
2,003	9	(430) (040)	1,335	4	
1,946	18				

Примечание. Межплоскостные расстояния аугелита рассчитаны по порошковому снимку на дифрактометре УРС-50И со сцинтилляционным счетчиком (Си-излучение, Ni-фильтр).



Фиг. 1. Кривые ДТА аугелита

1 — кристаллы размером 1–2 мм;
2 — аугелит после измельчения в шаровой мельнице и отмучивания в течение одних суток



Фиг. 2. Дифрактограммы аугелита, снятые в высокотемпературной приставке ГПВТ-1500 при различных температурах

1 — исходный аугелит при комнатной температуре; 2 — при 200; 3 — при 400; 4 — при 600; 5 — при 800 и 6 — при 1000°C; 7 — охлажденный до комнатной температуры

350°C и имеет максимум около 500°C, а экзотермический эффект наблюдается около 980°C (фиг. 1, 2). Повторное нагревание прокаленных образцов аугелита методом ДТА не обнаружило никаких обратимых превращений. При нагреве со скоростью 0 и 5°/мин характер кривых ДТА не менялся. Настоящие кривые ДТА (см. фиг. 1) сходны с кривыми ДТА, приводимыми в литературе.

На фиг. 2 даны результаты, полученные при изучении превращений аугелита в высокотемпературной рентгеновской приставке ГПВТ-1500. Для этого исследования использовался тонкодисперсный образец аугелита. Рентгенограммы аугелита в высокотемпературной приставке получены в статическом режиме отжига. После подхода к заданной температуре образец выдерживался при этой температуре в течение 30 мин. и затем получали дифрактограмму.

Полученные таким образом данные говорят о том, что аугелит присутствует в образце при температурах 200 и 400°C и при температуре 600°C сохраняется еще сильная линия аугелита 3,537Å. При температурах 800 и 1000°C линий аугелита не наблюдается. Снятая при 1000°C рентгено-

грамма по межплоскостным расстояниям и относительным интенсивностям соответствует смеси высокотемпературных форм алюмофосфотридимита и алюмофосфокристаллита. О присутствии алюмофосфокристаллита говорят увеличенная интенсивность отражения $4,152\text{Å}$ и соответственно отношение интенсивностей равно $I_{4,332} : I_{4,152}$. У высокотемпературной формы алюмофосфотридимита оно составляет $I_{4,332} : I_{4,152} > 1$. Для порошкограммы высокотемпературного алюмофосфокристаллита характерно очень сильное отражение с межплоскостным расстоянием $d = 4,15\text{Å}$. При наложении этого отражения на отражение $4,15\text{Å}$ алюмофосфотридимита происходит увеличение этого рефлекса, и изменение отношения этих отражений становится меньше $I_{4,332} : I_{4,152} < 1$.

При сопоставлении рентгенограмм, снятых при 800 и 1000°C , можно отметить два момента: на рентгенограмме, снятой при 1000°C , присутствуют все отражения рентгенограммы, снятой при 800°C , и по своим межплоскостным расстояниям эти отражения соответствуют алюмофосфотридимиту: соотношение интенсивностей на рентгенограмме, снятой при 800°C , иное, чем на рентгенограмме, снятой при 1000°C , и соответственно иное, чем на рентгенограмме алюмофосфотридимита.

Чтобы выявить эти различия, вновь были сняты рентгенограммы с одного образца при температурах 800 и 1000°C (условия подхода к этим температурам были сохранены прежними) и произведена количественная оценка происходящих изменений интенсивностей. Результаты этого эксперимента приведены в табл. 5. Рентгеновские отражения, у которых приведена общая интенсивность, накладываются друг на друга; отношения высот при температурах 800 и 1000°C остаются постоянными, т.е. эти отражения все вместе или увеличиваются, или уменьшаются.

Отражения на рентгенограммах, снятых при температурах 800 и 1000°C , можно разбить на две группы: к первой относятся отражения, интенсивность которых увеличивается при температуре 1000°C , а ко второй относятся отражения, интенсивность которых уменьшается при температуре 1000°C .

Существование двух групп отражений видно и на рентгенограмме, снятой при 600°C , т.е. эти две группы отражений образуются в процессе дегидратации и исчезновения аузелита.

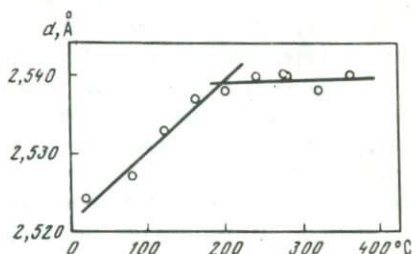
При охлаждении от 1000°C до комнатной температуры высокотемпературные алюмофосфотридимит и алюмофосфокристаллит претерпевают обратимый $\beta \rightleftharpoons \alpha$ -переход при температуре около 200°C . Так как рентгенограммы при 1000°C и при комнатной температуре близки и отличаются только смещением пиков, то фазовый переход прослежен по изменению межплоскостного расстояния $2,524\text{Å}$ (фиг. 6). Перегиб на кривой изменения межплоскостного расстояния $2,524\text{Å}$ свидетельствует о фазовом переходе.

Чтобы проследить исчезновение структуры аузелита и появление структур высокотемпературных форм алюмофосфотридимита и алюмофосфокристаллита, была проведена рентгеновская съемка при отжиге в динамическом режиме. При этой съемке выбирались одно или несколь-

ко рентгеновских отражений в определенном интервале углов. В этом интервале углов производилось колебание счетчика и образца, запись дифрактограммы была непрерывной. Нагрев осуществлялся со скоростью около $4^{\circ}/\text{мин}$.

Для изучения процесса исчезновения кристаллической структуры ауелита в динамическом режиме отжига были выбраны рентгеновские отражения с межплоскостными расстояниями $4,710$ и $4,022\text{Å}$, так как на эти отражения не накладываются отражения конечных продуктов. Сохранение постоянным отношения интенсивностей этих отражений

Фиг. 3. Межплоскостные расстояния алюмофосфотридимита $d = 2,254\text{Å}$ в зависимости от температуры



(фиг. 4, а) и уменьшение интенсивности отражения $4,710\text{Å}$ (а следовательно, и отражения $4,022\text{Å}$) с температуры $\sim 350^{\circ}\text{C}$ и совершенного исчезновения этого отражения после 650°C (фиг. 4, б) говорят об уменьшении количества ауелита в этом интервале температур. На кривой ДТА (см. фиг. 1, 2) в этом интервале температур отмечается дегидратация, т.е. исчезновение кристаллической структуры ауелита связано с дегидратацией.

Появление фаз конечных продуктов и процессы роста этих фаз прослежены по изменению интенсивностей рентгеновских отражений этих фаз с межплоскостными расстояниями $4,332$, $4,152$ и $3,394\text{Å}$ и отношению интенсивностей этих отражений к интенсивности рентгеновских отражений ауелита.

Отражение $4,332\text{Å}$ конечного продукта накладывается на отражение $4,287\text{Å}$ ауелита. Поэтому изменение отношений интенсивностей отражения $4,710\text{Å}$ ауелита, на которое не накладывается отражение конечной фазы, к отражению с межплоскостным расстоянием $4,332\text{Å}$ (фиг. 4, в) в интервале температур $350\text{--}600^{\circ}\text{C}$ говорит о появлении конечных продуктов в процессе дегидратации и исчезновении ауелита.

Рассмотренное отражение AlPO_4 -тридимита $4,332\text{Å}$ относится к первой группе отражений, на которые мы разделили отражения конечных продуктов при рассмотрении превращений ауелита в статическом режиме отжига. К этой группе относятся отражения, интенсивность которых возрастает при температуре 1000°C . Ко второй группе относятся отражения, интенсивность которых уменьшается при температуре 1000°C .

Отражения второй, так же как и отражения первой, группы появляются в процессе дегидратации и исчезновения ауелита. Свидетельством этого является изменение отношения интенсивностей отраже-

ний $I_{3,526} : I_{3,351}$ в интервале температур 350–650°C (фиг. 4, з). На отражение аугелита с $d = 3,351 \text{ \AA}$ в процессе дегидратации накладыва-ется отражение растущей конечной фазы с $d = 3,394 \text{ \AA}$, чем и вызвано изменение отношений интенсивностей этих отражений.

В дальнейшем при динамическом режиме отжига в интервале тем-ператур 700–1040°C интенсивности этих двух групп отражений изме-няются различно (фиг. 4, д, е). На фиг. 4, д дан график изменения интен-сивности отражения с межплоскостным расстоянием 4,332 Å конечного продукта, которое относится к первой группе отражений. В интервале температур 700–920°C интенсивность этого отражения уменьшается. При интервале температур 920–990°C интенсивность этого отражения резко возрастает, после чего остается постоянной.

Интенсивность отражений второй группы в температурном интерва-ле 700–1040°C (динамический режим отжига) изменяется иначе, чем интенсивность рентгеновских отражений первой группы. На фиг. 4, е приводится график изменения интенсивности отражения с межплоскост-ным расстоянием 3,394 Å, относящегося ко второй группе рентгеновских отражений. В интервале температур 700–920°C интенсивность этого отражения, так же как и интенсивности отражений первой группы, умень-шается. В дальнейшем интенсивность отражения с межплоскостным рас-стоянием 3,394 Å остается постоянной. Ошибка, с которой измерялись интенсивности при построении графика, не превышала 10%.

На фиг. 4, ж показано изменение отношения интенсивностей отраже-ний $I_{3,394} : I_{4,332}$ при температурах 700–1020°C. В интервале тем-ператур 700–920°C это отношение остается постоянным и равным ~ 5,0, но при 920–990°C оно резко изменяется и становится равным ~ 0,6.

По данным работы Флеминга и Линтона (Fleming, Lynton, 1960), нами рассчитано отношение этих интенсивностей у алюмофосфотриди-мита, и оно оказалось равным 0,4, т.е. изменение интенсивностей пер-вой и второй групп отражений происходит таким образом, что относи-тельные интенсивности конечного продукта становятся равными отно-сительным интенсивностям алюмофосфотридимита. Это позволяет от-нести отражения обеих групп к одной кристаллической фазе – алюмо-фосфотридимиту.

Алюмофосфокристобалит фиксируется на дифрактограммах по уве-личенной относительно других отражений алюмофосфотридимита ин-тенсивности отражения с межплоскостным расстоянием 4,152 Å. Появ-ление алюмофосфокристобалита прослежено по изменению отношения интенсивности этого отражения к интенсивности отражения алюмофос-фотридимита с межплоскостным расстоянием 4,332 Å (фиг. 4, з). Из-менение отношения $I_{4,152} : I_{4,332}$ осуществляется в интервале тем-

Фиг. 4. Изменение отношения интенсивностей отражений в зависимости от темпера-туры в условиях динамического отжига образца

а – при межплоскостных расстояниях: $a - d = 4,022$ и $d = 4,710 \text{ \AA}$; б – $d = 4,710 \text{ \AA}$; в – $d = 4,710$ и $d = 4,332 \text{ \AA}$; г – $d = 3,526$ и $d = 3,351 \text{ \AA}$; д – $d = 4,332 \text{ \AA}$; е – $d = 3,394 \text{ \AA}$; ж – $d = 3,394$ и $d = 4,332 \text{ \AA}$; з – $d = 4,152$ и $d = 4,332 \text{ \AA}$

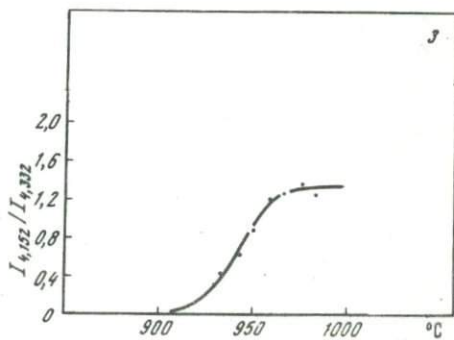
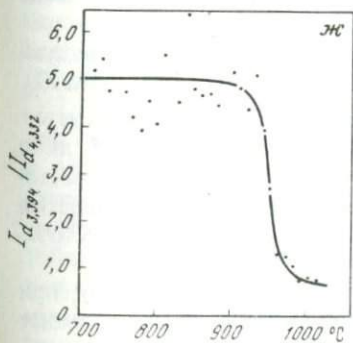
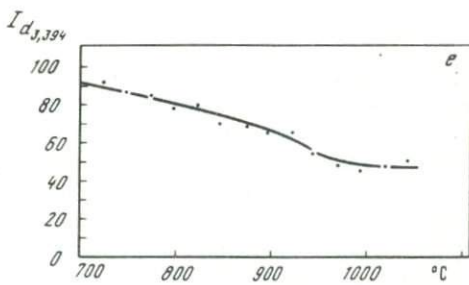
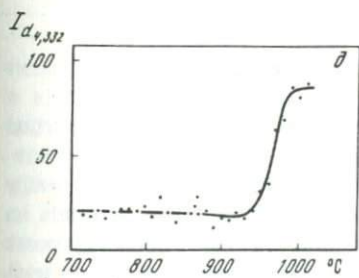
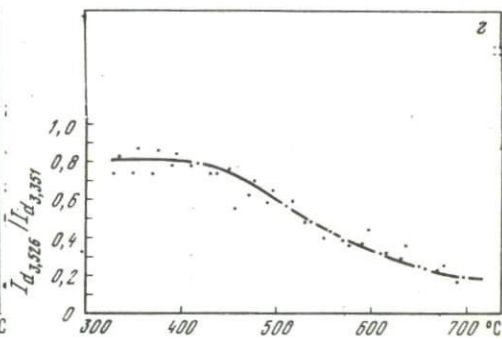
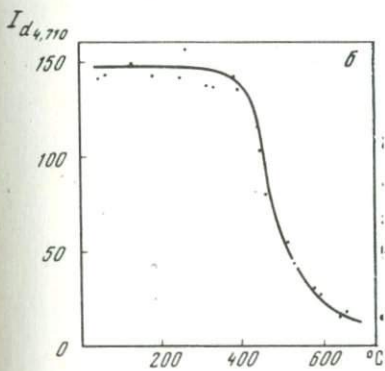
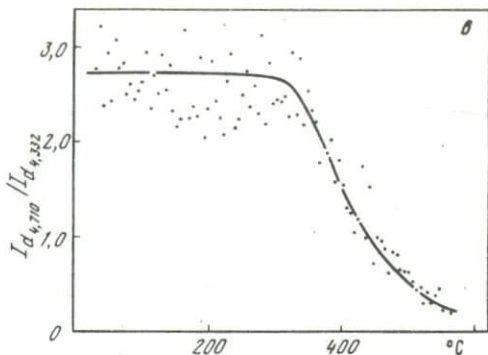
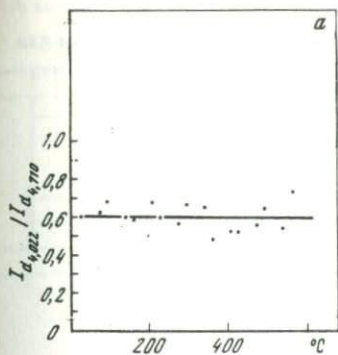


Таблица 4

Рентгеновские и оптические данные для

Прогрет при 800°C – 1 час		Нагреты до 1100°C			
AlPO ₄		AlPO ₄		смесь 90% AlPO ₄ 10% Al ₂ O ₃	
I	d _a	I	d _a	I	d _a
100	4,35	33	4,36	100	4,10
73	4,11	100	4,08	8	3,17
56	3,86	27	3,87	8	2,87
4	3,27	7	3,17	11	2,50
3	3,22	5	2,99		
14	3,00	8	2,87		
3	2,88	16	2,51		
22	2,52				
2	2,404				
6	2,327				
2	2,151				
5	2,110				
2	2,067				
2	1,710				
2	1,650				
Средний показатель преломления					
		1,460		<1,483 <n	
		n < 1,474		<1,492	

ператур 920–990°C, т.е. именно при этих температурах происходит образование алюмофосфокристаллита.

Предварительно было изучено влияние Al₂O₃ на кристаллизацию AlPO₄ в тридимитоподобной и кристаллитоподобной формах. Составлялись смеси из аморфного реактива AlPO₄ и 10, 20 и 30% Al₂O₃ в виде реактива Al(OH)₃. Эти смеси, а также реактив AlPO₄ прогревались на дериватографе до температуры 1100°C. Реактив AlPO₄ прогрет, кроме того, при температуре 800°C в течение 1 часа. Конечные продукты изучены рентгенографическим, термографическим и оптическим методами. Результаты этого исследования сведены в табл. 4.

Рентгенографическим и термографическим исследованиями продуктов прокаливании аморфного реактива AlPO₄ и смесей AlPO₄ и Al₂O₃ обнаружено, что реактив AlPO₄ при отсутствии Al₂O₃ кристаллизуется либо в тридимитоподобной форме (при изотермическом отжиге), либо дает смесь, состоящую из алюмофосфотридимита и алюмофосфокристаллита (при отжиге в динамическом режиме до 1100°C со скоростью нагрева 10°/мин), а в присутствии Al₂O₃ кристаллизуется в кристаллитоподобной форме.

А.Г. Котловой и Н.И. Щепочкиной (Котлова, Щепочкина, 1970), при исследовании того же реактива AlPO₄, было показано, что при отжиге

реактива AlPO₄ и его смеси с Al₂O₃

Дважды нагреты до 1100°C смеси AlPO ₄ с					
10% Al ₂ O ₃		20% Al ₂ O ₃		30% Al ₂ O ₃	
I	d _a	I	d _a	I	d _a
100	4,09	100	4,12	100	4,10
8	3,17	6	3,18	7	3,18
8	2,28	7	2,87	7	2,87
13	2,51	13	2,51	15	2,51
		4	2,079	8	2,079
		2	1,950	5	1,601
		3	1,895		
		2	1,628		
		3	1,601		
Средний показатель преломления					
1,480 <n		1,480 <n		1,525 <n	
<1,492		<1,510		<1,528	

в динамическом режиме до температуры 1000°C реактив AlPO₄ без примеси Al₂O₃ кристаллизуется в форме алюмофосфотридимита.

Эти данные позволяют сделать вывод, что присутствие Al₂O₃ благоприятствует кристаллизации алюмофосфокристаллита.

Присутствие рентгеноаморфного Al₂O₃ оказывает также влияние на температуры α ↔ β переходов алюмофосфотридимита и алюмофосфокристаллита. Температура перехода AlPO₄-тридимита увеличивается, в то время как температура перехода AlPO₄-кристаллита уменьшается. Аналогичное явление отмечали Флерке и Лакенмайер (Flörke, Lachenmaug, 1962) для тех же модификаций AlPO₄ в присутствии аморфного SiO₂.

Оптическое исследование продуктов нагревания искусственных смесей обнаружило взаимное влияние на показатели преломления Al₂O₃ и AlPO₄. Показатель преломления AlPO₄ в присутствии Al₂O₃ увеличивается, в то время как показатель преломления Al₂O₃ уменьшается.

Появление при термических превращениях ауегелита алюмофосфокристаллита при температурах ниже 1000°C (алюмофосфокристаллит образуется обычно при более высоких температурах) является доказательством того, что одним из продуктов дегидратации ауегелита является рентгеноаморфный Al₂O₃, благоприятствующий кристаллизации алю-

Таблица 5

Межплоскостные расстояния и интенсивности аугелита при температурах 800 и 1000°C и отношения интенсивностей соответствующих межплоскостных расстояний

$d_{a800}, \text{Å}$	4,345	3,401	2,524	2,166
$d_{a1000}, \text{Å}$	4,332 4,152 3,955	3,394	2,550	2,169 2,085 1,998
I_{800}	63	244	16	18
I_{1000}	1134	231	249	147
I_{1000}/I_{800}	18,0	0,95	15,5	8,2

Таблица 5 (окончание)

$d_{a800}, \text{Å}$	1,844	1,671	1,560	1,458 1,395
$d_{a1000}, \text{Å}$	1,843	1,675	1,563	1,460 1,397
I_{800}	50	29	17	75
I_{1000}	37	45	42	239
I_{1000}/I_{800}	0,74	1,6	2,5	3,2

Примечание. Межплоскостные расстояния и интенсивности аугелита получены в высокотемпературной приставке ГПВТ-1500 на дифрактометре УРС-50И со сцинтилляционным счетчиком, Си-излучение, Ni-фильтр. Интегральная интенсивность определялась взвешиванием кальки, площадь которой соответствовала площади пика соответствующего отражения. Интенсивность дана в граммах $\cdot 10^{-4}$.

мофосфокристаллита. Показатели преломления образцов (табл. 5), закаленных от температур 800–1000°C, являются промежуточными между показателями для AlPO_4 (формами тридимита и кристаллита) и высокопреломляющим Al_2O_3 (табл. 2), как и в экспериментах по кристаллизации алюмофосфотридимита и алюмофосфокристаллита в присутствии Al_2O_3 (см. табл. 4), что также является подтверждением образования рентгеноаморфного Al_2O_3 в процессе дегидратации аугелита.

Образованием двух групп отражений алюмофосфотридимита можно объяснить условия зарождения (в процессе дегидратации и исчезновения аугелита) и последующего роста алюмофосфотридимита.

Нами был проиндцирован конечный алюмофосфотридимит как гексагональный с параметрами $a = 10,36$ и $c = 16,89\text{Å}$. Данные порошковой дифракции, снятой в статических условиях отжига при 1000°C, приведены в табл. 6. По результатам индцирования построена стереографическая проекция (фиг. 5). Анализ стереографической проекции пока-

зал, что плоскости алюмофосфотридимита (109) и (210) [или симметричные им (019) и (120)], рентгеновские отражения которых относятся ко второй группе, образуют зону. Вне этой зоны расположены плоскости алюмофосфотридимита, рентгеновские отражения которых составляют вторую группу.

Таким образом, изменение соотношения относительных интенсивностей отражений алюмофосфотридимита можно объяснить образованием зародышей этой фазы в виде пластинок, перпендикуляр к плоскости которых совпадает с осью зоны, в которой расположены отражения второй группы. Толщина (размер, параллельный оси зоны) основной массы пластинок такова, что рентгеновские отражения первой группы сильно размыты и сливаются с фоном. Лишь у незначительного количества пластинок толщина позволяет получить рентгеновские отражения первой группы. Существование двух групп отражений вызвано анизотропным ростом зародышей алюмофосфотридимита в процессе дегидратации ауеглита.

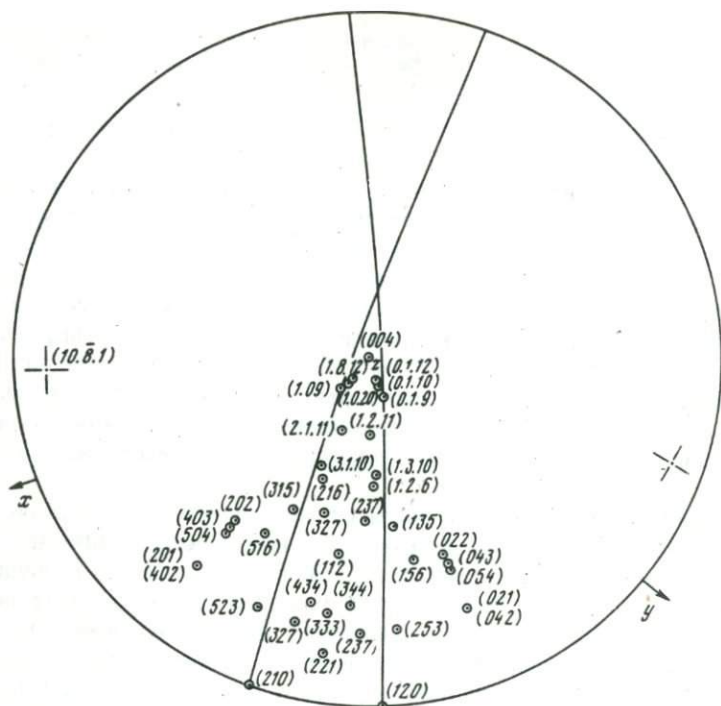
Уменьшение интенсивностей обеих групп отражений в интервале температур 700–920°C свидетельствует об уменьшении количества алюмофосфотридимита в этом температурном интервале, т.е. о разрушении алюмофосфотридимита. Объяснить это разрушение можно, если допустить, что до температуры 700°C существует фактор, который благоприятствует росту зародышей $AlPO_4$ -тридимита и исчезновением этого фактора после 700°C. Пространственной формой этого фактора должна быть плоскость, так как он способствует росту двумерных зародышей (пластинок). Эту плоскость естественно связать с одной из плоскостей ауеглита, существующего до ~700°C и исчезающего после этого. Вероятно, критический размер зародышей алюмофосфотридимита, образующихся на поверхности этой плоскости, меньше, чем размер зародышей алюмофосфотридимита при отсутствии плоскости. Поэтому после исчезнове-

Таблица 6

Межплоскостные расстояния и интенсивности $AlPO_4$ -тридимита при температуре 1000°C

d_a	I	hkl	d_a	I	hkl
4,332	51	(112) (201) (021)	1,998	8	(315) (135) (322) (232)
4,152	100	(004) + $AlPO_4$ - кристобалит	1,843	10	(109) (019)
			1,657	7	(1010) (0110) (504)
3,955	27	(202) (022)			(054) (333)
3,394	45	(210) (120)	1,563	6	(327) (237)
2,550	27	(221)	1,397	15	(2.1.11)(1.2.11) (516)
2,169	8	(216) (126) (402)			(156) (3.1.10) (1.3.10)
		(042)			(523) (253) (434) (344)
2,085	30	(403) (043)			(1.0.12) (0.1.12)

Примечание. Межплоскостные расстояния и интенсивности $AlPO_4$ -тридимита получены в высокотемпературной приставке ГПВТ-1500 на дифрактометре УРС-501 со сцинтилляционным счетчиком (Cu-излучение, Ni-фильтр).



Фиг. 5. Стереографическая проекция алюмофосфотридимита, построенная по данным дифрактограммы, полученной при температуре 1000°C

ния плоскости, вызванного исчезновением структуры аугелита, и связанного с этим увеличением критического размера зародышей алюмофосфотридимита алюмофосфотридимит начинает разрушаться.

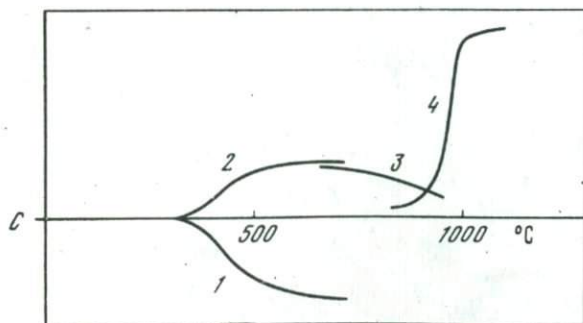
Кроме того, в температурном интервале 920–990°C наблюдается резкий рост кристаллов алюмофосфотридимита. Рост происходит по направлению, перпендикулярному плоскости пластинок, — направленный рост, так как происходит увеличение интенсивности отражений первой группы, а интенсивность отражений второй группы после 920°C остается постоянной. Постоянство интенсивностей второй группы рентгеновских отражений говорит о том, что рост в интервале температур 920–990°C происходит только из тех зародышей алюмофосфотридимита, которые образовались в процессе дегидратации и исчезновения аугелита. Большая скорость роста исключает при этом диффузионный механизм. Направленный характер роста алюмофосфотридимита, а также, то, что рост происходит только из того материала, который присутствует в виде пластинок, позволяют говорить, что рост кристаллов алюмофосфотридимита в этом интервале температур происходит путем слипания пластинок алюмофосфотридимита. Такой механизм роста кристаллов был предложен М.М. Шаскольской и А.И. Шубниковым (1933). По М.М. Шаскольской и А.И. Шубникову, для слипания двух кристаллов, пришедших

в соприкосновение хорошо развитыми гранями, необходимо, чтобы они были более или менее ориентированными в плоскости соприкосновения. Угол разориентировки в плоскости соприкосновения не должен превосходить определенной величины.

Такое образование зародышей и рост кристаллов алюмофосфотридимита приводят к тому, что из монокристалла аузелита при его высокотемпературных превращениях образуется монокристалл алюмофосфотридимита. Общая схема процессов, приводящих к образованию кристаллов алюмофосфотридимита, приведена на фиг. 6.

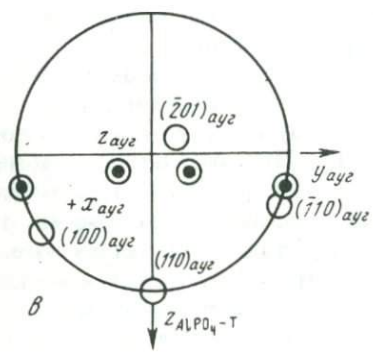
Образование конечной фазы в виде монокристалла является одним из признаков, что превращение протекает топотаксически. Для определения топотаксического характера превращения была определена взаимная ориентация аузелита и алюмофосфотридимита.

Для определения ориентации были использованы хорошо ограненные кристаллы аузелита размером 1–2 мм. На оптическом гониометре были определены кристаллографические формы аузелита, которые нанесены на стереографическую проекцию (фиг. 7). Эти результаты совпадают с приводимыми данными Дж. и Э.С. Дэна и др. (1954). Хорошо ограненные кристаллы аузелита прокаливались в динамическом режиме отжига до температуры 1100°C. После этого огранка кристаллов аузелита всегда сохранялась. При съемке лауэграмм с прокаленных кристаллов аузелита получали хорошие монокристалльные рентгенограммы алюмофосфотридимита. Эти кристаллы с огранкой аузелита и лауэграммой $AlPO_4$ -тридимита были сориентированы в РКОПе (результат ориентировки в РКОПе нанесен на стереографическую проекцию, см. фиг. 7, б) и вновь сориентированы в оптическом гониометре. Ось z $AlPO_4$ -тридимита является осью шестого порядка, ось x $AlPO_4$ -тридимита была определена по рентгенограммам качания. Направление осей аузелита было определено по сохранившейся огранке (см. фиг. 7, а). Совмещение (фиг. 7, в) двух проекций (фиг. 7, а и 7, б) позволяет определить совпадающие координатные направления. Оказалось, что ось z алюмофос-



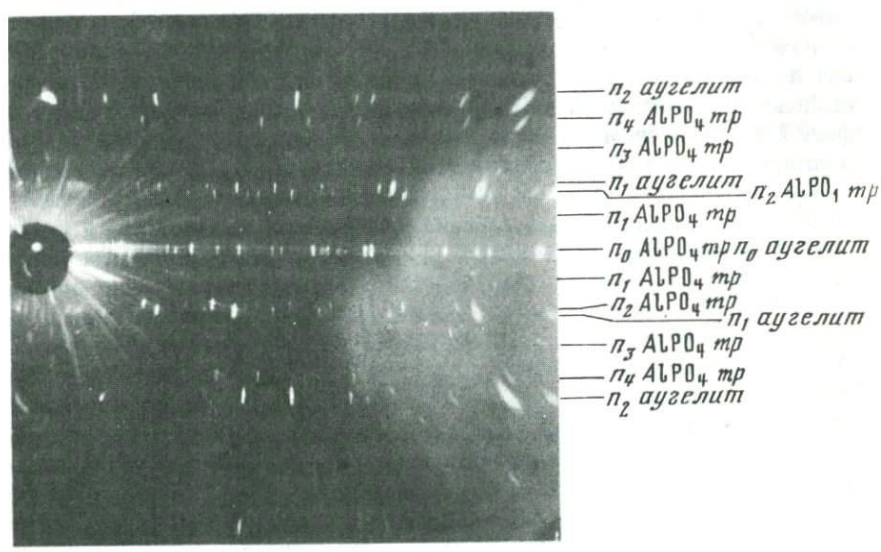
Фиг. 6 Схема процессов, происходящих при высокотемпературном превращении аузелита

1 – дегидратация и разрушение аузелита; 2 – образование зародышей алюмофосфотридимита; 3 – разрушение зародышей алюмофосфотридимита; 4 – рост кристаллов алюмофосфотридимита (образование алюмофосфокристаллита)



Фиг. 7. Соотношение ориентаций аугелита и алюмофосфотридимита

a – стереографическая проекция аугелита, построенная по гониометрическим данным; *б* – стереографическая проекция алюмофосфотридимита, построенная по лауэграмме прокаленного до 1100°C аугелита; *в* – совмещенные сорентированные данные проекций *a* и *в*



Фиг. 8. Рентгенограмма вращения прокаленного до 620°C аугелита вдоль оси *z*.

фотридимита перпендикулярна плоскости (110) аузелита, а направление x алюмофосфотридимита совпадает с направлением z аузелита.

Эта ориентация возникает в процессе дегидратации и исчезновения аузелита и образования зародышей алюмофосфотридимита. Рентгенограмма вращения (фиг. 8) аузелита, прокаленного до температуры 620°C (дегидратация прошла только наполовину), показывает, что с осью z аузелита совпадает ось x алюмофосфотридимита. Это говорит об образовании ориентированных зародышей алюмофосфотридимита.

Данная ориентация сохраняется также при высокотемпературных превращениях тонкодисперсного аузелита. Определение взаимной ориентации алюмофосфотридимита и аузелита в данном случае осуществлялось с помощью электронного микроскопа на образцах аузелита, прокаленных до температуры 1000°C . Кристаллы аузелита обладают только одной совершенной спайностью параллельно плоскости (110). При дроблении образуются таблитчатые кристаллы аузелита с плоскостью табличек, параллельной плоскости (110) аузелита. Согласно данным микродифракции электронов, перпендикулярно плоскости табличек, т.е. перпендикулярно плоскости (110) аузелита, проходит ось z алюмофосфотридимита.

Сохранение ориентации в различных экспериментах при высокотемпературных превращениях аузелита, а также постоянный характер кривых ДТА позволяют предположить, что механизм топотаксических превращений аузелита в алюмофосфотридимит остается неизменным.

Кристаллическая структура аузелита была определена Араки, Финнеем и Золтаем (Araki, Finney, Zoltai, 1968). Параметры ячейки и федоровская группа: $a = 13,124 \pm 0,006$, $b = 7,988 \pm 0,005$; $c = 5,066 \pm 0,003\text{Å}$, $\beta = 112,25 \pm 0,02^{\circ}$, $z = 4$, $C2/m$. По полученным этими авторами данным они описывают эту структуру как состоящую из изолированных тетраэдров PO_4 и двух полиэдров Al. Один алюминий Al (1) расположен в октаэдре, а второй алюминий Al (2) расположен в полиэдре из двух атомов кислорода и трех групп OH^- , т.е. в пятивершиннике. Межатомные расстояния этих полиэдров приведены в табл. 7. Два этих полиэдра соединяются в структуре аузелита по ребру. Авторы отмечают необычность пятерной координации алюминия.

Наряду с таким описанием структуры аузелита возможна, с нашей точки зрения, и иная трактовка его структуры, если принять во внимание первую координационную сферу Al (2) (фиг. 9). Среднее межатомное расстояние в первой координационной сфере равно $1,776\text{Å}$, что хорошо соответствует среднему межатомному расстоянию при расположении Al в тетраэдре — $1,739\text{Å}$, по данным Шварценбаха (Schwarzenbach, 1966). При таком подходе тетраэдры Al (2) совместно с тетраэдрами P образуют цепочку пироксенового типа, параллельную оси z аузелита, состоящую из звеньев PAIO_6 . Четыре такие цепочки соединяются спаренными октаэдрами Al (1).

С точки зрения плотных упаковок структура аузелита состоит из плотно упакованных слоев кислорода, располагающихся параллельно плос-

Таблица 7

Межатомные расстояния (в Å) в полиэдрах алюминия в структуре аугелита

Al(1) – октаэдр			
Al(1) – O (3)	1,8264	± 0,0030	(x2)
Al(1) – OH (1)	1,9830	0,0029	(x2)
Al(1) – OH (2)	1,8639	0,0021	(x2)
O(3) – O (3)	2,8277	0,0047	
O(3) – OH (1)	2,7853	0,0030	(x2)
O(3) – OH (2)	2,7244	0,0031	(x2)
O(3) – OH (2)	2,6168	0,0038	(x2)
OH(1) – OH (1)	2,3732	0,0056	
OH(1) – OH (2)	2,4087	0,0031	(x2)
OH(1) – OH (2)	2,8491	0,0037	(x2)
Al(2) – полиэдр			
Al(2) – O (1)	1,7984	± 0,0028	
Al(2) – O (2)	1,7504	0,0032	
Al(2) – OH (1)	2,0544	0,0029	
Al(2) – OH (2)	1,7788	0,0029	(x2)
O(1) – O (2)	2,7076	0,0037	
O(1) – OH (2)	2,6750	0,0035	(x2)
O(2) – OH (1)	2,7152	0,0045	
OH(1) – OH (2)	2,4087	0,0031	(x2)
OH (2) – OH (2)	2,8965	0,0046	

кости (110). Они образуют кубическую упаковку с чередованием слоев АВСАВС.

Структуры высокотемпературной и низкотемпературной модификаций алюмофосфотридимита непосредственно не определялись, но их изучению посвящено много работ. В работе Флерке (Flörke, 1967) отмечается, что структура алюмофосфотридимита может быть получена из тридимитовой структуры при заполнении позиции Si_I фосфором и позиции Si_{II} алюминием или наоборот. Никакой разупорядоченности между Al и P не наблюдается. Слои кислородов в плотной гексагональной упаковке расположены перпендикулярно оси z тридимита с чередованием АВАВ.

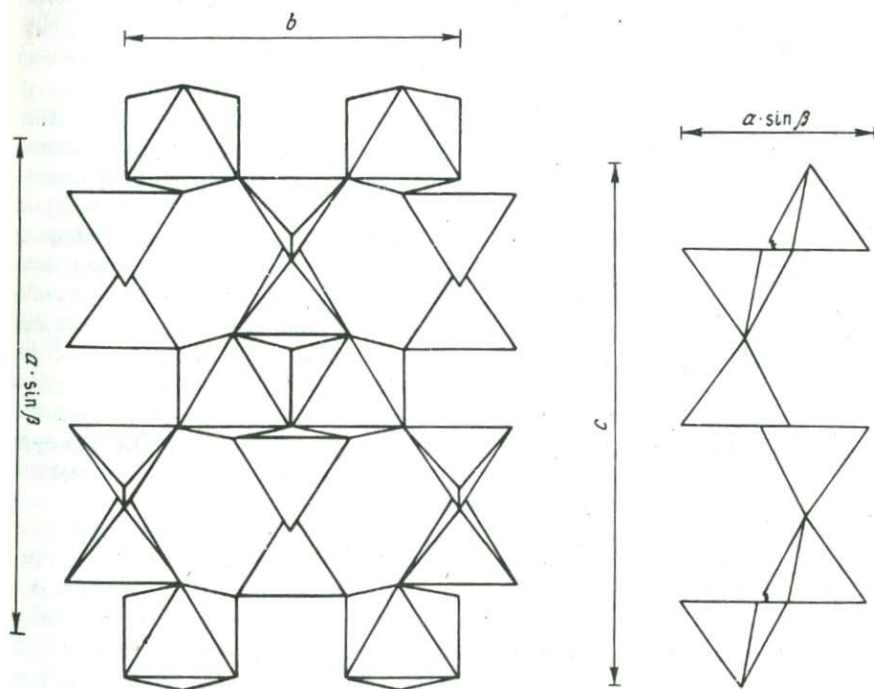
Флеминг и Линтон считают, что в первом приближении структуры высоко- и низкотемпературного тридимита идентичны и различаются лишь детально. Координаты атомов этих структур отличаются лишь в одном параметре сотыми долями.

Исходя из вышесказанного, мы считали структуру алюмофосфотридимита аналогичной структуре тридимита и структуры высоко- и низкотемпературных форм алюмофосфотридимита идентичными. Структура низкотемпературного алюмофосфотридимита, изображенная на фиг. 10, дана по координатам Флеминга и Линтона (1960).

Анализ полученных соотношений ориентаций показывает, что совпадение плоскости (001) алюмофосфотридимита и плоскости (110) аугелита (расстояния (в Å) между кислородными слоями в этих направлениях у

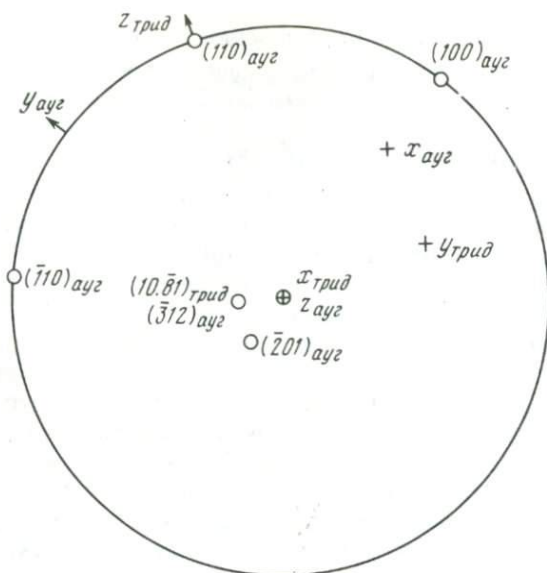
алюмофосфотридимита и аугелита составляют $2,11\text{AlPO}_4\text{-тр} \approx 2,22\text{ ауг}$) говорит о сохранении ориентации кислородных слоев в обеих структурах, хотя тип упаковки меняется: кубическая у аугелита и гексагональная у $\text{AlPO}_4\text{-тридимита}$. Ось z аугелита ($c_{\text{ауг}} = 5,07\text{\AA}$) совпадает с осью x алюмофосфотридимита ($a_{\text{AlPO}_4\text{-тр}} = 5,15 \times 2$). Параллельно этим осям в обеих структурах располагается пироксеновая цепочка из сдвоенных тетраэдров алюминия и фосфора (AlPO_6). Сохранение ориентировки кислородных слоев и пироксеновой цепочки (AlPO_6) аугелита в алюмофосфотридимите также говорит о том, что разложение аугелита и рост $\text{AlPO}_4\text{-тридимита}$ происходят топотактически.

После определения соотношения ориентаций аугелита и алюмофосфотридимита можно определить плоскость аугелита, на которой растут в виде пластинок зародыши $\text{AlPO}_4\text{-тридимита}$. Эта плоскость аугелита должна быть параллельна плоскости пластинок алюмофосфотридимита, т.е. параллельна зоне, в которой расположены отражения второй группы (см. фиг. 5). Ось этой зоны в свою очередь параллельна нормали в плоскости (10.8.1) алюмофосфотридимита, т.е. плоскость аугелита, на которой растут зародыши алюмофосфотридимита, параллельна плоскости (10.8.1) алюмофосфотридимита.



Фиг. 9. Кристаллическая структура аугелита, спроектированная на плоскость (001)

Фиг. 10. Кристаллическая структура алюмофосфотридимита, спроектированная на плоскость (010)



Фиг. 11. Стереографическая проекция с изображением ориентированных координатных осей аугелита и алюмофосфотридимита. Нанесены совпадающие нормали к плоскостям (312) аугелита и $(10,81)$ алюмофосфотридимита

На фиг. 11 показана стереографическая проекция, на которой дано ориентационное расположение аугелита и алюмофосфотридимита. Плоскостью аугелита, параллельной плоскости $(10.\bar{8}.1)$ алюмофосфотридимита, найденной из этой проекции, является плоскость $(\bar{3}12)$. Характерно расположение этих плоскостей [$(\bar{3}12)$ аугелита и $(10.\bar{8}.1)$ алюмофосфотридимита]. Обе эти плоскости проходят через слои плотной упаковки атомов кислорода в своих структурах и обе эти плоскости "секут" цепочки $(AlPO_6)$ пироксенового типа. Так как плоскость $(\bar{3}12)$ аугелита задает ориентацию зародышам конечной фазы, а плоскость $(10.\bar{8}.1)$ $AlPO_4$ -тридимита принимает ее, то можно сделать вывод, что основным фактором, влияющим на ориентацию конечной фазы, является кислородный каркас исходной и конечной структур и что основной структурный мотив обеих структур — цепочки пироксенового типа — не оказывает влияния на ориентацию конечного продукта.

Расположение плоскостей $(\bar{3}12)$ аугелита и $(10.\bar{8}.1)$ алюмофосфотридимита и образование зародышей алюмофосфотридимита в виде пластинок указывают на то, что цепочки пироксенового типа в аугелите не являются устойчивым структурным элементом в процессе дегидратации и разрушаются. А так как в процессе дегидратации аугелита изменяется и упаковка атомов кислорода, то можно сделать вывод, что в процессе дегидратации аугелита происходит разрушение его структуры (по крайней мере до координационных полиэдров катионов).

В процессе дегидратации аугелита образуется (так же, как было показано выше) рентгеноаморфный Al_2O_3 . При изучении высокотемператур-

ных превращений аугелита до температур 1100°C образование зародышей и рост кристаллов этой фазы не были обнаружены. Существует несколько полиморфных форм Al_2O_3 , и если принимать во внимание только геометрические соотношения исходной и конечной структур, как это часто делается при рассмотрении топотаксических превращений, то при дегидратации аугелита появление кристаллического Al_2O_3 в форме корунда, например, так же возможно как появление $AlPO_4$ -тридимита. Параметры ячейки гексагонального корунда: $a = 4,76$ и $c = 13,00 \text{ \AA}$. Плоскость плотной упаковки атомов кислорода перпендикулярна оси c ; чередование слоев АВАВАВ; расстояние между слоями равно $2,17 \text{ \AA}$. По этим данным корунд также "похож" на аугелит, как и алюмофосфотридимит. Но в процессе образования зародышей новой фазы фосфор и алюминий, выполняющий в алюмофосфотридимите анионную роль, по-видимому, лучше стабилизируют образовавшийся новый кислородный каркас, чем алюминий в корунде, где он выполняет катионную роль. Геометрическим отражением этого является большая устойчивость при превращении аугелита тетраэдров алюминия и фосфора по сравнению с октаэдрами алюминия.

Образование алюмофосфокристалобалита не связано с дегидратацией аугелита ($AlPO_4$ -кристалобалит образуется в интервале температур 920–990°C). Алюмофосфокристалобалит образуется во время роста кристаллов $AlPO_4$ -тридимита по механизму слипания. Появление алюмофосфокристалобалита можно объяснить ошибками наложения в процессе роста алюмофосфотридимита по этому механизму.

Изучение топотаксического характера высокотемпературных превращений аугелита позволяет дать более полную интерпретацию кривой ДТА аугелита. Сопоставление кривой ДТА (см. фиг. 1, 2) с общей схемой процессов (фиг. 6), приводящих к образованию конечной фазы, определенным образом ориентированной по отношению к исходной, позволяет отметить следующее. Эндотермический эффект в интервале температур 350–700°C соответствует сумме эндотермических процессов дегидратации и разрушения аугелита и экзотермического процесса образования зародышей алюмофосфотридимита; растянутый эндотермический эффект в интервале температур 700–920°C соответствует разрушению зародышей алюмофосфотридимита; экзотермический эффект в интервале температур 920–990°C соответствует росту кристаллов $AlPO_4$ -тридимита по механизму слипания и образования алюмофосфокристалобалита.

ЛИТЕРАТУРА

- Дэна Дж.Д., Дэна Э.С., Пэлач Ч. и др. Система минералогии, т. 11, полумом 2-й. М., ИЛ, 1954.
- Иванова В.П. Термограммы минералов. – Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, 1961, ч. 90, вып. 1.
- Котлова А.Г., Щепочкина Н.И. Термоаналитическое исследование варисцитов месторождения Сарысай; термоаналитические исследования в современной минералогии. М., "Наука", 1970.
- Шаскольская М.М., Шубников А.И. Об искусственном получении закономерных сростков кристаллов алюмокалиевых квасцов. – Труды Ломоносовск. ин-та АН СССР, 1933, вып. 3.

- Araki T., Finney J.J., Zoltai T.* The crystal structure of augelite. – Amer. Mineralogist, 1968, v. 53.
- Capdecome L.* Etude mineralogique des gites de phosphates alumineux de la region de thies (Senegal.), Comptes Rendus de la dix-neuvieme session, Alger 1952, Section XI, Origine des gesaments de phosphates de chaux. Fascicule XI, Alger 1953.
- Fleming J.E., Lynton H.* A preliminary study of the crystal structure of low tridymite. – Phys. and Chem. Glasses, 1960, v. 1, N 5.
- Flörke O.W.* The structures of AlPO_4 and SiO_2 . – Sci.Ceramics, 1967, v. 3.
- Flörke O.W., Lachenmayr H.* DTA und Röntgenuntersuchungen an AlPO_4 . – Ber. Dtsch. keram. Ges., 1962, Bd 39, H. 1.
- Manly R.L.* The differential thermal analysis of certain phosphates. – Amer. Mineralogist, 1950, v. 35, N 1, 2.
- Schwarzenbach D.* Verfeinerung der Struktur des Tiefquarz – Modifikation von AlPO_4 . – Z. Kristallogr., 1966, Bd 123.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВИВИАНИТА

Фосфаты, содержащие двухвалентное железо, встречаются в зонах гипергенеза железорудных месторождений, а также характерны для осадочного рудообразования. Они являются чувствительным индикатором к изменению физико-химических условий в процессе формирования рудовмещающих толщ.

Одним из интересных минералов этой группы является вивианит — восьмиводный фосфат двухвалентного железа. Этот минерал привлекает внимание исследователей своими свойствами и главным образом своим отношением к кислороду. Вивианит в виде кристаллов может длительное время храниться на воздухе без изменения, но, будучи растерт в порошок, он быстро окисляется.

В условиях земной поверхности (под действием различных факторов) происходит изменение кристаллического вивианита с образованием продуктов с варьирующим соотношением $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Белый землистый вивианит, извлеченный из торфяников, окисляясь на воздухе, становится синим.

С.П. Поповым (1929) высказано предположение о скачкообразном характере процесса окисления вивианита, в результате которого должны получаться определенные закись-окисные соединения с постоянным соотношением RO и Fe_2O_3 , где в RO , кроме FeO , могут входить MnO , CaO , MgO . Этим продуктам были даны названия α - β -керчениты и оксикерченит. Однако в более поздних работах (Чухров, Ермилова, 1956; Юрк и др., 1960; Бресковска, Кирызова, 1967 и др.) говорится о постепенном переходе закисного железа вивианита в окисное. Предполагается, что увеличение положительных зарядов при этом компенсируется вхождением в структуру фосфата гидроксильных групп.

Р.С. Гамидов и Х.С. Мамедов (1960) на основании изученной ими структуры вивианита и наличия в элементарной ячейке двух групп $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ предложили общую формулу для этого минерала и продуктов его окисления: $\text{Fe}_{6-x}^{2+}\text{Fe}_x^{3+}(\text{PO}_4)_4 [(16-x)\text{H}_2\text{O} \cdot x(\text{OH})]$. Таким образом, γ -, β -, α -керчениты, оксикерченит и босфорит являются продуктами последовательного окисления шести ионов двухвалентного железа.

В табл. 1 представлен теоретический состав продуктов окисления вивианита. Названия, отвечающие тому или иному составу, даны на основании химических анализов природных образцов, приведенных в литературе. Однако, учитывая непрерывность процесса окисления вивианита, они являются довольно условными.

Таблица 1

Теоретический состав продуктов окисления вивианита

Формула	Химический		
	FeO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
Fe ²⁺ ₆ (PO ₄) ₄ 16H ₂ O	43,03	—	29,29
Fe ²⁺ ₅ Fe ³⁺ (PO ₄) ₄ (OH) 15H ₂ O	35,89	7,98	28,31
Fe ²⁺ ₄ Fe ³⁺ ₂ (PO ₄) ₄ (OH) ₂ 14H ₂ O	28,74	15,97	28,34
Fe ²⁺ ₃ Fe ³⁺ ₃ (PO ₄) ₄ (OH) ₃ 13H ₂ O	21,98	23,98	28,37
Fe ²⁺ ₂ Fe ³⁺ ₄ (PO ₄) ₄ (OH) ₄ 12H ₂ O	14,40	32,00	28,40
Fe ²⁺ ₂ Fe ³⁺ ₄ (PO ₄) ₄ (OH) ₅ 11H ₂ O	7,21	40,04	28,43
Fe ³⁺ ₆ (PO ₄) ₄ (OH) ₆ 10H ₂ O	—	48,09	28,46

Изменения в структуре вивианита в результате окисления не улавливаются методом рентгеноструктурного анализа. γ -, β -, α -керчениты имеют рентгенограммы исходного вивианита; оксикерченит рентгеноаморфен.

Ф.В. Чухров и Е.С. Рудницкая (1966) высказали предположение, что керчениты представляют собой смесь вивианита и окисленного рентгеноаморфного вещества.

Кривые ДТА вивианита и его окисленных разновидностей приводятся во многих работах. Из последних можно отметить работы Тина, Вога (Tien, Waygh, 1969), Клебера и др. (Kleber e.a., 1965), Бокки и др. (Bocchi e.a., 1971), посвященные исследованиям вивианита.

Результаты исследования продуктов окисления вивианита термографическим методом приведены в основном в ранних работах, в которых выполнены только кривые ДТА, записанные на воздухе.

Анализируя термические кривые вивианита и его производных, приведенные в литературе, можно заметить, что, кроме основного сходства, наличия эндотермического эффекта дегидратации в области 100–500°C и экзотермического эффекта около 600°C, который почти все авторы связывают с кристаллизацией ортофосфата железа, часто проявляются дополнительные эффекты, которые либо остаются без внимания, либо объясняются без достаточных оснований.

В настоящей работе представлены результаты исследования термического разложения вивианита, частично и полностью окисленных продуктов его при нагревании в различных средах. Используя термографический, рентгенографический, оптический и химический методы, высказаны предположения относительно фаз, образующихся в результате дегидратации и окисления исследуемых веществ.

Методы эксперимента. Для исследования были взяты вивианит и оксикерченит Керченского месторождения. В качестве частично окисленного вещества был использован реактив фосфорнокислого железа закисного в виде серовато-синего порошка. Как видно из табл. 2, где

состав, вес. %		Минерал
H ₂ O		
молекулярная	гидроксильная	
28,68		Вивианит
26,92	0,89	γ -керченит
25,15	1,80	γ -керченит
23,37	2,70	β -керченит
21,60	3,60	α -керченит
19,82	4,50	Оксикерченит
18,04	5,41	Босфорит

риватографе в атмосфере азота или на воздухе. Навеска при этом составила 300 мг. Скорость нагревания 10°/мин. В качестве эталона использовался прокаленный Al₂O₃. Опыты по изотермическому отжигу образцов на воздухе осуществлялись как в термостате, так и в платиновой тигельной печи.

В каждом эксперименте с использованием термостата фиксировался интервал температуры: наивысшей при нагревании и низшей при охлаждении.

В платиновой печи точность измерения температуры Pt–Pt–Rh термопарой составляла $\pm 10^\circ\text{C}$.

Окисление образцов без дегидратации достигалось как нагреванием их в кипящей воде или в воде с температурой ниже 100°C, так и действием 30% H₂O₂ при комнатной температуре.

Рентгенограммы исходных веществ и образцов, прошедших ту или иную термообработку, снимались на рентгеновских установках УРС-50И и УРС-70К с использованием Fe-излучения.

Показатели преломления измерялись на иммерсионных препаратах. ИК-спектры снимались на UR-10 методом суспензии в интервале 400–1800 и 3000–3700 см⁻¹. Масштаб регистрации 4, скорость развертки 50.

По причине быстрого окисления вивианита при измельчении для химического анализа и различного рода термических исследований применялись пробы в виде отобранных под биноклем прозрачных бесцветных кристаллов, в массе голубоватых. При изучении исходных и частично окисленных образцов методами, требующими тщательного измельчения, использовались особые приемы, например растирание проб в клею для приготовления препаратов для съемки дебаграмм и т.п.

В и в и а н и т. На кривой ДТА вивианита, записанной на воздухе (фиг. 1), наблюдается эндотермический эффект в области 140–340°C, связанный с дегидратацией. Последний переходит в экзотермический эффект, который по изменению процентного содержания FeO в образцах вивиани-

представлены химический состав и показатели преломления исследуемых веществ, этот фосфат наполовину окислен и его формула близка теоретическому составу β -керченита. Оксикерченит по химическому анализу скорее относится к босфориту. В дальнейшем изложении эти фосфаты будут называться соответственно β -керченит и босфорит.

Исследование изменения этих образцов в условиях дегидратации и окисления, или исключая последнее, проводилось нагреванием их на де-

Таблица 2

Химический состав исследуемых веществ, вес. %

Компонент	Вивианит	Фосфорнокислое железо закисное, реактив	Оксикерченит	Оксикерченит без примеси CaCO ₃
FeO	40,80	22,98	—	—
Fe ₂ O ₃	—	22,65	42,83	44,92
P ₂ O ₅	28,20	29,09	27,96	29,33
MnO	1,57	—	0,20	0,21
MgO	1,11	—	1,73	1,81
CaO	—	—	2,48	—
H ₂ O	28,67	25,24	—	23,73
П.п.п.	—	—	24,46	—
Сумма	100,35	99,96	99,66	100,00
Формула	(Fe _{5,70} Mn _{0,22} · Mg _{0,88})· (PO ₄) ₄ ·16H ₂ O	Fe _{3,11} ²⁺ Fe _{2,77} ³⁺ · (PO ₄) ₄ (OH) _{2,53} · 12,4 H ₂ O		Mg _{0,44} ·Mn _{0,03} · Fe _{5,47} ·(PO ₄) ₄ · (OH) _{5,35} ·10,16H ₂ O
<i>n_g</i>	1,637 ± 0,002	1,686 < <i>n</i> < 1,694	1,698 < <i>n</i>	
<i>n_p</i>	1,588 ± 0,002		1,718 > <i>n</i>	

Таблица 3

Изменение содержания FeO* при нагревании исследуемых
фосфатов на воздухе, вес. %

Температура, °C	Вивианит	β-керченит	Температура, °C	Вивианит	β-керченит
20	40,8	23,0	300	8,6	2,0
100	He опр.	20,6	400	2,8	He опр.
200	22,1	12,0	500	0,9	"

*FeO, определенная химическим путем, пересчитана с учетом изменения веса.

та, нагретых на воздухе до заданных температур (табл. 3), можно отнести за счет окисления. При этом следует учитывать некоторое уменьшение % FeO за счет окисления при извлечении образца из горячей печи. Далее на кривой ДТА имеются экзотермические эффекты 650 и около 780°C. При повторном нагревании проявляется слабый эндотермический эффект около 700°C, а на кривой охлаждения — маленькая но четкая экзотермическая реакция при 740°C.

Рентгенограммы, снятые с образцов, нагретых на воздухе с интервалом 100°, показали, что дегидратация и окисление вивианита ведут к образованию рентгеноаморфных фаз, которые кристаллизуются при дальнейшем нагревании. В табл. 4 помещены рентгенографические данные вивианита, нагретого на воздухе до 700 и 900°C.

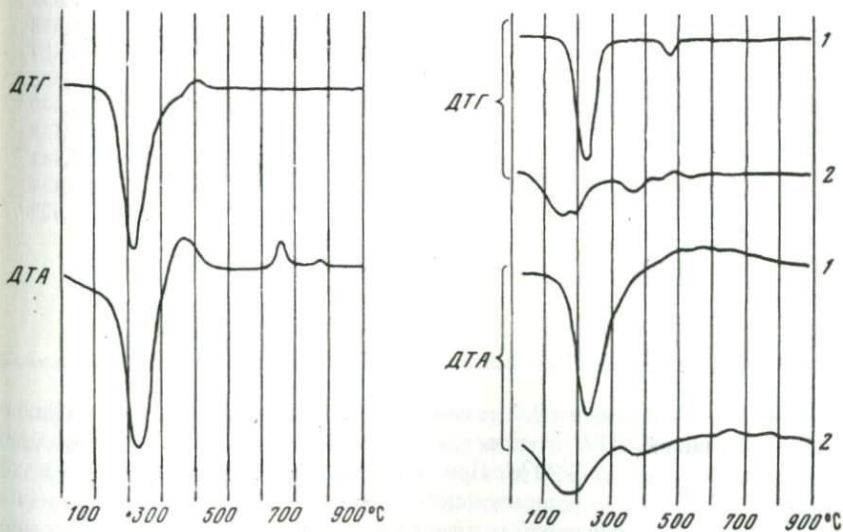
Показатели преломления этих образцов показывают, что при 700°C (1,938 > *n* > 1,734) образуется какая-то фаза со сравнительно низким значением нижнего предела показателя преломления, отсутствующая при 900°C (1,908 > *n* > 1,895). Надо отметить что в описанных выше образцах

вызывают затруднения как определение показателей преломления, так и идентификация фаз по рентгенограммам. Несколько более отчетливые результаты дали оптическое и рентгенографическое исследование образцов вивианита после изотермического нагревания на воздухе при заданных температурах (табл. 5). Предварительно было выяснено, что нагревание вивианита при 80 и 90°C в течение 12 час. внешне не изменяет образец и дериватограмма его идентична исходному веществу. При 100°C и выше вивианит выдерживался при каждой температуре в течение 6 час. По окончании выдержки часть пробы отбиралась, а оставшаяся прокаливалась при следующей температуре. До 400°C опыты проводились в термостате, и в табл. 5 приведены пределы колебания температуры в этих экспериментах. При 400°C и выше образцы прокаливались в тигельной печи.

Из анализа табл. 5 следует, что при 100°C в пробе присутствует еще исходный вивианит. Далее он исчезает, а появляется рентгеноаморфная изотропная фаза с высоким средним показателем преломления, который продолжает увеличиваться с ростом температуры.

Средний показатель преломления достигает максимального значения у проб, прокаленных при 600°C. Рентгенографическим методом кристаллические фазы обнаружены лишь в образцах, прокаленных при 700°C и выше. Средний показатель преломления у них был практически одинаков и несколько ниже, чем показатель преломления при 600°C. Рентгенографические данные (межплоскостные расстояния и интенсивности линий), полученные из дифрактограмм этих образцов, представлены в табл. 4.

При нагревании вивианита в инертной атмосфере наблюдается равномерная дегидратация в области 100–400°C (фиг. 2, 1), а в интервале



Фиг. 1. Кривые ДТА и ДТГ вивианита, записанные на воздухе

Фиг. 2. Кривые ДТА и ДТГ вивианита, записанные в атмосфере азота

1 – кристаллического; 2 – обработанного 30%-ной H_2O_2 в течение 30 суток

Таблица 4
Межплоскостные расстояния и интенсивности линий исходного

Исходный		Прокален в течение 6 час. при температурах, °С					
		700		800		900	
<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
1	8,43	17	5,33	10	8,30	12	7,36
4	7,84	34	4,38	7	7,60	10	6,85
10	6,48	100	3,45	12	5,40	7	6,51
4	4,99	39	3,07	12	4,87	8	6,32
1	4,62	22	3,00	19	4,38	14	4,84
2	4,00	19	2,72	72	3,46	14	4,37
3	3,87	14	2,50	100	3,09	6	3,69
1	3,65	14	2,364	8	2,72	60	3,47
1	3,49	12	2,019	10	2,70	100	3,10
8	3,17	24	1,877	21	2,442	27	3,01
10	2,98	12	1,741	14	2,370	19	2,96
9	2,73	14	1,722	8	2,314	11	2,88
2	2,63	17	1,697	8	2,120	6	2,67
6	2,510	14	1,595	21	2,080	10	2,53
4	2,439	19	1,540	8	2,005	19	2,451
4	2,309	14	1,462	12	1,983	11	2,367
3	2,234	12	1,416	10	1,923	7	2,311
3	2,185			14	1,881	19	2,084
2	2,063			14	1,845	11	2,007
4	1,937			12	1,624	5	1,877
2	1,788					8	1,858
8	1,680					18	1,627
4	1,595					5	1,582
2	1,520					9	1,547
3	1,501					8	1,538
2	1,468					9	1,441
1	1,426					9	1,434
2	1,387					7	1,338
7	1,367						
3	1,245						
1	1,229						

400–500°C последние ~ 0,8 молекул H₂O выделяются скачкообразно. Далее на кривой ДТА отмечается нечеткий широкий экзотермический эффект в области 450–700°C. При повторном нагревании на воздухе этого образца отмечен экзотермический эффект около 800°C, связанный с прибавкой веса, а на кривой охлаждения – экзотермический эффект около 730°C.

Рентгенографическим методом в процессе дегидратации вивианита в инертной атмосфере фиксировались рентгеноаморфные фазы, кристаллизация которых отмечалась лишь при 500°C (табл. 6).

вивианита и прокаленного в окислительной среде

Нагрет со скоростью 10 ⁰ /мин до температур, °С				(Fe, Mn) PO ₄ (ASTM)		Fe ₂ O ₃ FePO ₄ (Korinth, Royen, 1961)	
700		900					
<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
2	6,33	1	5,99	40	6,28	10	4,87
4	4,37	4	4,94	10	5,51	100	3,085
4	4,21	5	4,47	25	4,85	12	2,439
2	3,82	4	3,84	75	4,29	8	2,306
10	3,45	10ш	3,46	40	3,87	2	2,284
1	3,02	10ш	3,09	100	3,48	20	2,079
1	2,70	1	3,02	25	3,06	14	1,997
4	2,52	1	2,71	50	2,93	4	1,983
2	2,382	1	2,56	75	2,73	8	1,848
2	2,194	2	2,47	10	2,51	2	1,677
3	1,886	1	2,39	40	2,43	4	1,664
1	1,746	1	2,31	10	2,32	20	1,623
1	1,680	2	2,20	10	2,16	6	1,546
5	1,591	5	2,09	25	1,46	4	1,536
6	1,423	4	2,02			10	1,441
		2	1,891			4	1,435
		2	1,861			6	1,332
		1	1,815			2	1,285
		1	1,745			2	1,276
		1	1,682			2	1,261
		5	1,642			4	1,223
		1	1,609				
		1	1,559				
		1	1,518				
		1	1,479				
		5	1,436				
		4	1,340				
		1	1,319				
		2	1,289				
		1	1,262				
		3	1,225				
		1	1,199				

Попытки окисления вивианита, минуя дегидратацию, путем нагревания в воде с температурой 100⁰ в течение 50 час. не привели к желаемому результату. Хотя кристаллы вивианита после такой термообработки имели рыжий цвет, однако окисление прошло лишь в очень тонкой пленке. Под микроскопом бесцветные кристаллы имели по периферии тонкие желтые каемки с большим, чем у основной массы, показателем преломления. Сама каемка была неоднородна. Непосредственно к вивианиту (фаза I, табл. 7) примыкала слабо анизотропная часть (фаза II), которая оканчивалась более узкой изотропной полоской (фаза III).

Таблица 5

Результаты оптического (1) и рентгенографического (2) исследований вивианита, прокаленного в течение 6 час в окислительной среде

Температура, °C		1	2
100	Изотропная фаза	1,783 < n < 1,804	Вивианит
105	То же	1,754 < n < 1,791	Рентгеноаморфная фаза
120-165	"	1,783 < n < 1,791	То же
160-195	"	1,774 < n < 1,804	"
185-225	"	1,783 < n < 1,797	"
230-275	"	1,809 < n < 1,827	"
245-325	"	1,797 < n < 1,851	"
	Кристаллическая фаза	$n_g \approx 1,848 \pm 0,003$ $n_p \approx 1,800 \pm 0,004$	
400	Основная масса изотропная, мало анизотропных частиц	1,880 < n _{общ} < 1,887	"
500	Изотропная и слабоанизотропная	1,816 < n < 1,908	"
600	Слабоанизотропная	1,902 < n < 1,943	"
700	Появляются бесцветные мелкие зерна (показатель определить не удалось)	1,804 < n < 1,902	FePO ₄ кварцеподобная и неизвестная фазы
800		1,851 < n < 1,902	Fe ₂ O ₃ · FePO ₄ и FePO ₄ кварцеподобная фазы
900		1,851 < n < 1,908	

Кроме оптического метода, о начале окисления свидетельствует и химический анализ пробы, фиксирующий небольшое уменьшение количества FeO. На термической кривой, записанной в атмосфере азота, не отмечено никаких изменений по сравнению с изменениями на кривой вивианита, кроме некоторого уменьшения потери веса (табл. 7), которое в какой-то мере также может быть отнесено за счет окисления. Рентгенограмма этого образца была идентична рентгенограмме исходного вещества.

После месячного воздействия 30%-ной H₂O₂ на кристаллы вивианита при комнатной температуре они приобрели золотистый оттенок. Химическим анализом в них определено 1,55% FeO, что свидетельствует о почти полном окислении вивианита. Под микроскопом препарат оказался анизотропным, со слабым двупреломлением и показателем преломления, значительно более высоким, чем у исходного вивианита (табл. 7). Рентгенограмма имела несколько очень слабых диффузных линий, соответствующих сильным линиям исходного вещества. Дериватограмма, записанная в атмосфере азота, показала отличие полученного вещества от исход-

Таблица 6
Межплоскостные расстояния и интенсивности рентгеновских линий образцов вивианита, нагретых в инертной атмосфере

500°		600°		700°		900°		Fe ₃ (PO ₄) ₂ (Korinth, Royen, 1961)	
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
5	4,34	2	5,12	1	4,74	2	4,13	14	4,28
3	3,89	3	4,58	2	4,27	1	3,82	8	3,64
6	3,41	4	4,24	1	3,82	10	3,43	90	3,42
10	2,99	4	3,92	1	3,62	2	3,19	14	3,168
4	2,89	4	3,65	10	3,45	4	3,02	6	3,070
4	2,81	2	3,39	2	3,20	9	2,93	45	3,108
5	2,72	1	3,26	5	3,04	10	2,83	6	2,947
6	2,62	10	3,17	9	2,93	5	2,72	55	2,910
4	2,449	8	2,92	10	2,83	1	2,68	100	2,838
2	2,336	2	2,83	6	2,73	2	2,52	25	2,789
2	1,998	9	2,72	2	2,66	3	2,429	65	2,727
1	1,854	9	2,52	1	2,52	1	2,292	10	2,705
1	1,798	3	2,354	3	2,429	2	2,148	25	2,654
2	1,710	1	2,210	2	2,292	1	2,024	6	2,627
4	1,510	1	2,134	2	2,148	2	1,949	14	2,512
1	1,482	1	2,057	2	2,024	1	1,854	40	2,419
2	1,456	1	1,859	3	1,937	3	1,808	14	2,346
		3	1,728	1	1,854	4	1,728	18	2,295
		2	1,640	4	1,798	2	1,606	6	2,268
		3	1,602	7	1,719	2	1,510	6	2,251
		2	1,520	3	1,610	4	1,494	8	2,144
		2	1,488	3	1,513	1	1,375	10	2,011
				6	1,492	1	1,104	8	1,950
				2	1,372	2	1,017	18	1,930
				1	1,299			10	1,852
				1	1,101			6	1,794
				3	1,018			6	1,780
				1	0,995			8	1,748

ного минерала (фиг. 2, 2). Распределение потери веса по температурам дает некоторое увеличение потери веса как в низкотемпературной области (0-200°C), так и в области 300-400°C по сравнению с исходным образцом (табл. 7).

β-к е р ч е н и т. Дериватограмма фосфата (кривые ДТА и ДТГ), записанная на воздухе, представлена на фиг. 3. Она характеризуется широким эндотермическим эффектом в области 50-520°C, связанным с потерей веса. Экзотермические эффекты проявляются: при 650°C — сильный, около 760°C — более слабый. Повторное нагревание обнаруживает эндотермический эффект обратимого полиморфного превращения около 730°C.

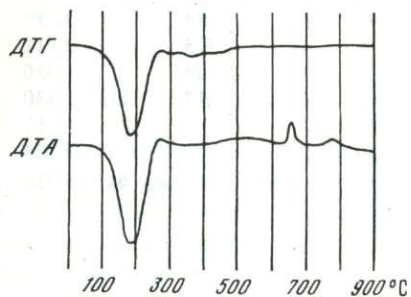
Таблица 7

Изменение свойств вивианита при

Обработка	Цвет	FeO, вес. %	Термографические данные			
			Температура, °C		Потеря веса, вес. %	
			эндотермического пика	второго минимума на ДТГ	0-100°	100-200°
Исходный	Голубоватый	40,8	220	470	-	8,8
50 час. при 100°	Оранжево-красный	39,1	220	480	-	7,2
Обработан пергидролом в течение 30 сут.	Золотистый	1,55	200	370	1,2	13,4

Изменение содержания FeO (в %) при нагревании исследуемого фосфата на воздухе представлено в табл. 3.

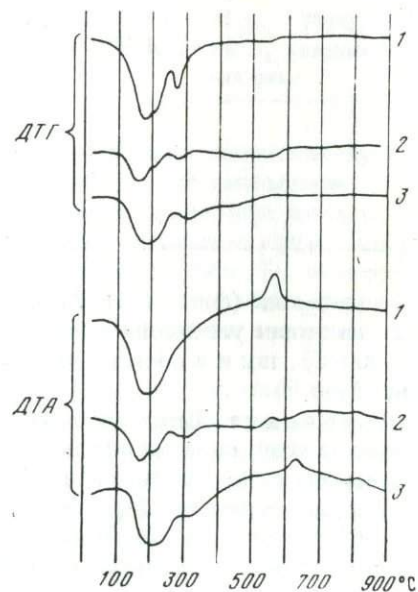
Результаты рентгенографического исследования, приведенные в табл. 8, показывают, что исходный материал имеет рентгенограмму вивианита.



Фиг. 3. Кривые ДТА и ДТГ β -керченита, записанные на воздухе

Фиг. 4. Кривые ДТА и ДТГ β -керченита, записанные в атмосфере азота

Образец: 1 - исходный; 2 - выдержанный 45 дней над H_2SO_4 ; 3 - выдержанный 20 час. в воде при $t = 100^\circ C$



окислении в лабораторных условиях

(нейтральная атмосфера)					Показатели преломления
Потеря веса, вес. %					
200-300°	300-400°	400-500°	500-900°	Общая	
16,2	1,6	2,5	0,5	29,5	$n_g = 1,637 \pm 0,002$ $n_p = 1,588 \pm 0,002$
17,1	1,8	2,3	0,2	28,6	I фаза $n_g = 1,635$ $n_p = 1,587$
3,8	4,1	1,4	0,9	24,8	II фаза (слабо анизотропные) n_g и $n_p \sim 1,720$ III фаза $n_{cp} \sim 1,742$ $n_g \approx 1,702$ $n_p \approx 1,695$

Таблица 8

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий β -керченита, нагретого на воздухе

100°		600°		700°		900°	
I	d	I	d	I	d	I	d
3	7,95	1	4,82	2	4,70	4	4,78
10	6,71	9	4,41	4	4,31	5	4,34
1	6,06	10	4,18	10	4,09	4	3,82
4	4,90	2	3,43	5	3,43	10	3,45
4	4,51	7	3,28	2	3,07	8	3,09
1	4,27	2	2,55	1	2,96	3	2,53
3	3,79	1	1,050	3	2,54	3	2,439
4	3,19			1	2,439	4	2,372
8	2,96			2	2,179	3	2,301
5	2,73			2	2,870	3	2,234
3	2,52					4	2,077
4	2,420					3	1,986
1	2,309					4	1,875
1	2,234					1	1,838
1	2,171					1	1,719
1	2,070					4	1,625
2	1,920					2	1,580
4	1,668					1	1,539
3	1,588					1	1,507
1	1,513					5	1,431
						3	1,335

Таблица 9

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий

100°		140°		240°		300°		430°
I	d	I	d	I	d	I	d	I
4	8,06	3	7,52	1	6,88	4	4,82	28
1	7,32	10	6,71	1	6,13	3	3,63	100
10	6,79	4	4,78	10	3,33	10	3,29	65
3	4,94	3	3,77	1	3,20	5	3,20	30
1	4,58	2	3,17	2	2,309	33	2,309	26
1	4,09	9	2,95	4	2,070	4	2,050	
3	3,87	5	2,68	2	1,660	3	1,648	
4	3,20	2	2,50	5	1,610	4	1,606	
7	2,99	3	2,391					
5	2,72	4	1,897					
3	2,51	3	1,664					
3	2,420	2	1,580					
1	2,318	2	1,342					
1	2,242							
1	2,084							
2	1,931							
2	1,676							
1	1,595							
1	1,344							

Эти рефлексы сохраняются и после нагревания образца на воздухе до 100°C. В области 240–500°C фиксируется рентгеноаморфная фаза, кристаллизация которой начинается при 600°C.

При нагревании этого фосфата в токе азота на дериватограмме четко проявляется двухступенчатая дегидратация (см. фиг. 4), и только один экзотермический эффект около 550°C. На кривых повторного нагревания не обнаружены термические эффекты, однако на кривой охлаждения, записанной в атмосфере азота, отмечен слабый размытый экзотермический эффект около 740°C. При нагревании на воздухе образцов, предварительно нагретых в атмосфере азота, на кривой ДТА фиксируется при 750°C экзотермический эффект, связанный с прибавкой веса.

β-керченита, нагретого в атмосфере азота

430°		500°		600°		700°		900°	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
4,87	3	4,86	1	4,78	1	7,52	1	7,23	
3,28	1	4,37	1	4,58	1	6,96	1	6,71	
3,23	2	3,58	5	4,37	3	4,90	4	4,78	
2,051	1	3,41	10	4,12	3	4,34	3	4,31	
1,600	10	3,26	8	3,43	3	3,63	3	3,60	
	1	3,10	4	3,26	2	3,45	9	3,28	
	4	2,95	2	3,09	10	3,28	7	3,09	
	1	2,66	4	2,54	4	3,14	10	2,95	
	1	2,449	1	2,429	10	2,98	4	2,73	
	3	2,336	2	2,179	1	2,87	3	2,67	
	5	2,057	1	1,870	1	2,81	3	2,58	
	2	1,886			4	2,68	1	2,52	
	6	1,636			1	2,61	2	2,429	
	6	1,610			1	2,54	3	2,292	
	2	1,331			1	2,449	1	2,149	
	4	1,034			3	2,354	3	2,070	
					1	2,267	1	1,998	
					1	2,156	2	1,323	
					4	2,070	3	1,621	
					1	2,024	3	1,588	
					2	1,886	3	1,566	
					5	1,644	4	1,533	
					5	1,640	1	1,471	
					2	1,573	2	1,450	
					1	1,533	1	1,375	
					1	1,473	4	1,331	
					1	1,456	2	1,308	
					1	1,423	1	1,215	
					3	1,335			
					1	1,314			
					1	1,238			

Как показывают данные табл. 9, область рентгеноаморфных фаз, образующихся при дегидратации исследуемого фосфата в атмосфере азота, несколько сужается. При 140° сохраняются линии исходного образца, при 180°C наблюдается рентгеноаморфная фаза, а при 240°C уже фиксируются линии новой фазы.

Эксперименты по окислению β-керченита без дегидратации, учитывая его тонкодисперсное состояние, проводились в водной среде при более низких температурах, чем температуры вивианита. Для этого стакан со взвесью фосфата в дистиллированной воде помещался в кипящую водяную баню, что обеспечивало температуру в стакане с веществом около 94°C. Нагревание проводилось в течение 20, 60 и 120 час при помешива-

Таблица 10

Изменение некоторых свойств β -керченита при окислении его в лабораторных условиях

Условие обработки	Продолжительность обработки	Цвет	FeO по химическому анализу, вес. %	H ₂ O по кривой потери веса в азоте, вес. %	FeO, пересчитанная на сухое вещество, вес. %	Показатель преломления
Исходный порошок		Серовато-синий	22,98	25,5	30,9	$1,686 < n < 1,694$
Взвесь в дистиллированной воде в кипящей водяной бане; 94°	20 час.	Зеленый	18,05	24,6	23,9	$1,687 < n < 1,695$
	60 час.	Светло-зеленый	10,47	23,2	13,6	$1,699 < n \leq 1,712$
	120 час.	Желтовато-зеленый	3,39	21,8	4,3	$n < 1,712$, но близко 1,712
Кипячение пробы в дистиллированной воде; 100°	3 час.	Зеленоватосиний	20,57	24,8	27,4	$1,686 < n < 1,712$
	10 час.	Зеленый	18,06	23,5	23,6	$1,695 < n < 1,712$
	20 час.	Темно-серый	18,14	11,7	20,5	I фаза светлая $n < 1,745$ II фаза темная $1,753 < n < 1,767$
Нагревание в атмосфере воздуха	50–55° 60 час.	Сине-серый	14,4	24,8	19,1	–
	60–64° 60 час.	Темно-зеленый	8,5	22,8	11,0	–
	65–70° 60 час.	Болотный	3,4	19,7	10,7	–
Над H ₂ SO ₄	45 дней	Зеленоватый	8,8	17,8	10,7	–
Над CuSO ₄	45 дней	Серо-зеленый	–	27,3	–	–

нии. После этого взвесь отстаивалась, вода сливалась, а порошок, высушенный на воздухе, подвергался исследованию оптическим, химическим, термическим, рентгенографическим методами и с помощью ИК-спектроскопии. Некоторые результаты помещены в табл. 10.

Из анализа этих данных следует, что с увеличением продолжительности термообработки подобного рода значительно уменьшается содержание в образцах Fe²⁺ и увеличивается показатель преломления. Дегидратация в них практически отсутствует.

Дебаграммы, снятые с образцов, прошедших термообработку, указывают на постепенное возрастание количества рентгеноаморфной фазы. С увеличением продолжительности нагревания уменьшается число линий, а оставшиеся — соответствуют линиям исходного образца (табл. 11).

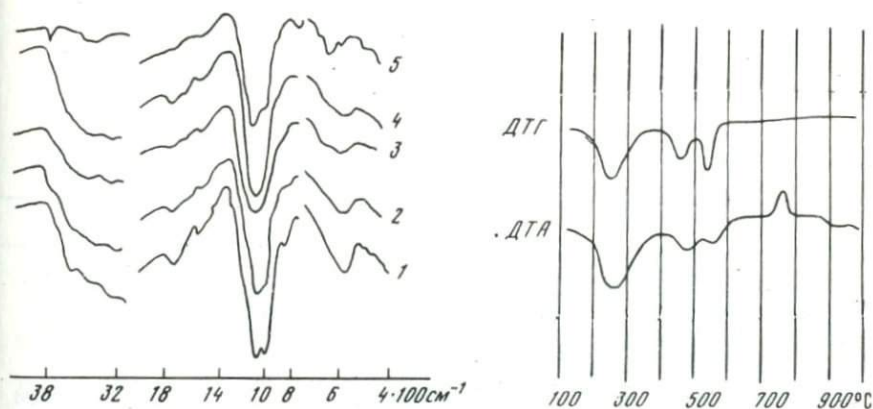
На ИК-спектрах этих веществ полоса поглощения в области валентных колебаний групп PO_4 становится более ровной, максимумы на ней сглаживаются (фиг. 5).

В отношении кривых ДТА, записанных в атмосфере азота, следует сказать, что, как видно на фиг. 4, основное изменение претерпевает экзотермический эффект при 550°C . Он постепенно исчезает с увеличением степени окисления и одновременно появляется и растет экзотермический эффект около 600°C . Кроме того, фиксируются слабые экзотермические эффекты в области температур $700\text{--}800^\circ\text{C}$.

Интересный результат получился в опытах нагревания исследуемого фосфата в кипящей воде (100°C). После термообработки в течение 20 час получено вещество темно-серого цвета. Двухвалентного железа в нем было почти столько же, сколько в пробе после обработки в течение 10 час (см. табл. 10), но воды оказалось вдвое меньше. Оптическим методом в этой пробе различаются две фазы, одна из них имеет $1,753 < n < 1,767$, а на порошкограмме (см. табл. 11), кроме остаточных линий исходного вещества, наблюдается ряд новых линий.

Кривая 5 на фиг. 5 демонстрирует ИК-спектр этого образца, на котором в области валентных колебаний групп ОН отчетливо проявляется полоса поглощения с максимумом 3640 см^{-1} и весь спектр соответствует более окристаллизованному веществу.

На фиг. 4, 5 приведены кривые ДТА и ДТГ этого вещества. Они содержат элементы кривых исходного образца с более четко выраженной ступенчатой дегидратацией и дополнительным экзотермическим эффектом при 830°C . По термогравиметрической кривой (ТГ) определяется некоторое увеличение потери веса в области $400\text{--}600^\circ\text{C}$ по сравнению с исследуемым β -керченитом.



Фиг. 5. ИК-спектры β -керченита

Образец: 1 — исходный; выдержанный в воде с температурой 94°C ; 2 — 20 час; 3 — 60 час; 4 — 120 час; 5 — выдержанный 20 час. в воде с температурой 100°C

Фиг. 6. Кривые ДТА и ДТГ босфорита

Таблица 11
Межплоскостные расстояния и

Исходный		94°C			
		60 час.		120 час.	
<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
7	7,73	4	7,837	3	7,729
10	6,71	10	6,791	10	6,710
1	6,06	4	6,058	5	6,058
1	5,37	4	4,987	2	4,817
6	4,94	1	4,547	1	4,306
2	4,55	2	4,339	2	3,817
1	4,31	1	4,090	3	2,931
1	4,06	3	3,869	2	2,882
5	3,817	3	3,169	4	2,691
6	3,169	7	2,960		
8	2,960	5	2,703		
7	2,703	2	2,531		
3	2,510	2	2,410		
3	2,420	1	2,301		
2	2,309	1	1,937		
2	2,226	1	1,897		
1	2,163	1	1,610		
1	2,057	1	1,573		
2	1,926				
1	1,886				
2	1,672				
1	1,591				
1	1,363				

Опыты по нагреванию β -керченита на воздухе в течение 60 час при температурах 50–70°C показали, что при этом не происходит заметной дегидратации, а наблюдается постепенное окисление (табл. 10). Изменения кривых ДТА в общем аналогичны изменениям, отмеченным для опытов нагревания этого фосфата в водной среде.

При увлажнении порошка β -керченита в эксикаторе над насыщенным раствором CuSO_4 поглощается значительное количество воды. При высушивании образца над серной кислотой, кроме удаления некоторого количества воды, наблюдается окисление двухвалентного железа и кривая ДТА, записанная в токе азота (фиг. 1, 4), соответствует кривым ДТА этого фосфата, окисленного вышеописанными приемами.

интенсивности линий β -керченита

100°C				Липскомбит с 12,33%, FeO (Gheith, 1953)	
10 час.		20 час.			
<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
5	7,948	1	7,729	1	4,864
10	6,710	4	6,791	2,5	3,669
2	6,261	3	6,058	1	3,544
7	4,901	1	5,315	10	3,329
2	4,584	5	4,817	7	3,200
1	4,306	1	4,274	1	2,880
4	3,843	4	3,671	2	2,616
3	3,371	2	3,536	1	2,544
5	3,186	10	3,332	1	2,422
8	2,990	8	3,203	2,5	2,299
				1	2,267
4	2,728	1	2,703	5,5	2,056
3	2,521	3	2,620	1,5	2,036
3	2,419	2	2,420	1	1,862
2	2,309	5	2,301	2	1,845
1	2,234	7	2,057	1	1,773
1	2,163	4	1,859	1	1,747
1	2,070	2	1,774	5	1,664
2	1,931	2	1,732	6ш	1,604
1	1,892	7	1,652	1,5	1,449
2	1,668	8	1,606	1	1,441
1	1,598	5	1,450	1	1,374
1	1,580	2	1,377		
1	1,513	4	1,333		
		3	1,219		
		2	1,159		
		2	1,143		
		1	1,101		
		3	1,030		
		4	1,018		

Б о с ф о р и т имеет кривую ДТА (фиг. 6) с явно выраженной трехступенчатой потерей воды и экзотермическим эффектом при 650°C. Рентгенографическим исследованием босфорита и образцов, нагретых до заданных температур (через 100°), установлено, что исходный материал—рентгеноаморфный, а кристаллические фазы начинают фиксироваться в образцах, нагретых выше 400°C (табл. 12).

Проведенные эксперименты охватывают изменение вивианита и β -керченита при дегидратации и окислении (нагревание на воздухе), при дегидратации (нагревание в токе азота), при окислении (нагревание в воде и действие окислителей при комнатной температуре). Для сравнения

Таблица 12

Межплоскостные расстояния и интенсивности

400°		550°		600°		700°	
I	d	I	d	I	d	I	d
10	4,92	23	4,87	21	4,87	23	4,89
17	4,79	14	4,74	15	4,16	34	4,58
17	4,67	11	4,43	12	3,97	38	3,87
14	4,35	17	4,09	18	3,67	57	3,68
14	3,67	11	3,80	100	3,28	42	3,44
14	3,46	9	3,68	33	3,16	100	3,28
100	3,31	14	3,57	12	2,63	77	3,16
55	3,19	100	3,29	18	2,50	34	3,05
17	2,90	57	3,20	15	2,311	42	2,92
21	2,59	11	2,99	18	2,065	38	2,87
		9	2,85			38	2,71
		9	2,61			73	2,58
		9	2,59			15	2,52
		9	2,420			19	2,440
		17	2,300			31	2,401
		9	2,228			19	2,289
		20	2,051			31	2,058
		23	2,020			19	1,839

получены некоторые данные по дегидратации полностью окисленной разновидности — босфорита.

Результаты термографического исследования вивианита, β -керченита и босфорита вместе с предполагаемыми фазами, определенными из соответствующих рентгенограмм, сведены в табл. 13, из анализа которой можно выявить некоторые закономерности.

Температурная область эндотермического эффекта, связанного с удалением воды, находится в зависимости от степени окисления исходного вещества.

У кристаллического вивианита при нагревании на воздухе в области температур 140–340°C наблюдается большая эндотермическая реакция дегидратации, переходящая в экзотермический эффект окисления. У тонкодисперсного β -керченита эндотермический эффект несколько расширяется как в сторону низких, так и высоких температур, образуя заметный прогиб в области 280–520°C: Экзотермический эффект окисления не проявляется. Возможно, он перекрыт эффектом дегидратации. На кривой

линий прокаленного босфорита

800°		900°		Липскомбит, не содержащий FeO (Gheith, 1953)	
I	d	I	d	I	d
13	4,87	9	4,87	1	4,885
15	4,52	10	4,53	2,5	3,684
8	3,99	5	3,84	2	3,52
9	3,87	11	3,69	10	3,329
33	3,68	7	3,47	8	3,183
17	3,46	5	3,28	1	2,859
8	3,28	11	3,15	3	2,584
27	3,16	100	3,09	1	2,507
100	3,08	9	2,95	3	2,276
13	2,96	12	2,86	1	2,239
13	2,86	20	2,60	5	2,035
29	2,70	7	2,52	1,5	1,872
17	2,51	13	2,438	2	1,825
12	2,443	7	2,401	1,5	1,754
9	2,393	9	2,286	4	1,665
13	2,338	21	2,078	1	1,631
		13	1,996	5,5	1,589
		5	1,936	1	1,451
		7	1,840	1	1,421
		5	1,674	1	1,379
		5	1,664	1	1,358
		16	1,624	1	1,305
		7	1,581	2	1,289
		6	1,545	1,5	1,227
		8	1,437	1,5	1,202

ДТА босфорита наблюдаются три эндотермических эффекта в интервалах температур 50–310, 310–440 и 440–600°C.

Естественно предположить, что отмеченный сдвиг эндотермического эффекта в сторону низких температур связан с удалением воды из аморфной фазы, образующейся при окислении вивианита, а появление дополнительных эндотермических эффектов на кривых ДТА в области высоких температур — с выделением воды гидроксильных групп, которое имеет место в окисленных продуктах.

Подобное расширение эндотермического эффекта обезвоживания хорошо прослеживается на кривых ДТА кристаллического вивианита, почти полностью окисленного в лабораторных условиях действием 30%-ной H_2O_2 .

Однако доказать присутствие группы OH в природных продуктах окисления вивианита с помощью ИК-спектров не удалось.

Ф.В. Чухров и Е.С. Рудницкая (1966), используя более плотные препараты из очень тонкодисперсных частиц, получили на ИК-спектрах окси-

Таблица 13

Результаты термического и рентгенографического исследований вивианита, β -керченита и босфорита

Атмосфера в печи	Термический эффект	Вивианит				β -керченит	
		Температурный интервал, °C	Температура пика, °C	Потеря веса, вес. %	Рентгенографические данные	Температурный интервал, °C	Температура пика, °C
Воздух	Эндотермический	140–340	220	24,8	Аморфная фаза	50–280	190
		280–520					Пик нечеткий
	Экзотермический	340–550	370	+0,2	Аморфная фаза		
		600–720	640	–	FePO ₄ *	600–700	650
	720–840	780	–	FePO ₄ *	720–800	760	
Азот	Эндотермический	140–400	220	26,6	Amорфная фаза	50–250	190
		400–500	470 мин. на ДТГ	2,9	Неизвестная кристаллическая фаза	250–350	260 мин. на ДТГ
	Экзотермический	450–700	Пик не выражен	–	Fe ₃ (PO ₄) ₂	350–550	Пик не выражен
		500–600				500–600	550
Азот (после искусственного окисления)	Эндотермический	60–320	200	18,9		50–270	180
		320–420	370	4,1		270–400	310
	Экзотермический	420–600	Пик не выражен	1,4		400–550	Пик не выражен
		600–700	650	0,2		500–650	{ 550 600
	740–800	780	–	Аморфная фаза	750–830	790	

Таблица 13 (окончание)

Атмосфера в печи	Термический эффект	β -керченит		Босфорит			
		Потеря веса, вес. %	Рентгенографические данные	Температурный интервал, °С	Температура пика, °С	Потеря веса, вес. %	Рентгенографические данные
Воздух	Эндотермический	17,5	Аморфная фаза	50-310	180	16,2	Аморфная фаза
		5,4	То же	310-440	380	4,8	$\text{Fe}_4^{3+}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$
				440-600	450	2,0	$\text{Fe}_4^{3+}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3\text{FePO}_4^{**}$
	Экзотермический	0,2	FePO_4^*	600-700	660	0,3	FePO_4^*
		—	FePO_4^* $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FePO}_4$	700-800	760	0,1	FePO_4^* $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FePO}_4$
Азот	Эндотермический	18,1	Аморфная фаза				
		4,9	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$				
		2,6	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$				
	Экзотермический	—	FePO_4 кр., кв *** $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$				
Азот (после искусственного окисления)	Эндотермический	17,0					
		4,7					
	1,5						
	Экзотермический	—					

* FePO_4 — кварцеподобная форма.** FePO_4 — кристобалитоподобная форма.

*** Кварце- и кристобалитоподобные формы.

керченита, босфорита, а также ришелита и пицита очень слабую широкую полосу поглощения в интервале $2970-2800 \text{ см}^{-1}$, которую они приписывают колебаниям группы ОН.

В высокотемпературной части (выше 500°C) кривые ДТА вивианита, β -керченита и босфорита, записанные на воздухе, идентичны и характеризуются двумя экзотермическими эффектами около 650 и 780°C . Однако рентгенографические данные показывают, что кристаллизация продуктов дегидратации у них на первой стадии протекает по-разному.

Рентгенограммы кристаллического вивианита, нагретого ниже 700°C , содержали 1–2 очень диффузные линии. В основном это были рентгеноаморфные образцы, содержащие, вероятно, среди других фаз также аморфный гематит. При 700°C на рентгенограммах фиксировались рефлексы FePO_4 кварцеподобной формы.

Кристаллизация рентгеноаморфных продуктов дегидратации β -керченита начиналась с 600°C образованием в основном кристобалитоподобной формы FePO_4 и небольшого количества кварцеподобной формы. При 700°C последняя определялась более четко.

В случае босфорита в области температур $300-600^{\circ}\text{C}$ фиксируется фаза, имеющая рентгенограмму, сходную с рентгенограммой липскомбита (о нем подробнее будет сказано ниже), а при 600°C , кроме того, отмечены рефлексы кристобалитоподобной формы FePO_4 . При 700°C наблюдается кварцеподобная форма FePO_4 .

Таким образом, во всех трех исследованных образцах после экзотермического эффекта 650°C обнаруживается кварцеподобная форма FePO_4 и дальнейшее нагревание приводит к образованию одинаковых продуктов, а именно: в результате взаимодействия части FePO_4 с Fe_2O_3 (вероятно, рентгеноаморфным) в области экзотермического эффекта 780°C образуется соединение $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FePO}_4$, полученное в свое время Коринтом и Ройеном (Korinth J., Royen P., 1961).

Показатели преломления вивианита, нагретого до 700 и 900°C , также указывают на вероятность образования сначала FePO_4 , а затем более высокопреломляющего соединения $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FePO}_4$ либо ортофосфата железа и марганца типа гетерозита. Скорее всего, оба последних процесса идут одновременно. Надо заметить, что теоретически в продуктах прокаливании вивианита на воздухе, кроме FePO_4 , который устанавливается рентгенографически, а также термическим методом по обратному превращению около 730°C , может вместо соединения $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FePO}_4$ присутствовать либо Fe_2O_3 , либо какой-нибудь другой фосфат железа.

В системе $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$, исследованной Вентрупом (Wentrup, 1935), содержанию Fe_2O_3 и P_2O_5 в окисленном вивианите соответствуют соединения FePO_4 и $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. К сожалению, никаких характеристик последнего, кроме описания аншлифов, автором не приводится.

В свою очередь Брассёр (Brasseur, 1946) не подтвердил существования соединения $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. Он по рентгеновским данным и по данным изучения магнитной восприимчивости установил наличие соединения состава $7\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$.

При изучении реакций в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--FePO}_4$ Коринт и Ройен (Korinth, Royen, 1961) не обнаружили соединений типа $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ и $7\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$. Во всех шихтах, рассчитанных на эти составы, ими было получено соединение $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FePO}_4$, которое исследовано рентгенографическим методом. Отсутствие других характеристик полученного вещества оставляет сомнение, соответствуют ли рентгеновские данные именно этому составу.

Гейт (Gheith, 1953) при термическом разложении синтетических (частично окисленных) фосфатов закисного железа обнаружил фазу, которую он обозначил через *A*. Линии рентгенограммы, приведенные автором для этой фазы, полностью согласуются с сильными линиями рентгенограммы для $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FePO}_4$. Причем автором отмечено, что фаза *A* сосуществует с гематитом и кварцеподобным FePO_4 и образуется при расхождении последних.

Таким образом, фаза *A*, обнаруженная Гейтом (Gheith, 1953), фосфат, исследованный Коринтом и Ройеном (Korinth, Royen, 1961), и одна из фаз в продуктах прокаливания в окислительной среде вивианита и его частично окисленных разновидностей являются одним и тем же веществом, состав которого нуждается в подтверждении.

При нагревании в атмосфере азота дегидратация не перекрывается окислением и яснее выражается ее ступенчатый характер.

У кристаллического вивианита основной эндотермический эффект простирается до 400°C . Кроме того, в области температур $400\text{--}500^\circ\text{C}$ наблюдается вторая ступень дегидратации, связанная с удалением последних порций молекулярной воды. Так как при 500°C рентгенографическим методом фиксируется кристаллическая фаза, то скачкообразное выделение воды в этой области температур можно связать со структурными превращениями, вызванными кристаллизацией рентгеноаморфных продуктов дегидратации. Однако на кривой ДТА не проявляется соответствующий эндотермический эффект дегидратации; отсутствует также четкий экзотермический эффект кристаллизации. Вполне возможно, что они перекрывают друг друга. После 700°C на рентгенограмме появляются рефлексы $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$. Эта фаза при нагревании на воздухе окисляется около 800°C с образованием в качестве одной из фаз FePO_4 . Последняя обнаруживается по обратимому эффекту полиморфного превращения при повторном нагревании.

У β -жаренита, нагретого в токе азота, отмечена трехступенчатая дегидратация. Количество воды, приходящееся на гидроксильную группу и на молекулярную воду, рассчитанное из формулы, полученной на основании химического анализа, равно соответственно 2,3 и 22,9%. Используя результаты термического анализа (см. табл. 13), можно предположить, что дегидратация в области температур $50\text{--}250$ и $250\text{--}350^\circ\text{C}$ связана с удалением молекулярной воды ($18,1 + 4,9 = 23,0\%$). В таком случае потерю веса выше 350°C , не выраженную эндотермическим эффектом на кривой ДТА, можно отнести за счет выделения воды гидроксильных групп. После частичной дегидратации и образования рентгеноаморфных веществ в области температур $240\text{--}500^\circ\text{C}$ обнаружена фаза,

по рентгеновским данным, соответствующая липскомбиту, основному частично окисленному фосфату закисного железа, синтезированного Гейтом (Gheith, 1953) и впервые найденного в природе Чехом, Падера и Повондра (Cèch e.a., 1961). По данным Гейта (Gheith, 1953), близкие линии имеет также липскомбит, не содержащий FeO. Тот факт, что липскомбит не обнаруживается при нагревании этого фосфата в окислительной среде, может служить косвенным доказательством того, что при дегидратации β -жерченита в атмосфере азота кристаллизуется липскомбит, содержащий двухвалентное железо. Учитывая, что липскомбит не обнаруживается также в продуктах нагревания вивианита в окислительной среде, можно предположить, что это соединение кристаллизуется как промежуточная фаза в продуктах дегидратации исследуемых веществ только в том случае, если в исходном образце присутствует аморфная фаза состава липскомбита, вероятнее всего, гидратированная.

Гейт (Gheith, 1953), основываясь на кристаллической структуре липскомбита, изученной Кацём и Липскомбом (Katz, Lipscomb, 1957), предположил, что без изменения решетки состав этого вещества может меняться от $\text{Fe}_8^{3+}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_6$ до $\text{Fe}_4^{2+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$. Липскомбит имеет дефектную структуру с различным числом атомов в элементарной ячейке. Гейту (Gheith, 1953) не удалось синтезировать липскомбит, содержащий только двухвалентное железо, в то время как другой крайний член им был получен в лабораторных условиях.

При нагревании β -жерченита в атмосфере азота при 600°C и выше линии липскомбита на рентгенограмме исчезают, появляются рефлексы FePO_4 в кристобалито- и кварцеподобных формах и $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FePO}_4$. При 700 и 900°C получены сходные рентгенограммы, содержащие набор линий кварцеподобного FePO_4 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FePO}_4$. Образовавшийся ортофосфат закисного железа окисляется при нагревании на воздухе около 750°C , т.е. при более низкой температуре, чем подобный фосфат, полученный при дегидратации в токе азота кристаллического вивианита.

Относительно образования в качестве промежуточной фазы FePO_4 в кристобалитоподобной форме Гейт (Gheith, 1953) отметил, что это соединение наблюдается при кристаллизации аморфного фосфата железа около 560°C , а между 560 и 650°C оно переходит в кварцеподобную форму. В настоящей работе не удалось разграничить области кристаллизации этих двух фаз. Наличие на рентгенограммах образцов β -жерченита (образцы нагревались на воздухе до 600 и 700°C и в азоте до 600°C) сильной линии 4,18, 4,09, 4,12 по сравнению с более слабой линией 3,43 дает основание предположить существование при этих температурах кристобалито- и кварцеподобных форм FePO_4 . На рентгенограммах босфорита, нагретого до 550 и 600°C , о наличии кристобалитоподобного FePO_4 может свидетельствовать присутствие рефлекса 4,09 и 4,16 соответственно.

После дегидратации вивианита на воздухе кристаллизация рентгеноаморфных фаз начинается с 700°C , когда на рентгенограмме четко фиксируются линии кварцеподобной формы FePO_4 . Окисляя вивианит

без дегидратации, не удалось получить промежуточных продуктов. В результате многочасового нагревания кристаллического вивианита при 100°C установлено начало окисления в тончайшей пленке, в то время как после 30-дневного действия 30%-ной H_2O_2 достигнуто почти полное окисление. В последнем случае получено рентгеноаморфное вещество, имеющее дериватограмму и показатели преломления, сходные с таковыми для босфорита.

Способность вивианита легко окисляться при диспергировании может быть в какой-то мере объяснена структурой минерала. Элементарная ячейка вивианита, согласно исследованиям Мори и Ито (Mori, Ito, 1950), Р.С. Гамидова и Х.С. Мамедова (1960), состоит из простых $\text{FeO}_2[\text{H}_2\text{O}]_4$ и двойных $\text{Fe}_2\text{O}_6[\text{H}_2\text{O}]_4$ октаэдров. Оба вида октаэдров связываются тетраэдрами PO_4 в слои, расположенные в структуре параллельно (010) плоскости совершенной спайности. Слои имеют слабые связи $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$, которые легко разрываются даже при незначительных деформациях кристалла, способствуя окислению ионов железа, примыкающих к плоскости разрыва.

Порошкообразный вивианит начинает на воздухе быстро окисляться, затем окисление замедляется, состояние стабилизируется. Получается фосфат синего цвета, содержащий как окисное, так и закисное железо. После этого достаточно нагревания в воде или на воздухе при температурах ниже 100° , чтобы он окислился почти нацело. При этом образуется рентгеноаморфное вещество коричневого цвета, по термическим и оптическим свойствам соответствующее босфориту. Нагревание β -керченита в воде при 100°C приводит к кристаллизации соединения, по рентгеновским данным, определенного как липскомбит. Судя по потере веса, в полученном продукте осталось исходное вещество, содержащее FeO . Решить, содержит ли липскомбит закись железа или нет, помогло оптическое исследование иммерсионных препаратов. Гейт (Gheith, 1953), хотя в своей работе и не приводит точных показателей преломления липскомбитов, но указывает, что для образца, содержащего 12,33% FeO , показатель преломления выше 1,670 и ниже 1,80, а у образца, не содержащего FeO , он выше 1,83.

Таким образом, определенная область показателя преломления для липскомбита, полученного в настоящем эксперименте ($1,733 < n < 1,767$), дает основание предположить, что образец содержит как трех-, так и двухвалентное железо.

Ф.В. Чухров и Е.С. Рудницкая (1966), сравнивая ИК-спектры оксикерченита, босфорита, ришелита и отмечая их аналогию, пришли к заключению, что окисление двухвалентного железа вивианита приводит к образованию аморфного основного фосфата $\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3$. В связи с этим выводом состав γ, β, α -керченитов эти авторы представляют следующим образом: $x\text{Fe}_3^{2+}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + y\text{Fe}_m^{3+}(\text{PO}_4)_n(\text{OH})_{3m-3n} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Близость рентгенограмм исследованного β -керченита и вивианита при меньшем количестве линий на первой позволяет нам, как и вышеупомянутым авторам, допустить, что β -керченит представляет собой смесь вивианита и рентгеноаморфного окисленного фосфата. В табл. 14

Таблица 14

Возможные фазы, входящие в состав β -керченита

Формула	Состав, %	Количество воды, вес. %		Название фазы
		гидрок- сильной	молеку- лярной	
$\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	100	2,70	23,37	β -керченит
$\text{Fe}_6^{2+}(\text{PO}_4)_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	24,8	2,70	23,37	Вивианит + + β -керченит
$3\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	75,2			
$2\text{Fe}_6^{2+}(\text{PO}_4)_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	40,1	2,70	23,37	Вивианит + ок- сикерченит
$3\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}_5^{3+}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	59,9			
$\text{Fe}_6^{2+}(\text{PO}_4)_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	50,0	2,70	23,37	Вивианит + + босфорит
$\text{Fe}_6^{3+}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	50,0			
$3\text{Fe}_6^{2+}(\text{PO}_4)_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	42,9	2,70	23,37	Вивианит + ок- сикерченит + + босфорит
$3\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}_5^{3+}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	42,8			
$\text{Fe}_6^{3+}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	14,3			

представлены варианты теоретически возможных фаз, составляющих β -керченит. Последний может быть представлен как полностью окисленным фосфатом железа, так и фосфатом, содержащим двухвалентное железо. Решить, какой из этих вариантов соответствует исследуемому β -керчениту, в какой-то степени помогают проведенные эксперименты. Липскомбит, содержащий FeO, кристаллизуется при нагревании β -керченита в воде до температуры 100°C, а также в качестве промежуточной фазы при дегидратации β -керченита в атмосфере азота. Это дает возможность предположить присутствие в исходном образце аморфного вещества состава липскомбита. Таким образом, наиболее вероятный состав исследуемого фосфата отвечает второму варианту табл. 14.

Кроме того, как упоминалось выше, Чех и др. (Sěch et al., 1961) описали первую находку липскомбита в природе. Образцы из пегматитов Богемии имели химический состав, соответствующий формуле липскомбита $\text{Fe}^{\cdot}\text{Fe}_2^{\cdot\cdot}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$. Нриагу, Делл (Nriagu, Dell, 1974), изучая окисление вивианита в осадках озер и рек, построили (на основании термодинамических данных, взятых из литературы и полученных для исследуемых водоемов) модели растворимости, устойчивости и геохимического поведения основных фосфатов железа в водных условиях.

Эти модели позволили сделать предположение, что одним из первичных продуктов окисления вивианита является липскомбит.

Учитывая вышесказанное, можно представить, что в начальный период окисления вивианита образуется $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ -фосфат в виде аморфной гидратированной фазы и только на более поздних стадиях окисления — основной фосфат трехвалентного железа.

Относительно состава последнего нет однозначного решения. Прежде всего, исходя из теоретических предпосылок (табл. 1), естественно предположить, что в результате полного окисления вивианита образуется фосфат состава $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Однако при нагревании босфорита рентгенографическим методом фиксируется фаза, соответствующая липскомбиту, для которого Гейт (Gheith, 1953) дает состав $\text{Fe}_4^{3+}(\text{PO}_4)_3 \times (\text{OH})_3$. Если допустить присутствие в исходном босфорите данного соединения в рентгеноаморфном гидратированном состоянии, то это обуславливает необходимость существования по крайней мере еще одной фазы, теоретический состав которой должен соответствовать $\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)(\text{OH})_3$.

Такая многофазность исходного босфорита может в какой-то мере объяснить некоторое несоответствие между распределением потери веса по эндотермическим эффектам, рассчитанным из дериватограмм (см. табл. 13), и реальным количеством молекулярной и гидроксильной воды в минерале, полученным в результате химического анализа (соответственно равное 18,8 и 4,9%).

Учитывая, что липскомбит фиксируется рентгенографическим методом вплоть до 600°C , можно предположить, что в области третьего эндотермического эффекта удаляется гидроксильная вода из липскомбитовой части, а в области второго эндотермического эффекта — из других фаз. Вполне вероятно такое же ступенчатое выделение молекулярной воды из различных исходных фаз в области первого и второго эндотермических эффектов.

ВЫВОДЫ

1. Окисление вивианита без дегидратации осуществляется через промежуточные $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ гидроксилсодержащие фосфаты в виде рентгеноаморфных, гидратированных фаз. Конечным продуктом окисления являются рентгеноаморфные гидратированные гидроксилсодержащие фосфаты.

2. Рентгеноаморфные фазы, образовавшиеся при дегидратации вивианита без окисления, кристаллизуются при 500°C с образованием неопределенных кристаллических фаз, перекристаллизация которых в соединение $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ происходит около 700°C .

3. При окислении вивианита в процессе дегидратации сначала образуются рентгеноаморфные вещества, кристаллизация которых при 700°C начинается с образования кварцеподобной формы FePO_4 , а затем — соединения, вероятный состав которых соответствует $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FePO}_4$.

ЛИТЕРАТУРА

- Бресковска В., Кирязова Л. Керченитови псевдоморфози по вивианит от "Пропаднала вода" Бургаско. Годишник на Софийския университет, геол.-геогр. фак., 1967, т. 60, кн. 1, 1965/1966.
- Гамидов Р.С., Мамедов Х.С. О структуре вивианита и его производных. — Азербайджанский хим. журнал, 1960, № 4.

- Попов С.П. О керченитах – Изв. геолкома, 1929, т. 48, № 10.
- Чухров Ф.В., Ермилова Л.Н. Новые данные о керченитах. – В кн.: Вопросы геохимии и минералогии, 1956.
- Чухров Ф.В., Рудницкая Е.С. О природе керченитов. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1966, № 8.
- Юрк Ю.Ю., Шнюков Е.Ф., Лебедев Ю.С., Кириченко О.Н. Минералогия железорудной формации Керченского бассейна. Ялта, Крымиздат, 1960. ASTM, N 11–457.
- Bocchi G., Bondi M., Foresti E., Nanetti M.C. Caratteristiche chimiche termiche, ottiche e roengenografiche della vivianite di Anloua (Cameroun). – Miner. et petrogr. acta, 1971, v. 17.
- Brasseur P. Etude des produits de combinaisons thermiques de Fe_2O_3 et de P_2O_5 . – Bul. Soc. chim. France, 1946, t. XIII, N 3–4.
- Čech F., Padera K., Povondra P. Lipscombite z pegmatitu od Otova u Domazlic. – Acta Univ. Carolinae Geol., 1961, N 3.
- Gheith M.L. Lipscombite: a new synthetic "iron lazulite". – Amer. Mineralogist, 1953, v. 38, N 7–8.
- Katz L., Lipscomb W.N. The crystal structure of iron lazulite, a syntetic mineral related to lazulite. – Acta Cryst., 1957, v. 4, pt. 4.
- Kleber W., Wilde W., Frenzel M. Über die thermische Zersetzung und die Oxydation des zweivertigen Eisens beim Vivianit. – Chemie der Erde 1965, Bd 24, H. 1.
- Korinth J., Royen P. Reactionen in System Fe_2O_3 – $FePO_4$. – Z. anorgan und allgem. Chem., 1961, Bd 313, H. 3–4.
- Mori H., Ito T. The structure of vivianite and symplectite. – acta Cryst., 1950, v. 3, N 1.
- Nriagu J.O., Dell C.I. Diagenetic formation of iron phosphates in recent lake sediments. – Amer. Mineralogist, 1974, v. 59, N 9–10.
- Tien Pei-Lin, Waugh Truman C. Thermal and x-ray studies an earthy vivianite Kansas. – Amer. Mineralogist, 1969, v. 54, N 9–10.

К ВОПРОСУ О ТЕМПЕРАТУРЕ
НАЧАЛА ТЕРМИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

Вопрос о температуре начала термического эффекта T_0 — весьма важная задача для практики термического анализа, так как T_0 является одной из двух температурных характеристик термического эффекта, вместе с температурой пика T_m , определяющих положение термического эффекта на кривой ДТА.

Однако по своему физическому смыслу T_0 является менее определенной величиной, чем температура пика T_m . Именно поэтому в литературе существуют заметные расхождения в том, что понимать под T_0 .

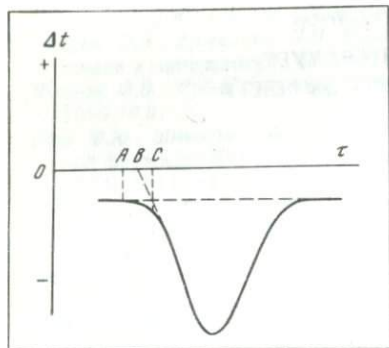
В одном случае (Берг, 1969) под T_0 предлагается понимать температуру, соответствующую вершине начального участка кривой (точка C на фигуре), в другом — температуру, при которой отклонение кривой ДТА от базисной линии достигает некоторой определенной величины, доступной для измерения (точка A на фигуре; Пилоян, 1964), в третьем — температуру, соответствующую точке пересечения касательной, проведенной к точке перегиба кривой ДТА с базисной линией (точка B на фигуре; Weber, Roy, 1965).

Очевидно, что интерпретация величины T_0 должна исходить из конкретного механизма развития превращения¹ в образце. В зависимости от характера превращения температура одной и той же точки (например, B на фигуре) может иметь разный физический смысл. Последнее обстоятельство не всегда учитывается, так как некоторые авторы пытаются абсолютизировать значения предлагаемых ими характеристик, что может привести в отдельных случаях к ошибочному истолкованию температуры начала термического эффекта T_0 .

В общем можно представить три типа развития превращения в образце: 1) превращение протекает более быстро по сравнению с распространением тепла в образце, 2) превращение протекает со скоростью, соизмеримой со скоростью теплопереноса, 3) превращение протекает более медленно, чем теплоперенос в веществе.

Первый тип превращения хорошо известен в теплофизике — это так называемая задача Стефана. С подобной задачей сталкиваются, например, при исследовании промерзания влажных грунтов, при плавлении твердого тела, при полиморфных превращениях и т.д. По существу большинство фазовых переходов первого рода охватываются этой задачей.

¹ В дальнейшем под термином "превращение" будут пониматься как химические реакции, так и фазовые переходы, протекающие в данном образце.



Характеристические температурные точки на кривой ДТА

Распределение температуры в веществе во время превращений подобного типа неоднократно изучалось теоретически методом численного интегрирования соответствующих дифференциальных уравнений (Smith, 1951; Мержанов и др., 1966). Было показано (Smith, 1951), что при нагревании T_m достаточно хорошо совпадает с

температурой фазового перехода (или близко подходит к ней). В дальнейшем этот факт неоднократно подтверждался экспериментально (Bagfal, Rogers, 1966; Garn, 1969).

С точки зрения полученных результатов, измерение температуры по началу термического эффекта для превращений подобного типа лишено особого смысла. T_0 заметно отличается от температуры фазового перехода и зависит более сильно от условий эксперимента и перепада температуры в образце, чем от кинетических и термодинамических параметров превращения.

Подобные термические эффекты достаточно характеризовать только одной температурой пика T_m . Конечно, температура пика термического эффекта не всегда точно будет совпадать с равновесной температурой фазового перехода, так как в неравновесных условиях термического анализа следует принимать во внимание явления перегрева и переохлаждения, обычные для фазовых переходов первого рода.

Более определенный физический смысл можно вложить в T_0 , если скорость превращения оказывается сопоставимой (или меньше) со скоростью распространения тепла в образце.

Для целей настоящей работы два последних типа превращений по существу эквивалентны, так как всегда можно допустить, что в начальный период развития превращения в веществе, влияние последнего на температурное поле образца оказывается незначительным.

Рассмотрим следующую модель превращения вещества. Пусть превращение подчиняется формально-кинетическому уравнению первого порядка.

$$\frac{da}{d\tau} = A_0 (1 - a) \exp(-E/RT), \quad (1)$$

где a — глубина превращения, $a = m/m_0$, m — масса вещества, превратившаяся к данному моменту, m_0 — исходная масса вещества, R — универсальная газовая постоянная, A_0 , E — постоянные. Часто E называют "эффективной", или "кажущейся", энергией активации по аналогии с уравнениями кинетики гомогенных реакций, но для сложных гетерогенных реакций физический смысл этой величины не столь однозначен.

Допустим также, что температурные перепады в образце настолько малы, что ими можно пренебречь.

В принципе эксперимент всегда можно провести таким образом, чтобы выполнялось это условие. Известно (Лыков, 1964), что при отсутствии превращения температурный перепад в образце цилиндрической формы, у которого высота больше двух диаметров (бесконечный цилиндр), можно оценить по формуле

$$\Delta t \cong br_0^2/4a, \quad (2)$$

где b — постоянная скорость нагревания или охлаждения ($^{\circ}/\text{сек}$), r_0 — радиус образца, a — коэффициент теплопроводности (в $\text{см}^2/\text{сек}$), 4 — численный коэффициент, характеризующий форму бесконечного цилиндра. Если в образце протекает химическая реакция, кинетика которой описывается уравнением (1), то перепад температуры приблизительно можно оценить по формуле

$$\Delta t = \frac{Q\rho r_0^2}{4\lambda} \frac{Eb}{RT^2}. \quad (3)$$

Последняя оценка получается из уравнения теплового баланса, типа уравнений (4), если допустить, что скорость реакции является максимальной и все тепло, поступающее в образец, расходуется в основном на реакцию

Формулы (2) и (3) пригодны только для полуколичественных оценок, но они достаточно хорошо описывают влияние разных параметров (скорости нагревания, теплофизических свойств вещества, теплового эффекта и энергии активации реакции и т.д.) на температурный перепад в образце.

Как видно из формул (2) и (3), в принципе всегда можно так подобрать условия эксперимента, чтобы свести температурный перепад в образце к минимуму.

Сделаем еще несколько допущений, обычных в теплофизике: 1) удельная теплоемкость c (в $\text{кал}/\text{г} \cdot \text{град}$), коэффициент теплоотдачи a (в $\text{кал}/\text{см}^2 \text{сек} \cdot \text{град}$) не зависят от температуры, 2) в образце протекает только одно превращение в данном температурном интервале, 3) термодинамика и газы (продукты реакции) не оказывают возмущающего влияния на температурное поле образца.

Принятые допущения приводят к следующей системе уравнения:

$$\beta F(T_c - T) = mc \frac{dT}{d\tau} + Qm \frac{da}{d\tau},$$

$$\frac{da}{d\tau} = A_0(1 - a)\exp(-E/RT), \quad (4)$$

$$T_c = T_{c0} + b\tau.$$

Начальные условия: при $\tau = 0$ $T = T_0$; $T_{c0} - T_0 = \frac{mcb}{\beta F}$; $a = 0$, где τ — время, T_c — температура печи, $^{\circ}\text{К}$; T — температура образца, $^{\circ}\text{К}$, F — поверх-

ность теплоотдачи образца, см^2 , b – скорость нагревания печи, град/сек, Q – тепловой эффект реакции, кал/г, E – энергия активации, кал/моль, A_0 – постоянная, сек^{-1} . Система уравнений (4) не может быть аналитически решена по крайней мере в настоящее время. Для численного решения систему уравнений удобнее представить в безразмерных величинах:

$$\frac{d\theta}{d\theta_c} = \frac{\theta_c - \theta}{K} - l\psi(1-a)\exp(-\varphi/\theta), \quad (5)$$

$$\frac{da}{d\theta_c} = \psi(1-a)\exp(-\varphi/\theta).$$

Начальные условия: при $\theta_c = \theta_c^0 = 1 + K$, $\theta = 1$, где $\theta = T/T_0$; $\theta_c = \frac{T_{c0} + b\tau}{T_0}$; $K = \frac{mcb}{\beta FT_0}$; $l = \frac{Q}{cT_0}$; $\psi = \frac{AT_0}{b}$; $\varphi = \frac{E}{RT_0}$.

Система уравнений (5) решалась на ЭВМ методом Рунге–Кутты в широком диапазоне значений параметров $K = 10^{-3} - 10^{-7}$; $l = 10^{-3} - 10$; $\psi = 10^{12} - 10^{18}$; $\varphi = 20 - 80$.

Полученные теоретические зависимости $\theta = f(\theta_c)$, $a = f(\theta_c)$ в дальнейшем использовались как эталонные для проверки некоторых формул данной работы.

Анализ кривых ДТА (как экспериментальных, так и теоретически построенных) показывает, что начальный участок термического эффекта всегда характеризуется вершиной. Из курса дифференциальной геометрии известно, что вершина кривой определяется путем вычисления экстремального значения радиуса кривизны данного участка кривой. Если уравнение кривой задано в форме $y = f(x)$, то условие экстремума, определяющее вершину, можно записать так:

$$\frac{d^3y}{dx^3} [1 + (dy/dx)^2] = 3(d^2y/dx^2)^2 (dy/dx). \quad (6)$$

Совместное решение уравнений (5) и (6) с учетом условий, соответствующих начальному участку термического эффекта ($a \ll 1$, $d\theta/d\theta_c \cong \cong 1$) и обычного допущения $\varphi/\theta \gg 1$, приводит к следующей приближенной формуле ($\ln \psi \gg \ln 2$):

$$\theta_0 = \frac{\varphi}{\ln \psi + \ln \varphi}. \quad (7)$$

Используя результаты численного решения системы уравнений (5), мы показали, что при θ_0 , определяемом формулой (7), степень превращения вещества $a < 0,0005$, т.е. заведомо меньше 0,1%, в исследованном диапазоне значений параметров l, K, ψ, φ . Другими словами, если за температуру начала термического эффекта принять величину θ_0 , то можно быть уверенным, что вещество к этому моменту разложилось не более чем на 0,1% (конечно, при выполнении условий данной задачи).

Интересно отметить, что величина θ_0 в первом приближении не зависит от теплофизических свойств вещества, условий теплопередачи и теплового эффекта реакции, так как при изменении l в диапазоне $10^{-2}-10^{-6}$ и $K = 10^{-3}-10^{-5}$ величина a , соответствующая θ_0 , изменяется только в пределах 0,005–0,02%.

Если перейти к исходным обозначениям, то формулу (7) можно представить в виде

$$T_0 = \frac{E}{R \ln(A_0 E/Rb)}. \quad (8)$$

Таким образом, данное определение T_0 эквивалентно утверждению, что за температуру начала термического эффекта предлагается принимать такую температуру, при которой константа скорости реакции численно равна

$$K = A_0 \exp(-E/RT) = \frac{Rb}{E}. \quad (9)$$

Подобное определение температуры начала термического эффекта имеет тот недостаток, что требует предварительного определения кинетических параметров A_0 и E одним из известных методов. Кроме того, между T_0 и скоростью печи существует определенная, хотя и слабая, зависимость.

Однако приведенное выше определение T_0 удобно в том отношении, что обуславливает некоторый стандартный уровень отсчета, имеющий определенный физический смысл. Это может оказаться полезным в работе по автоматизации процесса расшифровки термограмм с помощью ЭВМ.

Расчет температуры начала термического эффекта T_0 для некоторых минералов

Минерал	$T_0, ^\circ\text{C}$	$E, \text{ккал/моль}$	$\lg A_0$	Литературный источник
Брусит	265	31,4	7,7	Kissinger, 1957
Галлуазит				
США, Юта	364	35,9	7,2	Kissinger, 1956
США, Индиана	370	38,1	7,8	То же
Неизвестное место- рождение	394	36,7	6,9	Murray, White, 1955
То же	292	34,9	8,4	Vaughan, 1957
Кальцит	629	43,7	5,4	Kissinger, 1957
Каолинит США, Фло- рида	389	42,1	8,7	Kissinger, 1956
США, Джорджия	403	37,2	6,9	То же
То же	420	38,8	7,1	"
Англия	402	40,7	8,0	Murray, White, 1955
"	411	44,8	9,1	То же
Неизвестное место- рождение	430	53,6	11,33	Кусков, Хитаров, 1969
Магнезит	398	32,4	5,5	Kissinger, 1957

В таблице приведены значения T_0 , рассчитанные для нескольких минералов по литературным данным. Интересно отметить, что величины T_0 имеют относительно близкие значения для минерала одного типа (каолинита или галлуазита). Выброс величины T_0 для образца галлуазита 4 можно объяснить или недостаточно точным определением кинетических параметров, или тем, что данный образец не является чистым галлуазитом. Как видно из таблицы, в среднем температуры начала термического эффекта для каолинита и галлуазита отличаются на $25-30^{\circ}$. Это можно объяснить разной величиной частиц каолинита и галлуазита. Оценка показывает, что такая разница может возникнуть, если средний размер частиц галлуазита примерно на порядок меньше частиц каолинита.

Другое достоинство приведенного выше определения Δ величина T_0 может служить мерой термостабильности (термостойкости) данного вещества. Пример конкретного применения T_0 для оценки термостойкости синтетических алмазов приведен в другой статье данного сборника.

ЛИТЕРАТУРА

- Берг Л.Г.* Введение в термографию. М., "Наука", 1969.
- Кусков О.Л., Хитаров Н.И.* Определение некоторых термодинамических констант каолинита и кинетических параметров реакции его дегидратации. — *Геохимия*, 1969, № 12.
- Лыков А.В.* Теория теплопроводности. М., 1964.
- Мержанов А.Г., Дураков Н.И., Икрянников Н.П., Абрамова Л.Т.* К теории термографии фазовых превращений. — *Журн. физ. химии*, 1966, т. 40, № 4.
- Пилоян Г.О.* Введение в теорию термического анализа. М., "Наука", 1964.
- Barral E.M., Rogers L.B.* DTA of the decomposition of sodium bicarbonate and its simple double salts. — *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1966, v. 28, N 1.
- Garn P.D.* On the dissimilarities in solid phase transformation. — *Analyt. Chem.*, 1969, v. 41, N 3.
- Kissinger H.E.* Variation of peak temperature with heating rate in DTA. — *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 1956, v. 57, N 4.
- Kissinger H.E.* Reactions kinetics in DTA. — *Analyt. Chem.*, 1957, v. 29, N 11.
- Murray P., White J.* Kinetics of clay dehydration. — *Clay Minerals Bull.*, 1955, v. 2, N 13.
- Smith H.T.* Temperature distribution during mineral inversion and its significance in DTA. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1951, v. 34, N 7.
- Vaughan F.* Energy changes when kaolin minerals are heated. — *Clay Minerals Bull.*, 1957, v. 2, N 13.
- Weber J.N., Roy R.* Complex stable metastable solid reactions illustrated with the reaction. — *Am. J. Sci.*, 1965, v. 263.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ
И ОЦЕНКА ИХ ТЕРМОСТОЙКОСТИ

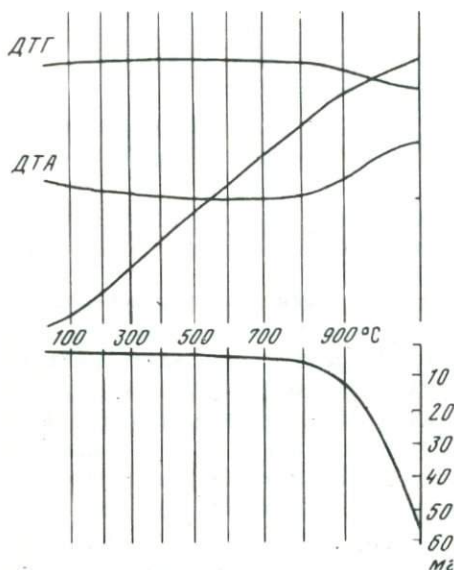
Синтетические алмазы находят широкое применение в промышленности. Однако вопрос о поведении синтетических алмазов при нагревании изучен недостаточно полно. С этой точки зрения представляется интересным исследовать синтетические алмазы термоаналитическим методом.

Термический анализ для исследования синтетических алмазов был впервые применен Е.М. Прохоровым и М.М. Комаровым. Они использовали дериватограф для изучения алмазов марки АСР и показали, что до термогравиметрической кривой можно выделить 5 зон, характерных для данной марки алмаза: 1) 30–695°C – вес алмаза остается неизменным, 2) 695–860°C – начинается окисление алмаза и скорость окисления возрастает, 3) 860–900°C – скорость окисления (скорость потери веса) остается неизменной, 4) 900–980°C – скорость окисления вновь возрастает, 5) 980 – 1160°C – скорость вновь остается постоянной.

Несколько больше внимания было уделено исследованию механизма окисления алмаза и кинетики этой реакции (Лавров, 1967). По достаточно аргументированной гипотезе, предложенной Эвансом и Фаллом, процесс окисления алмаза состоит из трех стадий: 1) прямое окисление алмаза кислородом до CO_2 и CO ; экспериментально наличие этой стадии не удалось подтвердить, но некоторая вероятность осуществления такой реакции имеется; 2) образование графитизированной пленки на поверхности алмаза, кислород способствует образованию такой пленки и 3) окисление пленки до CO и CO_2 .

В настоящей статье приведены результаты исследования синтетических алмазов методом термического анализа. Все опыты проводились на дериватографе системы Паулик – Паулик – Эрдён (Венгрия). Опыты с алмазами проводились в идентичных условиях: скорость нагревания $-10^\circ/\text{мин}$, навеска вещества составляла 0,3 г, эталон Al_2O_3 . В качестве емкости для вещества использовались тарельчатые тигли; вещество тонким слоем распределялось по их поверхности. Такая конструкция тиглей облегчает доступ воздуха к зернам алмаза и заметно уменьшает влияние диффузионных эффектов на результаты опыта.

Объектом исследования служили синтетические монокристалльные алмазы марки САМ, легированные в процессе синтеза бором разных концентраций. Легирование алмазов бором увеличивает термостойкость кристаллов, это является одним из путей создания алмазов, пригодных для изготовления инструментов, работающих при высоких температурах. Методика синтеза таких алмазов неоднократно уже описана в литературе (Касачкин и др., 1970; Литвин, 1969; Патент Англии, 1967).



Типичная термогравиметрическая термограмма синтетического алмаза с добавкой 0,1% В вес образца — 300 мг, скорость нагревания — 10 град/мин

Термическому анализу были подвергнуты изометричные кристаллы алмазов размером 200/160 микрон. Для сравнения были использованы серийные алмазы той же функции.

На фигуре для примера приведена типичная термограмма алмаза. Для всех изученных образцов термограммы практически подобны. Небольшие различия наблюдаются только в температурах и форме термических эффектов.

Для всех изученных алмазов характерно наличие только трех зон (вместо пяти), которые Е.М. Прохоров наблюдал для алмазов марки АСР. В первой зоне масса алмаза остается практически неизменной, во второй — происходит достаточно интенсивное нарастание скорости окисления алмаза с ростом температуры внешней среды, в третьей — скорость окисления остается приблизительно постоянной практически до полного выгорания алмаза. Разница в термограммах алмазов марки САМ и АСР, возможно, связана с более совершенной структурой алмазов марки САМ, которые являются более термостойкими. По термограммам определялась "кажущаяся" энергия активации¹ E и коэффициент A_0 . Определение E и A_0 проводилось по методу, описанному ранее (Пилюян, Новикова, 1967). В табл. 1 приведены определенные подобным образом величины E и A_0 и результаты их статистической обработки. Было принято, что $\lg A_0$ и E являются случайными величинами и подчиняются закону нормального распределения. Это предположение основано на известном факте, что на малых выборках отклонения различных распределений друг от друга практически не заметны (Пустьельник, 1968). Для сравнения влияния содержания В (в %) на величины $\lg A_0$ и E был применен аппарат однофакторного дисперсионного анализа. Было найдено, что при уровне значимости $p = 0,001$ влияние фактора содержания В (в %) является значимым и для E , и для $\lg A_0$. На следующем этапе методом попарного сравнения (Химмельблау, 1973) было проведено сравнение средних значений E и $\lg A_0$ для алмазов с различным содержанием бора.

¹ В настоящей статье не ставилась задача исследования механизма реакции окисления алмаза, поэтому вопрос об интерпретации физического смысла полученных значений E и A_0 выходит за рамки данной работы.

Было установлено, что значимое различие между средними значениями $\lg A_0$ и E для уровня значимости $p = 0,05$ наблюдается для алмазов, содержащих 0; 0,05; 0,1% В. Разница между средними значениями E и A_0 для алмазов с 0,5; 1,0 и 5,0% В является незначимой, поэтому значения $\lg A_0$ и E для этих алмазов можно объединить, как это и делается в дальнейшем.

Одна из важнейших характеристик синтетических алмазов — их термостойкость. Повышение термостойкости синтетических алмазов путем легирования различными примесями — одна из актуальных практических задач, поскольку изготовление большинства видов алмазных инструментов осуществляется при температурах свыше 800°C . В то же время известно, что при нагревании выше 650°C в кристаллах синтетического алмаза происходят необратимые изменения, приводящие к снижению прочности, потере прозрачности, корродированию поверхности и т.д.

Понятие "термостойкость" до настоящего времени является неопределенным, поэтому рассмотрим более подробно определение термина "термостойкость".

Как правило, под термостойкостью понимают способность алмаза сохранять физические свойства при нагревании. Исходя из того, что нагревание алмаза на воздухе сопровождается образованием графитизированной пленки, которая в свою очередь окисляется до CO и CO_2 , в дальнейшем под термостойкостью будем иметь в виду способность алмаза сохранять свою массу при заданной температуре в окислительной среде какое-то определенное время (сек, мин или часы) без существенного изменения. Таким образом, по нашему определению, термостойкость — понятие кинетическое. Для большей конкретизации определения будем считать алмаз термостойким, если в течение 10^3 сек его масса при заданной температуре уменьшается менее чем на 1%.

Оценим по этим данным величину константы скорости реакции окисления алмаза K . Можно принять, что в изотермических условиях для начальной стадии окисления алмаза константу скорости приблизительно можно оценить по формуле

$$K = a/\tau, \quad (1)$$

где a — степень окисления алмаза, $a = (m_0 - m_\tau)/m_\tau$, m_0 — первоначальная масса алмаза, m_τ — масса алмаза, оставшаяся неокисленной к моменту τ .

Следовательно, для заданных условий алмаз можно считать термостойким, если для данной температуры константа скорости реакции окисления алмаза $K < 10^{-5}$ сек $^{-1}$. Изучению термостойкости алмазов посвящено немного работ, в которых исследовалась зависимость ряда физических характеристик кристаллов алмаза (прочность, вес, электропроводность и т.д.) от температуры (Безруков и др., 1971; Вишнеvский и др., 1971; Друй и др., 1969).

Однако на практике часто возникает необходимость быстрой, экспресс-оценки термостойкости алмазов, для которой обычные методы оказываются малопригодными. Для этих целей весьма хорош термический анализ. Проблема заключается лишь в том, какую точку термической кривой и соответствующую ей температуру принять за характеристику термостойкости вещества. В настоящей работе за характеристику термостойкости

Таблица 1

Определение E и lg A₀

Номер образ-ца	0		0,05		0,1		0,5	
	E	lg A ₀	E	lg A ₀	E	lg A ₀	E	lg A ₀
1	37	4,23	58	9,96	48	5,75	46	5,53
2	40	4,98	84	12,13	52	6,50	46	5,45
3	53	7,58	60	7,88	55	7,05	44	5,22
4	33	3,46	69	9,53	56	7,33	46	5,53
среднее	40,8	5,06	67,8	9,87	52,8	6,66	45,5	5,43
S _i ²	74,92	3,20	140,25	3,05	12,92	0,49	1,0	0,02

Примечание. При доверительной вероятности 0,95 доверительный интервал для

алмаза предлагается принять температуру начала термического эффекта T₀, введенную в работе Г.О. Пилояна и И.Б. Кудинова (см. статью в настоящем сборнике):

$$T_0 = \frac{E}{R \ln(A_0 E / R_b)} \quad (2)$$

где b — скорость нагревания печи, град/сек; R — газовая постоянная.

Результаты расчета T₀ по формуле (2) приведены в табл.2. Расчет константы скорости показывает, что все алмазы при температуре T₀ можно считать термостойкими, так как K < 10⁻⁵.

Если оценивать температуру по величине константы скорости K = 10⁻⁵ при данных значениях E и lg A₀, то получаются температуры, характеризующие как бы верхний предел термостойкости алмаза (табл.2).

Термостойкость алмазов, легированных бором, выше по сравнению с обычными синтетическими алмазами — таков основной вывод данной ра-

Таблица 2

Определение T₀ и константы скорости реакции окисления алмаза, соответствующей этой температуре

Содержание В, %	0,0	0,05	0,1	0,5—5,0*
T ₀ , °K	873	970	967	939
K	8,4 · 10 ⁻⁶	6,1 · 10 ⁻⁶	7,2 · 10 ⁻⁶	7,9 · 10 ⁻⁶
T ₀ (при K = 10 ⁻⁵)	881	990	983	951

* При расчетах для концентрации 0,5—5,0% В были приняты следующие усредненные значения E и lg A₀: 46 и 5,5 соответственно.

1,0		5,0		Критерий Кохрана $g = \frac{\max S_i^2}{\sum_{i=1}^n S_i^2}$
E	lg A ₀	E	lg A ₀	
46	5,60	51	6,55	При уровне значимости P = 0,05 g _{1-p} = 0,5321 Для E: g = 0,4979 Для lg A ₀ : g = 0,3605 Следовательно, расхождение между S _i ² для E и lg A ₀ не значимо
48	5,83	42	4,77	
46	5,38	44	5,08	
54	7,01	36	3,56	
48,5	5,95	43,25	4,98	
14,33	0,53	38,25	1,58	

E составляет ±5, а для lg A₀ — ±0,8

боты. Этот вывод согласуется с наблюдениями Симонса и Кэннона (Simons, Cannon, 1966).

Термостойкость максимально возрастает при минимальных концентрациях В (0,05—0,1%) и постепенно снижается при увеличении содержания В (в %). Увеличение концентрации В от 0,5 до 5% на термостойкость алмаза практически не оказывает влияния.

Аналогичную картину можно наблюдать и для энергии активации окисления алмаза. Однако здесь следует помнить и о роли углеродной пленки на поверхности алмаза: чем толще углеродная пленка (при более высокой концентрации O₂ в атмосфере печи), тем меньше энергия активации. Величина E может варьировать в интервале 55—23 ккал/моль. Опыты проводились на воздухе, т.е. при постоянной концентрации O₂, поэтому оказалось возможным сопоставить алмазы, легированные разным количеством бора.

Предложенный метод оценки термостойкости алмазов сравнительно прост и, возможно, в будущем он окажется полезным как один из методов оценки качества синтетических кристаллов алмаза.

ЛИТЕРАТУРА

- Безруков Г.Н., Хателишвили Т.В., Футергендлер Г.И. Исследование термостойкости алмаза марки САМ в различных средах. — Алмазы, 1971, № 6.
- Вишневский А.С., Шультман Л.А., Подзерий Г.А. Примеси и включения в синтетических алмазах и их влияние на структуру и свойства кристаллов. — Международная конференция по применению синтетических алмазов в промышленности. Киев, 1971.
- Друй М.С., Сокоп М.И., Федотова С.М. Исследование порошков природных и синтетических алмазов после нагревания в среде окиси углерода. — Алмазы, 1966, № 4.
- Друй М.С., Сокоп М.И., Мгеладзе В.Ф. Исследование структурных изменений в зерне природных и синтетических алмазов после термической обработки в восстановительной среде. — Труды ВНИИАШ, 1970, т.10.

- Касаточкин В.И., Штеренберг Л.Е., Слесарев В.Н.* Зависимость синтеза алмаза от природы исходного углерода. – ДАН СССР, т.194, № 4, 1970.
- Лавров Н.В.* Физико-химические основы горения топлива. М., 1967.
- Литвин Ю.А.* Механизм образования алмаза и метастабильного монокристаллического графита в системах металл–углерод. – В кн.: Механизм и кинетика кристаллизации. Минск, 1969.
- Патент Англии № 1.069.801, 1964, публикация 1967.
- Пилоян Г.О., Новикова О.С.* Определение энергии активации термографическим и термогравиметрическим методами. – Журн. неорг. химии, 1967, т.12, № 3.
- Пилоян Г.О., Семендяев К.А., Кудинов И.Б.* Некоторые вопросы теории термического анализа. Тезисы докладов IV международной конференции по термическому анализу. Будапешт, 1974.
- Прохоров Е.М., Комаров А.М.* Термическое разрушение алмазов марки АСР. – Алмазы, 1972, № 10.
- Пустыльник Е.И.* Статистические методы анализа и обработки наблюдений. М., "Наука", 1968.
- Химмельблау Д.* Анализ процессов статистическими методами. М., "Мир", 1973.
- Evans T., Phaal C.* The kinetics of the diamond-oxygen reaction.
- Simons E.L., Cannon P.* A means of increasing the oxydation resistance of diamond. – Nature, 1966, v. 210, N 5031.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ АМФИБОЛОВ ИЗОМОРФНОГО РЯДА РИБЕКИТ—МАГНЕЗИОРИБЕКИТ—ГЛАУКОФАН

Настоящая работа является продолжением исследований термических свойств амфиболов (Цветков, Ершова, 1970; Ершова, 1972). В данной статье изложены результаты термоаналитического изучения моноклиальных щелочных амфиболов изоморфного ряда глаукофан—магнезиорибекит—рибекит.

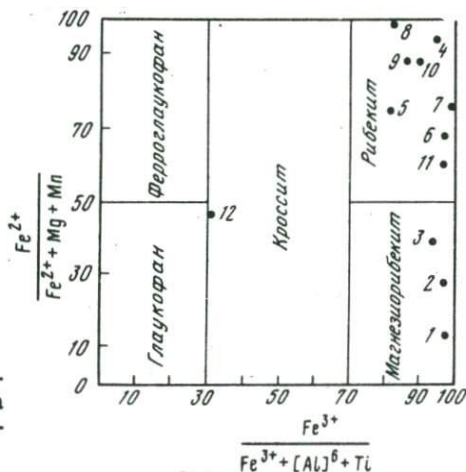
Минералы этого ряда входят в состав разнообразных по составу магматических и метаморфических пород. Они встречаются в щелочных гранитах, нефелиновых сиенитах, карбонатитах и кристаллических сланцах. Минералы эти сопутствуют тем или иным полезным ископаемым, а некоторые из них являются ценным промышленным сырьем, удовлетворяющим современным техническим требованиям (крокидолит, родусит). Химический состав исследуемых минералов весьма изменчив вследствие широкого изоморфного замещения, которое характеризуется двумя основными типами $Mg-Fe^{2+}$, $Fe^{3+}-Al$.

Общая кристаллохимическая формула амфиболов ряда рибекит—магнезиорибекит—глаукофан может быть выражена в следующем виде: $Na_2R_2^+R_3^3+Si_8O_{22}(OH, F)_2$, где $R_3-Fe^{2+}, Mg^{2+}, R_2-Fe^{3+}, Al$. В некоторых случаях часть гидроксильных групп может замещаться фтором.

Для минералов этого ряда до настоящего времени нет твердо установленной классификации. В данной статье она принята по В.С. Соболеву (1949), Мияширо (Miyashiro, 1957) с учетом замечаний Н.Л. Добрецова (Добрецов и др., 1971).

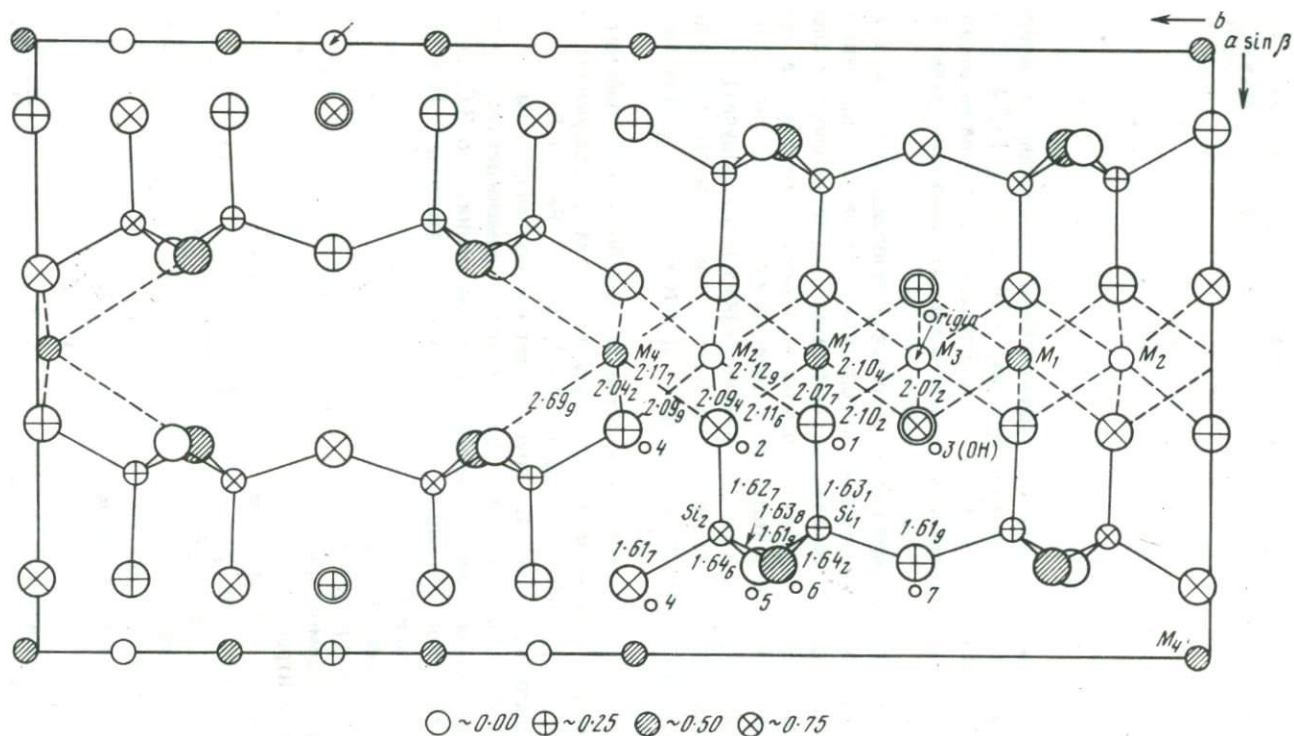
Изоморфные замещения в исследуемом ряду минералов хорошо демонстрируются на концентрационной прямоугольной диаграмме, представленной на фиг. 1.

Глаукофан, близкий по составу к теоретически конечному члену этого ряда, почти не встречается в природе.



Фиг. 1. Концентрационная диаграмма изменения химического состава амфиболов ряда рибекит—магнезиорибекит—глаукофан

1—12 — номера образцов



Фиг. 2. Кристаллическая структура кумингтонита на плоскость (001), по С. Гоузу (1961)

В большинстве случаев Mg^{2+} в составе глаукофана частично замещается Fe^{2+} , но это замещение ограничено, поэтому минералы состава ферроглаукофана в природе неизвестны. Между глаукофаном и Mg-рибекитом через кроссит наблюдается непрерывный ряд твердых растворов. Между рибекитом и Mg-рибекитом также существует постепенный переход через замещение F^{2+} на Mg^{2+} (Дир и др., 1965).

Как известно (Whittaker, 1949; Ghose, 1961), в структурном отношении рибекит, как и все амфиболы, представляют ленточные силикаты, построенные из двух параллельных лент кремнекислородных тетраэдров состава $(Si_4O_{11})_{\infty}$, связанных ионами металлов и гидроксильными группами, фиг. 2. Структуру амфибола можно представить состоящей из "талькоподобных" полос, у которых внутренний "бруситовый" слой, образованный катионами в позиции M_1, M_2, M_3 , проложен между двумя слоями тетраэдров, обращенных вершинами внутрь. Эти структурные единицы связываются катионами в позиции M_4 , а в некоторых случаях дополнительным катионом в положении А. Позиция А образуется между внешними сторонами "талькоподобных полос". В плоскости (001) ее ограничивает основание двух цепей, принадлежащих разным "талькоподобным" полосам, и ионы в позиции M_4 . Позиция А в структуре амфиболов может быть заселенной или вакантной. В минералах ряда рибекит-глаукофан, по данным Гоуса (Ghose, 1965), положение А вакантно.

Согласно данным Банкрофта (Bancroft e.a., 1969), позиции M_4 в щелочных амфиболах полностью заселены катионами с большими радиусами: Na^+, K^+, Ca^{2+} . Позиции M_1 и M_3 содержат катионы Fe^{2+}, Mg^{2+} , которые характеризуются меньшими ионными радиусами, чем катионы в позиции M_4 . Еще меньшие катионы Fe^{3+} и Al^{3+} обычно концентрируются в позиции M_2 .

Общая кристаллохимическая формула амфиболов, основанная на их структуре и учитывающая изоморфные замещения в ней, представляется в следующем виде: $A_{0-1}X_{2-3}Y_5Z_8O_{22}(OH, F)_2$. В минералах ряда рибекит-глаукофан находятся в X—Na (в основном), K, Ca, Y— $Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Li^+, Al^{VI}, Z-Si^{4+}, Al^{IV}$.

В литературе есть много сообщений о термическом поведении минералов этого ряда. Но эти сведения сильно различаются как в отношении кривых нагревания, так и в объяснении природы термических эффектов. Вопрос о термическом поведении неволокнистых минералов до некоторой степени остается открытым. Поэтому было весьма интересно собрать и изучить как можно большее количество минералов этого ряда и определить наиболее общие закономерности поведения щелочных амфиболов при нагревании, получить эталонные термограммы (как волокнистых, так и неволокнистых разновидностей членов ряда рибекит-магнезиорибекит-глаукофан).

С этой целью нами был исследован ряд образцов призматического, игольчатого габитуса, а также образцы волокнистых разновидностей, кроме минералов типа кроссит, которые не удалось найти из-за того, что они вообще довольно редко встречаются в природе.

Как правило, образцы этого ряда загрязнены различными примесями (окислы железа, кварц и др.). Очистка образцов представляла трудную за-

дачу и производилась вручную; использовались наиболее чистые образцы. Данные химического анализа и оптические константы исследуемых образцов приведены в табл. 1. Для наглядности химические составы их нанесены на прямоугольную диаграмму, отображающую замещение катионов в щелочных амфиболах (фиг. 1).

Кристаллические формулы рибекитов рассчитывались на основе O , OH , $F \approx 24$; при расчете кристаллохимических формул этих же рибекитов, произведенном И.Д. Старынкевич-Борнеман по сумме катионов, на число их в $Y + Z = 13$, получены сходные результаты. Согласно принятой нами классификации к минералам ряда рибекит—магнезиорибекит—глаукофан были отнесены лишь образцы, имеющие в кристаллохимической формуле $x \leq 2,4$; исключение составляет обр.7 (Монголия), у которого $X = 2,5$.

Все исследуемые образцы исследовались термографическим методом, а в необходимых случаях применялись методы ИК-спектроскопии, рентгеновский и метод гамма-резонансной (мессбауэровской) спектроскопии. Все термограммы получены в одинаковых условиях по размеру навески 500 мг, скорости ($10^\circ/\text{мин}$) и чувствительности записи. Запись производилась на дериватографе на воздухе и в токе азота.

В результате исследования установлено, что кривые нагревания минералов ряда рибекит—магнезиорибекит—глаукофан имеют более сложный характер, чем кривые нагревания других амфиболов, а именно: серии тремолит—актинолит, куммингтонит—гюнерит.

По термическим свойствам все изученные минералы ряда рибекит—магнезиорибекит—глаукофан можно условно разделить на три группы: 1) магнезиальные рибекиты, 2) железистые и сильножелезистые рибекиты 3) минералы типа глаукофан. Для установления температурных интервалов выделения структурной воды в амфиболах были записаны ИК-спектры представителей всех трех групп (как волокнистых, так и неволокнистых разновидностей), исходных и предварительно нагретых в условиях регистрации термограмм. Нагревание проводилось через 50°C . В некоторых случаях для образцов с высоким содержанием фтора метод ИК-спектроскопии оказался малоэффективным.

ИК-спектры рибекитов были записаны на спектрофотометре UR-10. Для приготовления образцов применяли обычную методику растирания с вазелиновым маслом. Записанные спектры в области валентных колебаний OH групп хорошо согласуются с данными Эрнста и Вея (Ernst, Wai, 1970).

Полученные данные ИК-спектроскопии о температурах выделения структурной воды будут рассмотрены вместе с термографическим материалом по каждой группе минералов отдельно.

I группа: магнезиорибекиты и их волокнистые разновидности — родуситы. Литературные данные по термографии этой группы минералов немногочисленны.

В.П. Куман (1953) при изучении Na -метасоматоза в Криворожском бассейне записал кривые нагревания родусита (фиг.3, кривая 1) запись осуществлялась в координатах, противоположных общепринятым). Автор назвал минерал магнезиальным крокидолитом. Химический состав дан в табл.2.

Фиг. 3. Дифференциальные термические кривые нагревания минералов ряда рибекит – магнезиорибекит – глаукофан

1 – родусит, Кривой Рог (Куман, 1953); 2 – магнезиорибекит и 3 – родусит (Иванова, 1974); 4 – крокидолит и 5 – рибекит, Южная Африка (Vermaas, 1952); 6 – крокидолит, Южная Африка (Heystek, Schmidt, 1953); 7 – то же (Cilliers, e.a., 1965); 8 – то же (Hodgson, 1965); 9 – рибекит (Лапидес, 1968)

На приводимой термограмме присутствует единственный эндотермический эффект в пределах 930–953°C, обусловленный выделением структурной воды и разложением амфибола.

В большой работе по термографии минералов и горных пород В.П. Иванова с сотр. (Иванова и др., 1974) приводит кривые нагревания неволокнистой ($\text{Na}_2\text{O} - 6,52, \text{Fe}_2\text{O}_3 - 16,14, \text{FeO} - 5,0\%$) и волокнистой разновидностей ($\text{Na}_2\text{O} - 5,58, \text{Fe}_2\text{O}_3 - 16,22, \text{FeO} - 5,58\%$) магнезиорибекита, называя их родуситом и родусит-асбестом соответственно (фиг. 3, кривые 2 и 3). Кривая 1

характеризуется одним эндотермическим эффектом, обусловленным разрушением структуры минерала с одновременным удалением групп OH и образованием новых фаз: гематита, магнезиоферрита, оливина, эгирина. На кривой 2, кроме эндотермического эффекта при 900–1000°C, присутствуют два небольших эндотермических эффекта при 100 и 900°C, природу которых авторы не объясняют.

Из минералов этой группы в нашем распоряжении было три образца: два родусита и один магнезиорибекит. Химические анализы их представлены в табл.1.

Кривые нагревания изученных образцов характеризуются двумя эндотермическими эффектами: первый – небольшой, несколько растянут, в интервале 800–900°C, второй – резкий, значительно превосходящий первый, наблюдается при 900–1000°C (фиг.4, кривые 1, 2, 3).

Первый эндотермический эффект связан с процессом дегидратации, что подтверждается данными рентгеновского, термического анализов и данными ИК-спектроскопии. Согласно рентгеновским данным, во время первого эндотермического эффекта сохраняется структура амфибола. Исследование ИК-спектров нагретых образцов показало, что после 800°C исчезают полосы, характеризующие валентные колебания групп OH в структуре минерала. На всем интервале нагревания кривые изменения веса фиксируют монотонную потерю веса и лишь с началом эндотермического эффекта обнаруживают заметный перегиб в интервале 800–900°C, который не-

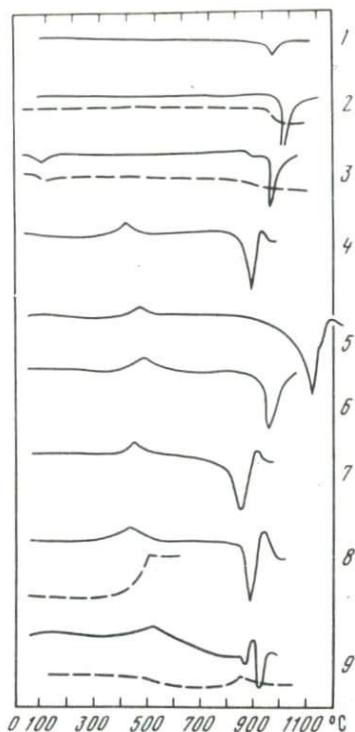
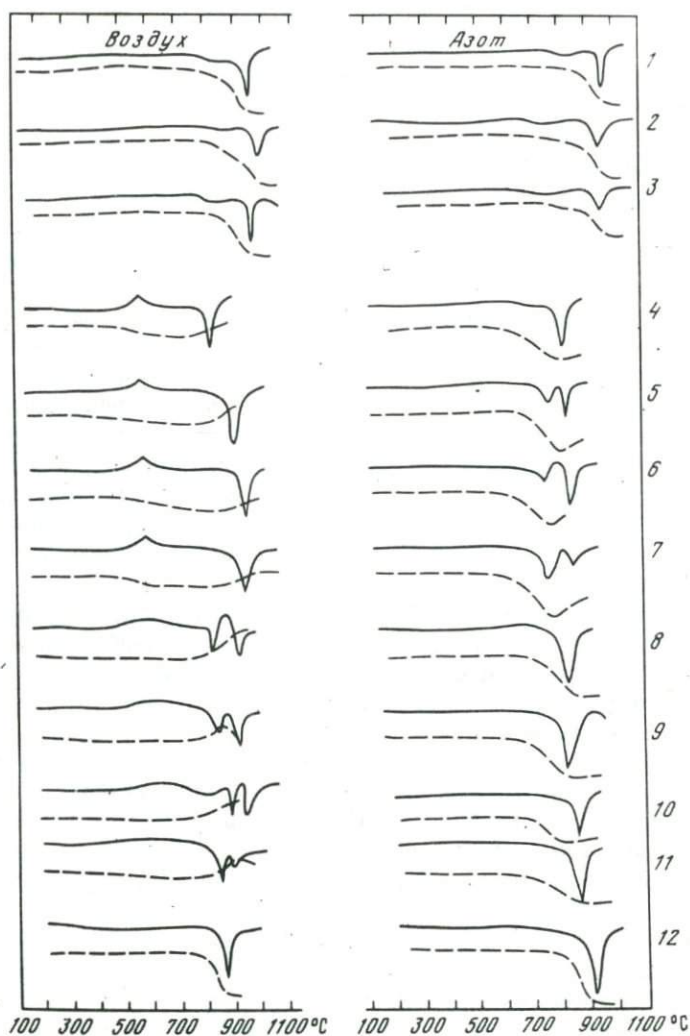


Таблица 2

Химические анализы амфиболов ряда рибекит—глаукофан

Компонент	1	2	3
SiO ₂	52,10	50,90	43,04
TiO ₂	—	—	0,68
Al ₂ O ₃	0,74	—	0,62
Fe ₂ O ₃	17,66	16,85	21,01
FeO	13,37	20,50	19,91
MnO	—	0,05	0,47
MgO	6,03	1,06	0,31
CaO	1,35	1,45	4,18
Na ₂ O	7,40	6,20	4,75
K ₂ O	0,04	0,20	0,32
H ₂ O ⁺	1,32	2,37	1,92
H ₂ O ⁻	0,26	0,22	—
CO ₂	0,36	0,20	—
F	—	—	2,76
Li ₂ O	—	—	0,20
Сумма	100,00	100,10	99,41
<i>N_g</i> '	1,694	1,71	—
<i>N_p</i> '	1,690	1,690	—
(-)2V	80	—	—
Si	7,88	} 8,1	7,17
Al	0,13		0,12
Ti	—		0,09
			0,62 Fe ³⁺ _{IV}
Fe ³⁺	2,0	} 5,05	1,98 Fe ³⁺ _{VI}
Fe ²⁺	1,68		2,26
Mn	—		0,07
Mg	1,37		0,07
Li	—		0,13
Ca	1,35	} 3,55	0,75
Na	2,16		1,53
K	0,04		0,06
			2,34
OH	1,48		0,42
F	—		1,45

Примечание. 1—родусит, СССР, Кривой Рог (Куман, 1953); 2— крокидолит, Южная Африка (Heystek, Schmidt, 1961); 3— рибекит, СССР, Тува (1а) (Лапидес и др., 1967).



Фиг. 4. Дифференциальные термические кривые нагревания и сопряженные с ними кривые изменения веса (пунктир) минералов ряда рибекит – магнезиорибекит – глаукофан

1 – Mg-рибекит (КМА); 2 – родусит, Кривой Рог; 3 – то же, Казахстан; 4 – рибекит, Португалия; 5 – то же, Саяны; 6 – то же, КМА; 7 – крокидолит, Кривой Рог; 8 – F-рибекит, Якутия; 9 – то же, США; 10 – то же, Монголия; 11 – то же, Казахстан; 12 – глаукофан, Калифорния

чем иным, как выделением структурной воды, объяснить нельзя. Одновременно с процессом дегидратации происходит процесс окисления Fe^{2+} , которые накладываются в какой-то мере друг на друга. Это хорошо видно при сравнении кривых нагревания, записанных на воздухе и в азоте, когда практически окисление не происходит.

Присутствие эндотермического эффекта при 800–900°С не наблюдается на кривых нагревания, приведенных в литературе, хотя, по данным В.Г. Ивановой, имеется небольшой эндотермический эффект, возникающий при температуре около 900°С, который отличается по форме от соответствующего эффекта, отмеченного, на наших термограммах. Отсутствие дополнительных сведений об исследованных образцах, по исследованиям В.П. Ивановой, не дает нам возможности сделать какие-то заключения.

Второй эндотермический эффект наблюдается в одном и том же температурном интервале 900–1000°С, как на наших термограммах, так и на термограммах, приводимых в литературе. Согласно рентгеновским данным, этот эффект связан с распадом кристаллической решетки амфибола и с образованием новых фаз: пироксена, кристобалита, гематита; последняя образуется при достаточном количестве FeO в образце. Одновременно с распадом амфиболовой структуры происходит частичное плавление материала (образец спекается). Разрушение кристаллической структуры рибекита происходит топотактически (Freeman, Taylor, 1960). О реакциях такого типа более подробное описание есть в работе А.И. Цветкова, З.П. Ершовой (1970). Распад кристаллической решетки сопровождается выделением остатков структурной воды, которое соответствует ступенчатому перегибу на кривой потери веса.

Двум эндотермическим эффектам на кривой нагревания магнезиорибекитов отвечают две резко выраженные ступени потери веса на кривой ТГ.

II группа: сильножелезистые и железистые рибекиты. К минералам этой группы относится амфибол, описание которого имеет значительное место в литературе последних десятилетий. Это волокнистая разновидность рибекита — крокидолит, являющийся важным промышленным сырьем. Считается, что не существует структурных различий у рибекита и его волокнистой разновидности (Hodgson *et al.*, 1965).

Впервые данные о термоаналитическом исследовании крокидолита мы находим в работе Вермааса (Vermaas, 1952), в которой рентгеноструктурным методом ДТА и были исследованы амфиболовые асбесты из Южной Африки.

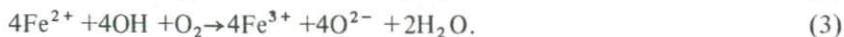
На фиг.3 (кривая 4) приводится одна из кривых нагревания крокидолита. Химический анализ сходного образца из того же района автор взял из работы Пикока (Peacos, 1928). Запись термограмм проводилась при нагревании со скоростью 15°/мин в воздушной среде. Контроль температуры осуществлялся добавкой к исследуемым веществам некоторого количества кварца, который проявляется на кривой ДТА в виде маленького эндотермического эффекта между 575 и 578°С.

Кривые нагревания, полученные Вермаасом, характеризуются экзотермическим эффектом в интервале 400–420°С, эндотермическим эффектом в интервале при 895–910°С, который далее переходит в экзотермический эффект с максимумом развития при 940°С. Автор следующим образом объясняет термические эффекты: экзотермический — окислением Fe⁺², эндотермический (при 895–910°С) — выделением воды с одновременным распадом кристаллической решетки, экзотермический (при 940°С) — окислением остатков FeO. Продуктами распада крокидолита являются: моноклинный пироксен (акмит), гематит, вода. Для сравнения Вермаас в этой

же работе приводит кривую ДТА рибекита (фиг. 2, кривая 5), не характеризуя минерал ни с химической, ни с кристаллооптической точки зрения.

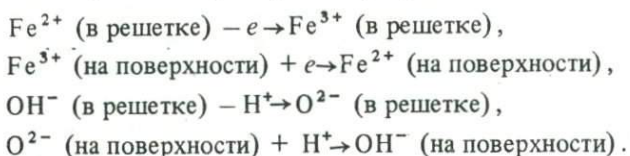
Термограмма рибекита имеет те же эффекты, что и кривая нагревания крокидолита. Однако эндотермический эффект, связанный с распадом кристаллической структуры рибекита, наблюдается при более высоких температурах (1085–1117°C), чем эндотермический эффект для крокидолита (895–910°C). На этом основании Вермаас заключал, что структура рибекита более прочная, чем структура крокидолита. На наш взгляд, это заключение, хотя и не противоречит здравому смыслу, является не вполне убедительным, так как неизвестно, сравнивались ли образцы, имеющие одинаковый химический состав, или нет. Обычно химический состав влияет на температуру термических эффектов более сильно, чем морфология частиц. Хойстек и Шмидт (Heustek, Schmidt, 1953) среди кривых ДТА минералов приводят одну: кривую крокидолита из Южной Африки (фиг. 3, кривая x), не сообщая данных о минерале. Характерной особенностью этой кривой нагревания является присутствие экзотермического эффекта в интервале 400–500°C и эндотермического пика при 957°C. Экзотермический эффект авторы объясняют окислением закиси железа, эндотермический — выделением структурной воды. Авторы полностью согласны с Вермаасом, что продуктами распада амфиболовой структуры являются акмит, кристобалит, гематит, вода. Киллерс (Cillers e. a., 1961) приводит шесть кривых ДТА для крокидолитов. Нагревание проводилось на воздухе со скоростью 10°/мин. По мнению авторов, приблизительный состав исследуемых образцов может быть выражен общей кристаллохимической формулой: $\text{Na}_2 \cdot \text{Fe}^{3+}_2 \text{Fe}^{2+}_{2,5} \text{Mg}_{0,5} \text{Si}_8 \text{O}_{22} (\text{OH})_2$. Химический состав одного образца, исследованного Киллерсом с соавторами, дан в табл.2, а соответствующая ему кривая ДТА приведена на фиг.2 (кривая 7). Кривые нагревания крокидолитов имеют те же эффекты и при тех же температурах, что и кривые ДТА Вермааса: экзотермический эффект при 410–420, эндотермический — при 895–910 и небольшой высокотемпературный экзотермический эффект при 920–960°C. В объяснении природы рассматриваемых термических эффектов авторы полностью согласны с Вермаасом. Состав продуктов твердофазового распада крокидолита (при эндотермическом эффекте 895–910°C) принимается тоже по Вермаасу. По мнению авторов, в процессе нагревания крокидолита образуется оксиамфибол, который распадается эндотермически при 900°C.

Впервые механизм окисления Fe^{2+} в амфиболах был предложен и описан далее во многих работах Аддисоном с соавторами (Addison e.a., 1962, 1968). Авторы исследовали механизм и кинетику окисления и восстановления железа на примере крокидолита. Было установлено, что процесс окисления можно описать тремя уравнениями:



Главной реакцией является (3), подчиненную роль играют реакции (1) и (2). Перенос ионов через кристалл осуществляется, по-видимому, миг-

рацией электронов и протонов. Согласно авторам, реакция окисления Fe^{2+} протекает на поверхности минерала с дальнейшей миграцией электронов и протонов через кристалл, параллельный оси c по схеме



Когда количество $Fe^{2+} > OH^-$ в крокидолите, то реакция продолжается по (1). Если две позиции Fe^{2+} заняты Mg^{2+} , то миграция электронов будет блокирована и реакция окисления осуществляется в результате комбинирования реакций (1) и (3). Блокированный ион Fe^{2+} окисляется при более высоких температурах, когда происходит разрушение амфиболовой структуры. Исследуя кинетику реакции окисления, Аддисон с сотрудниками определили зависимость энергии активации окисления от состояния поверхности минерала: если она свободна от выделившейся воды, то $E = 21$ ккал/моль, если покрыта водой, то $E = 33$ ккал/моль.

Детальное изучение свойств крокидолита из Южной Африки проведено Ходжсоном и др. (Hodgson e.a., 1965). Материалом при исследовании служили образцы, охарактеризованные Киллерсом (Cilliers and oth., 1961). При исследовании авторами применялась комплексная методика исследования, включающая ДТА и ТГА, построение кривых динамической дегидратации, а также рентгеновского и химического анализов. Нагревание проводилось в динамическом и статическом режимах в атмосфере аргона и кислорода. Скорость нагревания при записи кривых ДТА была $10^\circ/\text{мин}$, а при записи ТГА $2,5^\circ/\text{мин}$. Кривые нагревания представлены на фиг.3 (кривая 8).

В результате исследования авторы сделали следующие выводы.

1. Экзотермический эффект на кривой ДТА при 415°C , записанной в окислительной атмосфере, обусловлен окислением Fe^{2+} в структуре минерала. При этом окисляется $3/4 Fe^{2+}$, содержащегося в крокидолите. Процесс окисления сопровождается процессом дегидратации.

2. Основная масса структурной воды выделяется при $400-600^\circ\text{C}$.

3. Процесс окисления и дегидратации описывается по модели, предложенной Аддисоном и др. (Addison e.a., 1962).

4. В процессе окисления FeO , начиная с 400 к 600°C , заканчивается образование промежуточной фазы оксирибекита приблизительного состава: $Na_2Fe_4^3+Fe_{0,6}^{2+}Mg_{0,4}Si_8O_{24}$.

5. При 900°C оксирибекит эндотермически разлагается с образованием пироксена, аморфного кремнезема, небольшого количества шпинели и гематита.

6. Перестройка структуры крокидолита в пироксеновую осуществляется топотектически. Механизм принимается по Фримену и Тейлору (Freeman, Taylor, 1960).

7. Экзотермический экзoeffект при 920° связан с окислением остатков FeO .

8. Кривая ДТА, записанная в инертной атмосфере (в аргоне), характеризуется двумя эндотермическими эффектами с максимумами 610 и 810°С, обусловленными выделением структурной воды и распадом кристаллической решетки амфибола соответственно. И.Л. Лапидес с соавторами (Лапидес и др., 1967) приводят кривую нагревания для рибекитов (1 а-9а) из контактового ореола щелочных апогранитов, фиг. 3 (кривая 9). Химический состав одного образца (1а) приведен в табл. 2 (колонка 3).

Первоначально интерпретация авторами термических превращений в рибекитах не отличалась от истолкования Вермааса и других исследователей. Однако в последующих работах объяснение термических эффектов уже иное. Экзотермический эффект при 520°С И.Л. Лапидес и др. объясняют соединением иона оксония с гидроксидом, сопровождаемое выделением большого количества тепла, по реакции



Экзотермический эффект, по мнению авторов, является "ярким диагностическим признаком рибекита".

Новая интерпретация природы экзотермического эффекта при 520°С вызывает определенное сомнение. Во-первых, до настоящего времени нет ни одного метода, который позволил бы достаточно надежно определять оксоний в силикатах (Нырков, 1968; Мельников, Мельник, 1969; Wilkins, Mateen, 1974). Методы, применяемые в работах И.Л. Лапидеса и др. (ИК-спектроаналитический, термографический, электропроводность), не могут служить источником надежной информации о H_3O^+ , так как объяснение их результатов далеко не однозначно. Во-вторых, авторам не удалось убедительно опровергнуть обычное объяснение экзотермического эффекта, связанное с окислением закиси железа. Необычайное объяснение получает и эндотермический эффект при 860°С. Этот эффект связывается с высокотемпературной окклюзией (поглощение газообразной фазы продуктами плавления).

Особый интерес вызывают критические замечания И.Л. Лапидеса относительно модели механизма окисления Fe^{2+} в амфиболах, предложенной Аддисоном (Addison e. a., 1962). В ряде моментов эта критика недостаточна убедительна, а предложенная им модель механизма окисления на основе диффузионного процесса вызывает еще больше вопросов, чем модель Аддисона.

Наши экспериментальные данные относятся к восьми образцам сильно-железистых рибекитов (семь образцов призматического, игольчатого габитуса и один — волокнистой разновидности — крокидолит), табл. 1, образцы 4—11.

Характерной особенностью амфиболов этой группы является присутствие фтора, изоморфно замещающего группы OH^- в структуре минерала. Содержание фтора оказывает большое влияние на термические свойства рибекитов. Поэтому все минералы этой группы можно разделить на просто рибекиты (образцы 4, 5, 6) и на фтористые рибекиты (F-рибекиты, образцы 8—11). Нагревание минералов этой группы сопровождается экзотермической реакцией, которая проявляется по-разному на кривых нагревания: рибекиты и крокидолиты имеют четкий экзотермический эффект

в интервале температур 500–600°C (фиг. 4, кривые 4–7), F-рибекиты – лишь поднятие кривой ДТА над базисной линией (фиг. 4, кривые 8–11).

Объяснение экзотермической реакции до настоящего времени не вызвало сомнения как результат окисления Fe^{2+} в структуре амфибола. Но, как уже отмечалось, этот вывод оспаривается И.Л. Лапидесом и другими исследователями (Лапидес, и др., 1969), которые рассматривают эффект как реакцию взаимодействия иона оксония (H_3O^+) с гидроксидом. В связи с этим мы провели тщательное исследование ИК-спектров рибекитов, так как упомянутые авторы ссылаются и на данные ИК-спектроскопии. Особо в ИК-спектрах мы обратили внимание на область поглощения 1400–1750 см^{-1} , где могли проявиться полосы поглощения, обусловленные деформационными колебаниями иона H_3O^+ .

В ИК-спектрах как наших образцов (№ 4–7), так и образца № 11а (Тува), любезно предоставленного в наше распоряжение И.Л. Лапидесом, нам не удалось обнаружить эти полосы, а следовательно, и присутствие иона H_3O^+ в структуре рибекитов.

Прямыми химическими определениями FeO в нагретых (в условиях регистрации термограмм) образцах (рибеките – обр. 4; крокидолите – обр. 7; F-рибеките – обр. 8) установлено, что в рибеките и крокидолите максимум экзотермической реакции совпадает с пиком экзотермического эффекта, в F-рибеките процесс окисления растягивается на большой температурный интервал, что и отражено на кривых нагревания этих минералов. Результаты определения FeO приведены в табл. 3. Из анализа полученных данных следует, что к моменту окончания экзотермического эффекта (600°C) в рибеките окислилось 62 вес. % FeO, в крокидолите – 80 вес. % FeO, а в F-рибеките – лишь 23% FeO, хотя рибекит и F-рибекит имеют близкие химические составы.

Процесс окисления Fe^{2+} в крокидолите протекает более интенсивно потому, что приобретает значение такой фактор, как удельная поверхность. С ростом удельной поверхности (волокнистая разновидность) увеличивается относительная скорость реакции окисления.

Окисление Fe^{2+} при нагревании в рибеките и в F-рибеките будет обсуждено ниже.

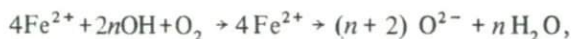
При записи кривых нагревания в атмосфере азота экзотермический эффект не наблюдается (фиг. 4).

Таким образом, наши данные еще раз подтверждают результаты Вермаса и ряда других исследователей, объясняющих экзотермический эффект окислением Fe^{2+} в минерале. Экзотермический эффект на термограммах наших рибекитов присутствует при более высоких температурах (500–600°C), чем на термограммах по литературным данным (400–500°C), что, вероятно, связано с конкретными условиями записи термограмм.

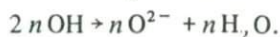
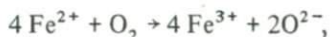
Известно, что одновременно с процессом окисления в структуре амфибола проходит процесс дегидратации. Согласно данным ИК-спектроскопии, выделение основной массы структурной воды при нагревании на воздухе в динамических условиях происходит к 600 для рибекитов и к 700°C для крокидолитов. Эти данные несколько отличаются от литературных: основная масса структурной воды в крокидолите выделяется при 400–600 (Hodgson e. a., 1965), в рибеките при 520°C (Лапидес, 1968).

Кривые потери веса (ТГ), которые фиксируют итог двух противоположных процессов окисления Fe^{2+} и дегидратации, показывают медленную потерю веса вплоть до окончания экзотермического эффекта в рибекитах и крокидолите (кривые 4–7). В F-рибекитах, когда большая часть OH^- замещена на F^- , эти процессы сбалансированы и кривая потери веса имеет вид прямой линии (кривые 8–11).

Как уже отмечалось, процесс окисления Fe^{2+} в крокидолите был исследован Аддисоном и другими исследователями, которые в последующих работах (Addison, Sharp, 1966) предложили уравнение, отображающее этот процесс:



это уравнение является суммой двух равенств:



Вклад каждого равенства в итоговую реакцию неизвестен, так как выбор коэффициента n до некоторой степени произволен. Для устранения подобного произвола в выборе n значение коэффициента предлагается определять по термогравиметрическим данным. Основанием для подобных расчетов является то, что сумма прибавки веса по одной реакции и потери веса по другой находит отражение на кривой изменения веса.

Составляем уравнение весового баланса

$$\frac{32}{4 \cdot 72} \cdot (1-x) - \frac{18}{4 \cdot 72} x \cdot n = \frac{a \text{ (данные ТГ)}}{\% \text{ Fe в образце}},$$

где x — доля процесса дегидратации, $(1-x)$ — доля процесса окисления. Значение n зависит от формы кривой потери веса образца. Если суммарная реакция на ТГ изображает прибавку, то $n = 0$ или 1, если потерю веса, то $n = 2, 3 \dots$ Для уравнения весового баланса наиболее подходящим значением является $n = 1$. Зная x , можно определить изменение содержания FeO в минерале при нагревании. Полученные данные для рибекита (обр. 4) и крокидолита (обр. 7) имеют хорошую сходимость с данными химического анализа (табл. 4). По-видимому, эти результаты могут служить подтверждением правильности механизма окисления Fe^{2+} в рибеките и в крокидолите, предложенного Аддисоном.

Как уже отмечалось, процесс окисления Fe^{2+} в рибеките и в F-рибеките протекает неодинаково. Для объяснения этого факта было недостаточно химических и термических данных, позволяющих судить лишь об общем изменении содержания закиси железа при нагревании, тогда как необходимо было знать поведение Fe^{2+} , находящегося в различных катионных позициях в структуре амфибола.

Для этого было проведено изучение процесса окисления в рибеките (обр. 4), применяя метод гамма-резонансной (мессбауэровской) спектроскопии. Полученные данные приведены в статье "Изучение процесса окис-

ления Fe^{2+} в рибеките методом гамма-резонансной (мессбауэровской) спектроскопии", опубликованной в этом же сборнике.

В результате исследования мессбауэровских спектров в динамических условиях нагретых образцов рибекита установлено, что при нагревании рибекита окисляется только Fe^{2+} в позиции M_1 . Катионы Fe^{2+} в октаэдрической позиции M_1 окружены, кроме четырех ионов кислорода, двумя ионами OH^- (структурная позиция O_3). Как уже отмечалось, выделение структурной воды (основной массы) происходит до $600^\circ C$. Процессы дегидратации и окисления взаимосвязаны: к этому моменту ($600^\circ C$) успевает окислиться и большая часть содержащегося в структуре рибекита FeO (62 вес. %). В F-рибекитах значительная часть OH^- заменена на F, который улетучивается (HF) из структуры при более высоких температурах.

Согласно прямым химическим определениям F (основная масса) выделяется из структуры амфибола в интервале температур $800-900^\circ C$. Вероятно, замена OH^- на F^- затрудняет окисление Fe^{2+} , так как по гипотезе Эддисона окисление Fe^{2+} должно обязательно сопровождаться процессом дегидратации или любым другим процессом, создающим поток положительных ионов (протонов в случае дегидратации). По-видимому, это и является причиной того, что процесс окисления Fe^{2+} в F-рибекитах протекает медленно и большая часть FeO окисляется при высоких температурах одновременно с распадом кристаллической структуры.

Характерной особенностью кривых нагревания минералов этой группы, как наших, так и литературных, является присутствие эндотермического эффекта при $800-900^\circ C$, обусловленного твердофазовым распадом кристаллической решетки. Природа этого эффекта доказана рентгеновскими данными предыдущих исследователей (Vermaas, 1952; Hodgson, 1965). Структура рибекита сохраняется до $750^\circ C$, после чего образуются новые фазы: пироксен, кристобалит, гематит. При нагревании на воздухе процесс диссоциации амфибола сопровождается выделением остатков структурной воды, окислением остаточного количества FeO в продуктах распада. В этом же температурном интервале происходит улетучивание основной массы фтора (HF) из структуры F-рибекитов.

Процесс окисления Fe^{2+} накладывается на эндотермический эффект и затушевывает его. В некоторых рибекитах это происходит настолько сильно, что эндотермический эффект подавляется до полного исчезновения (кривые 5-7). Кривые потери веса отмечают при этом прибавку веса образца. Эндотермический эффект распада амфиболовой структуры присутствует на термограммах этих же образцов, записанных в атмосфере азота.

В F-рибекитах окисление Fe^{2+} протекает более интенсивно в температурном интервале $800-900^\circ C$, так как, как уже отмечалось, основная масса FeO окисляется во время диссоциации структуры амфибола. Процесс окисления Fe^{2+} получает преобладающее значение, что приводит в некоторых случаях к образованию экзотермического эффекта, следующего сразу же за эндотермическим эффектом, что хорошо видно по кривым потери веса.

Таблица 3

Изменение содержания FeO при нагревании в различных образцах (вес. %)

Температура, °С	Рибекит, обр. 4		Крокидолит, обр. 7	
	Количество FeO, окислившееся по данным химического анализа	Количество FeO, вычисленное по уравнению (1)	Количество FeO, окислившееся по данным химического анализа	Количество FeO, вычисленное по уравнению (1)
400–500	4,8	5,3	2,4	3,2
500–600	8,0	8,6	11,5	11,4
600–700	—	—	1,2	2,3
700–800	1,3	1,9	—	—
900–1000	—	—	2,6	2,8

Экзотермическая реакция окисления Fe^{2+} подавляется сильно развивающимся высокотемпературным эндотермическим эффектом при 900–1000°С, связанным с плавлением минерала.

Необходимо отметить, что при нагревании образцов в атмосфере азота, когда отсутствует окисление железа, процесс дегидратации сдвигается в область высоких температур и происходит одновременно с распадом решетки минерала, о чем свидетельствуют кривые потери веса, изображающие резкий перегиб.

Эндотермические эффекты распада и плавления амфиболов, наоборот, происходят при более низких (на 100°) температурах. Возможно, это вызвано влиянием состава атмосферы печи и выделяющимися при этих эндотермических эффектах газообразными веществами.

Термограммы всех изученных F-рибекитов, записанные в атмосфере азота, имеют один широкий эндотермический эффект. Это происходит, очевидно, потому, что в одном и том же температурном интервале к процессам дегидратации, диссоциации и плавления добавляется процесс выделения фтора (энергетически одинаковые). Эти эндотермические реакции могут перекрывать друг друга.

Кривые потери веса наших минералов показывают прибавку веса в интервале 800–900°С не только при нагревании на воздухе, но и в атмосфере азота. Аналогичную картину наблюдал и И.Л. Лapidес, который записывал термограммы рибекитов также на дериватографе. Этот факт явился основанием при объяснении этим автором эндотермического эффекта (860°С) высокотемпературной окклюзией.

В связи с этим нами было проведено прямое определение FeO в обр. 7. Определения сделаны по ходу нагревания в атмосфере азота в условиях регистрации термограмм. Согласно химическим данным содержание FeO в образце при 820°С составляло 13,8 вес. %, тогда как при температуре 1040°С — 10,7 вес. %. Необходимо отметить, что специфической особенностью дериватографических экспериментов является то, что нагревание образцов производится в токе азота, не в герметически закрытой печи. При этом, особенно при высоких температурах, возможен под-

Таблица 4

Изменение содержания FeO (вес. %) в различных образцах при нагревании на воздухе

Температура, °С	Рибекит, обр. 4	F-рибекит, обр. 8	Крокидолит, обр. 7	Температура, °С	Рибекит, обр. 4	F-рибекит, обр. 8	Крокидолит, обр. 7
20	21,10	22,0	12,5	600	8,09	16,87	3,28
300	21,06	—	12,3	650	—	—	—
400	20,92	21,8	12,0	700	7,30	16,18	—
500	16,11	19,69	9,46	800	—	2,15	—

сос воздуха и, следовательно, окисление части FeO, что подтверждают данные химического анализа и кривой потери веса (табл. 3,4).

Согласно нашим термограммам, зависимости температуры плавления рибекита от содержания фтора, как указывает в своей работе И.Л. Лапидес, не наблюдается.

Кривая нагревания рибекита, приведенная Вермаасом, отличается высокой температурой (max 1117°С) распада структуры минерала не только от построенных нами термограмм, но и от других, взятых из литературных данных. Вермаас не сообщает никаких данных об исследованном образце, и это лишает нас возможности делать какие-либо выводы.

III группа минералов типа глаукофан представлена одним образцом (см. табл. 1, фиг. 3). Кривая нагревания глаукофана имеет один высокотемпературный эндотермический эффект, обусловленный твердофазовым распадом структуры амфибола и выделением при этом структурной воды в интервале 900–1000°С.

ВЫВОДЫ

В итоге проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Минералы изоморфного ряда рибекит–магнезиорибекит–глаукофан по термическим свойствам можно разделить на следующие группы: Mg-рибекиты, железистые рибекиты, которые подразделяются на просто рибекиты и фтористые (F-рибекиты) и минералы типа глаукофан.

2. Кривые нагревания Mg-рибекитов характеризуются двумя эндотермическими эффектами дегидратации и твердофазового распада амфиболовой структуры в интервале 800–900 и 900–1000°С соответственно.

3. На термограммах рибекитов имеется четкий эндотермический эффект окисления Fe²⁺ (500–600°С) и два эндотермических эффекта, обусловленных процессами диссоциации амфибола и плавления при 800–900 и 900–1000°С соответственно.

4. Кривые нагревания F-рибекитов характеризуются двумя эндотермическими эффектами твердофазового распада при 800–900 и плавления при 900–1000°С. Основная масса FeO в F-рибекитах окисляется во время твердофазового распада амфиболовой структуры, проявляясь на кривой нагревания в виде высокотемпературного экзотермического эффекта сразу же за эндотермическим эффектом процесса диссоциации минерала.

5. Выделение структурной воды происходит равномерно в рибекитах к 600, в крокидолите к 700°С.

6. Выделение основной массы фтора (HF) в F-рибекитах наблюдается одновременно с эндотермическим эффектом распада амфибола, остатки HF улетучиваются из структуры во время плавления минерала.

7. Как следует из полученных данных, при переходе от рибекита к глаукофану (при уменьшении содержания в составе минерала FeO) происходит смещение температур дегидратации, твердофазового распада плавления в высокотемпературную область.

8. Термогравиметрические данные рибекита и крокидолита подтверждают механизм окисления Fe^{2+} , предложенный Эддисоном и другими исследователями.

ЛИТЕРАТУРА

- Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Цепочечные силикаты, т. 2. М., "Мир", 1965.
- Добрецов Н.Л., Костюк Е.А., Лаврентьев Ю.Г. и др. Несмесимость в ряду Na-Ca амфиболов и их классификация. — ДАН СССР, 1971, т. 199, № 3.
- Ершова З.П. Термоаналитическое исследование минералов ряда куммингтонит-грюнерит. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1972, № 8.
- Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розанова Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. М., 1974, с. 147.
- Куман В.Е. О некоторых особенностях натрового метасоматоза в Криворожском бассейне. — ДАН СССР, 1953, т. 125, № 5.
- Лапидес И.Л., Брандт С.Б., Коваленко В.И. Энтальпийные и кинетические эффекты упорядочения в амфиболах изоморфной серии рибекит-кальциевый рибекит. — ДАН СССР, 1967, т. 177, № 3.
- Лапидес И.Л., Коваленко В.И., Писарская В.А. и др. Кинетические эффекты термического разложения щелочных амфиболов и изоморфизм рибекит-арфведсонит. — Труды 8-го совещ. по экспер. и техн. петрограф. и минерал., Новосибирск, 1968, М., 1969.
- Лапидес И.Л. Процессы переноса и структурные превращения в группе амфиболов при повышенных температурах. Дисс. на соискание ученой степени канд. физ-мат. наук. Иркутск, 1968.
- Лапидес И.Л., Коваленко В.И., Брандт С.Б. Рибекит и арфведсонит: термические превращения, изоморфизм, проблема оксония. Сб. "Конституция и свойства минералов", Киев, 1970, № 4.
- Мельников В.С., Мельник Ю.М. Проблема оксония в минералогии. — Минерал. сб. Львов. ун-та, 1969, № 23, вып. 3.
- Нырко А.К. К проблеме гидроксония в минералогии. Минерал. сб. Львов. ун-та, 1968, № 22, вып. 2.
- Соболев В.С. Введение в минералогию силикатов. Изд-во Львов. ун-та, 1949.
- Цветков А.И., Ершова З.П. Термоаналитическое исследование тремолита и актинолита. — В кн.: Термоаналитические исследования в современной минералогии. М., "Наука", 1970.
- Addison C.C., Addison W.E., Neal G.H., Sharp J.H. Amphiboles. Pt I. The oxidation of crocidolite. — J. Chem. Soc., 1962, N 4.
- Addison W.E., Neal G.H., Sharp J.H. Amphiboles. Pt II. The kinetics of the oxidation of crocidolite. — J. Chem. Soc., 1962, N 4.
- Addison W.E., Sharp J.H. A mechanism for the oxidation of ferrous iron in hydroxylated silicates. — Clay Mineral. Bull., 1962, v. 5, N 28.
- Addison W.E., Sharp J.H. Redox behaviour of amosite. Papers and Proc. 5th Gen. Meet. Internat. Mineral. Assoc. Cambridge, 1966. London, 1968.
- Bancroft G.M., Burns R.G. Mössbauer and absorption spectral study of alkali amphiboles. — Mineral. Soc. Amer. Spec. Paper, v. 2, 1969.

- Cilliers J.J.R., Freeman A.G., Hodgson A.A., Taylor H.F.W.* Crocidolite from the Koegas-Westerberg Area. — *Souht Africa. Econ. Geol.*, 1961, v. 56, N 8.
- Ernst W.G., Wai C.M.* Mössbauer, infrared, X-ray and optical study of cation ordering and dehydrogenation in natural and heat-treated sodic amphiboles. — *Amer. Mineralogist*, 1970, v. 55, N 7–8.
- Freeman A.G., Taylor H.W.F.* Die Entwässerung von Tremolit. — *Silikattechnik*, 1960, Bd 11.
- Ghose S.* The crystal structure of a cummingtonite. — *Acta Cryst.*, 1961, v. 14.
- Ghose S.* A scheme of cation distribution in the amphibole. — *Miner. Mag.*, 1965, v. 35, N 269.
- Heystek H., Schmidt E.R.* The technique of differential analysis and its application to some South African minerals. — *Trans. and Proc. Geol. Soc. South Africa*, 1953, v. 56.
- Hodgson A.A.* Fibrous silicates. — *Lect. Sec. Roy Inorg. Chem.*, 1965, N 4.
- 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.
- Miyashiro A.* The chemistry, optics and genesis of the alkali-amphiboles. — *J. Fac. Sci. Univ. Tokyo, Sec. 2*, 1957, N 11.
- Peacock M.A.* The nature and origin of the amphibole asbestos of South Africa. — *Amer. Mineralogist*, 1928, v. 13, N 7.
- Whittaker E.J.W.* The structure of Bolivian crocidolite. — *Acta Cryst.*, 1949, v. 2.
- Wilkins Ronald W.T., Mateen Abdul.* Spectroscopic study of oxonium ion in minerals. — *Amer. Mineralogist*, 1974, v. 59, N 7–8.
- Vermaas F.H.S.* The amphibole-asbestos of South Africa. — *Trans. Proc. Geol. Soc. South Africa*, 1952, v. 55.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ Fe^{2+} В РИБЕКИТЕ МЕТОДОМ ГАММА-РЕЗОНАНСНОЙ (МЕССБАУЭРОВСКОЙ) СПЕКТРОСКОПИИ

Настоящая работа является продолжением исследований процесса окисления железа в амфиболах (Ершова и др., 1970; Ершова, 1972).

В качестве объекта исследования был взят рибекит из Португалии, полученный из музея Фрайбургской горной академии, ГДР. Химические, оптические и термические свойства этого амфибола приведены в работе З.П. Ершовой "Термическое исследование минералов ряда рибекит—глаукофан", помещенной в этом же сборнике. Помимо исходного, в данной работе использовались образцы этого же рибекита, предварительно нагретые на воздухе при различных температурах (300, 400, 550, 600, 700°С). Нагревание и контрольная запись термограмм осуществлялись в динамических условиях на дериватографе со скоростью 10°/мин.

Спектры ЯГР образцов рибекита снимались при комнатной температуре. Методика и математическая программа обработки экспериментального материала описаны в статье "Исследование шамозитов методом гамма-резонансной (мессбауэровской) спектроскопии" (см. настоящий сборник).

На фигуре представлены спектры ЯГР исходного и предварительно нагретых образцов рибекита (20, 400, 550, 600, 700°С).

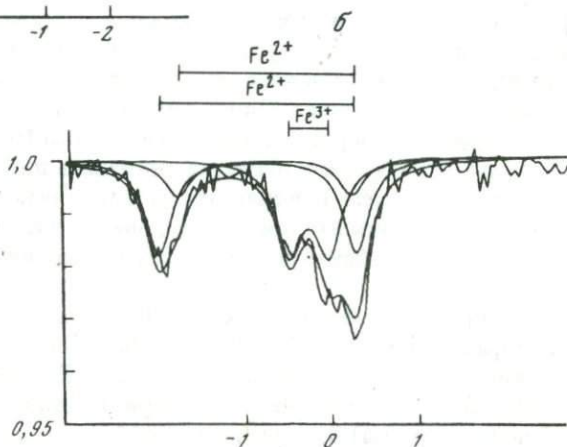
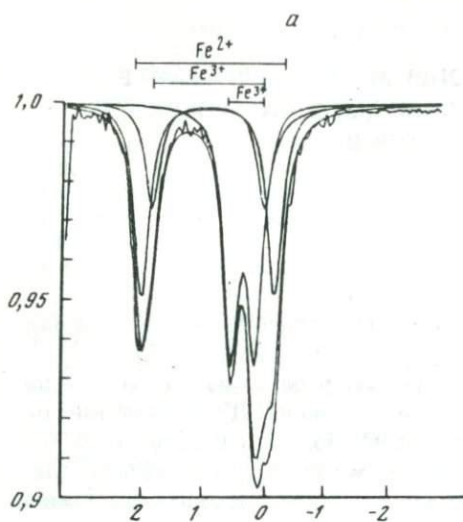
Параметры мессбауэровских спектров (δE — изомерный сдвиг, ΔE — квадрупольное расщепление, Γ — ширина линии, A — заселенность позиций ионами железа) приведены в табл. 1.

Причина завышенного значения χ^2 (фактор достоверности) для рибекитов по сравнению с теоретическими та же, что и для шамозита.

Полученные спектры ЯГР рибекитов были разложены на три квадрупольных дублета, два из которых соответствуют Fe^{2+} , а один соответствует Fe^{3+} , что для исходного образца хорошо согласуется с данными Банкрофта, Бернса (Bancroft, Burns, 1969) и Эрнста, Уэя (Ernst, Wai, 1970).

Согласно этим авторам, распределение ионов железа по октаэдрическим позициям в структуре рибекита происходит следующим образом: ионы Fe^{2+} занимают позиции $M(1)$ и $M(3)$, а ионы Fe^{3+} — $M(2)$. С учетом числа позиций в структуре амфибола заселенность их катионами равняется отношению 2:1:2 соответственно. Как следует из табл. 1, распределение ионов железа по позициям $M(1)$, $M(3)$, $M(2)$ в структуре нашего рибекита также равно отношению 2:1:2 и является статистическим. Соотношение Fe^{2+} / Fe^{3+} хорошо согласуется с данными химического анализа (табл. 2).

Анализируя мессбауэровские спектры образцов рибекита при различных температурах, можно заключить, что при нагревании минерала окис-



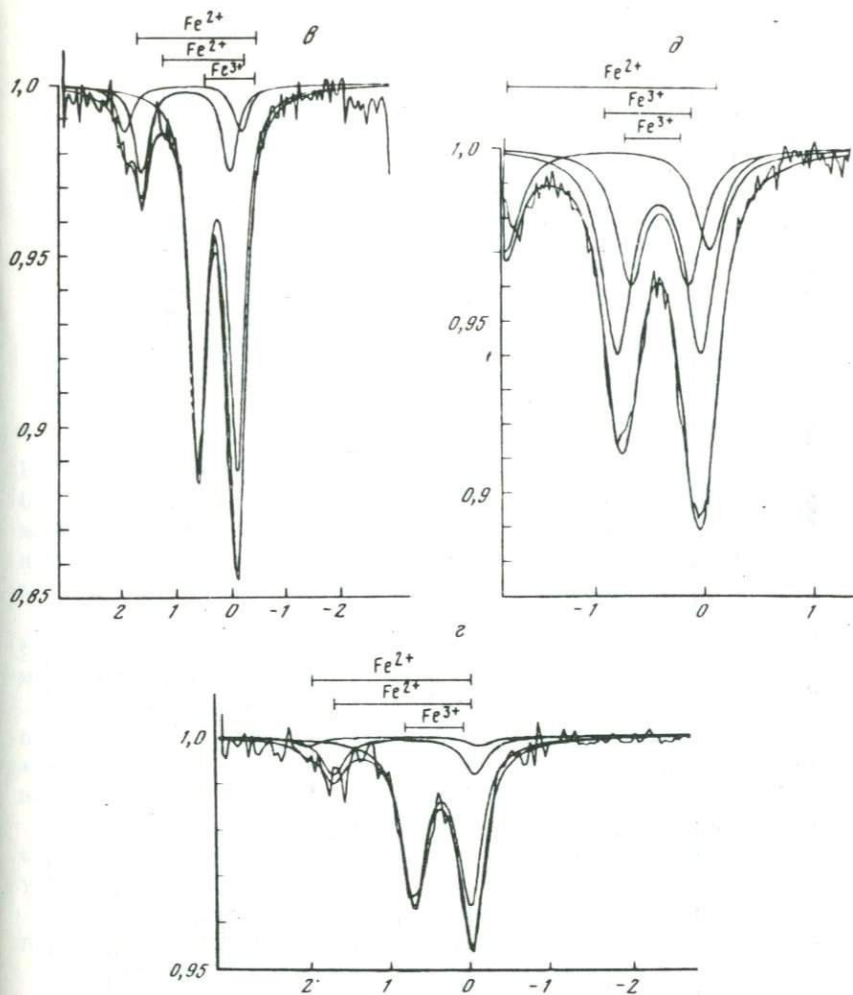
Спектры ЯГР рибекитов

Образец: а — исходный (20°C); б-д — нагретый до температуры 400, 550, 600, 700°C соответственно

ляется только железо, находящееся в позиции M (1), в то время как количество Fe^{2+} в позиции M (3) остается почти неизменным, вплоть до разрушения структуры амфибола, которое наблюдается при температурах выше 800°C . Следовательно, наиболее легко окисляется Fe^{2+} , находящееся в октаэдре с наименее искаженной координацией (ΔE — наибольшее). Аналогичную картину мы наблюдали при исследовании процесса окисления Fe^{2+} в амфиболах ряда куммингтонит-грюнерит (Ершова, 1972).

Это связано с тем, что энергетическое состояние ионов Fe^{2+} в позициях M (1) и M (3) неравнозначно. Расстояние $\text{Me}-\text{O}$ в позиции M (3) меньше ($2,07 \text{ \AA}$), чем $\text{Me}-\text{O}$ в позиции M (1), а следовательно, связь Me_3-O_3 более прочная.

В своей работе по синтезу амфиболов Р.Г. Гребенчиков и др. (1970) указывают, что термическая стойкость амфиболов зависит главным обра-



зом от прочности связи Me_3-O_3 . Действительность этого подтверждается данными мессбауэровских спектров рибекитов.

С момента окисления Fe^{2+} в структуре рибекита на дублет Fe^{3+} , относящийся к ионам Fe^{3+} в позиции $M(2)$, начинает накладываться дублет от ионов Fe^{3+} в позиции $M(1)$, и, следовательно, разложение спектра на три дублета не является вполне корректным. Однако из-за существующих математических трудностей разложение спектров в общем случае на четыре дублета не всегда возможно. Положение улучшается, когда все Fe^{2+} в позиции $M(1)$ окислено. Это происходит при нагревании рибекита до 700°C . В этом случае число наложений пиков уменьшается и появляется возможность разложить суммарный пик Fe^{3+} в позициях $M(2)$ и $M(1)$ на два дублета. Сначала спектр окисленного при 700°C образца был разложен на два дублета, отвечающих ионам Fe^{2+} в позиции $M(3)$ и ионам

Таблица 1

Измерение площадей и параметры мессбауэровских спектров рибекита (обр. 4, Португалия), прогретого до разных температур ($A = \pm 5\%$)

Температура, °C	Fe ²⁺ в M (1)				Fe ²⁺ в M (3)			
	δE , мм/сек	ΔE , мм/сек	Γ , мм/сек	A , %	δE , мм/сек	ΔE , мм/сек	Γ , мм/сек	A , %
20	1,27±0,01	2,80±0,01	0,38±0,01	38	1,25±0,01	2,38±0,02	0,38±0,01	19
300	1,20±0,01	2,87±0,01	0,31±0,01	38	1,18±0,01	2,41±0,02	0,34±0,01	18
400	1,20±0,04	2,98±0,09	0,48±0,03	39	1,05±0,09	2,73±0,19	0,48±0,03	19
550	1,27±0,02	2,71±0,05	0,43±0,01	9	1,22±0,01	2,03±0,03	0,43±0,01	17
600	1,12±0,08	2,73±0,18	0,41±0,02	7	1,07±0,05	2,17±0,12	0,41±0,02	15
700	—	—	—	0	1,16±0,01	2,39±0,03	0,51±0,01	19
700	—	—	—	0	1,14±0,01	2,42±0,01	0,40±0,01	17

Таблица 1 (окончание)

Температура, °C	Fe ³⁺				Позиции	χ^2
	δE , мм/сек	ΔE , мм/сек	Γ , мм/сек	A , %		
20	0,51±0,01	0,52±0,01	0,38±0,01	43	M (2)	292
300	0,45±0,01	0,54±0,01	0,34±0,01	44	M (2), M (1)	301
400	0,39±0,01	0,58±0,02	0,48±0,03	42	M (2), M (1)	144
550	0,49±0,01	0,89±0,01	0,43±0,01	74	M (2), M (1)	339
600	0,51±0,01	0,88±0,02	0,41±0,02	78	M (2), M (1)	283
700	0,55±0,01	0,89±0,01	0,51±0,01	81	M (2), M (1)	197
700	0,55±0,01	1,02±0,02	0,40±0,01	50	M (2)	192
	0,54±0,01	0,67±0,03	0,40±0,01	33	M (1)	

Таблица 2

Изменение отношения Fe^{2+}/Fe^{3+} при нагревании в рибеките

Температура, °С	Fe^{2+}/Fe^{3+} по данным		Температура, °С	Fe^{2+}/Fe^{3+} по данным	
	химического анализа (ошибка < 0,1%)	ЯГР-спектров		химического анализа (ошибка < 0,1%)	ЯГР-спектров
20	1,3	1,3 ± 0,1	550	0,5	0,4 ± 0,1
300	1,2	1,2 ± 0,1	600	0,3	0,3 ± 0,1
400	1,2	1,4 ± 0,1	700	0,2	0,3 ± 0,1

Fe^{3+} в позициях $M(1) + M(2)$. Соотношение заселенности ионов железа было следующее: 19% $Fe^{2+} + 81%$ Fe^{3+} . Затем этот же спектр ЯГР разложили на три дублета, отвечающие ионам Fe^{2+} (17%) в позиции $M(3)$ и ионам Fe^{3+} в позициях $M(1)$ (33%) и $M(2)$ (50%). В обоих случаях соотношение Fe^{2+} и Fe^{3+} (в%) по позициям сохраняется.

Из этого всего можно предположить, что и в более сложных случаях расчет по принятой модели не приведет к ошибкам в распределении ионов железа по позициям.

Количественное содержание Fe^{3+} в позиции $M(1)$ в окисленном образце при 700°C вполне согласуется (в пределах ошибки эксперимента) с количеством Fe^{2+} в этой же позиции в исходном рибеките. Этот факт подтверждает правильность разложения ЯГР спектра рибекита.

Таким образом, в ходе проведенных исследований мессбауэровских спектров рибекитов, нагретых на воздухе при различных температурах, установлено, что:

- 1) Fe^{2+} в позиции $M(3)$ в процессе окисления амфибола участия не принимает вплоть до разрушения структуры рибекита (800°C);
- 2) окисление Fe^{2+} , которое начинается в рибеките (примерно с 400°C), происходит за счет Fe^{2+} в позиции $M(1)$.

В заключение авторы благодарят сотрудников музея Фрайбургской горной академии ГДР за представленный для исследования образец рибекита.

ЛИТЕРАТУРА

- Гребеников Р.Г., Григорьева Л.Ф., Макарова Т.А. Новые неорганические полимеры — искусственные амфиболы. — Вестн. АН СССР, 1970, № 7.
- Ершова З.П. Термическое исследование минералов ряда куммингтонит-грюнерит. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1972, № 8.
- Ершова З.П., Перфильев Ю.Л., Бабешкин А.М. Изучение процесса окисления железа в куммингтоните методом гамма-резонансной (мессбауэровской) спектроскопии. — Геохимия, 1970.
- Bancroft G.M., Burns R.G. Mossbauer and absorption spectral study of alkali amphiboles. — Mineral. Soc. Amer. Special, 1969, Pap. 2.
- Ernst W.G., Wai C.M. Mössbauer, infrared, X-ray and optical study of cation ordering and dehydrogenation in natural and heat-treated sodic amphiboles. — Amer. Miner., 1970, v. 55, N 7-8.

ИССЛЕДОВАНИЕ ШАМОЗИТОВ
МЕТОДОМ ГАММА-РЕЗОНАНСНОЙ (МЕССБАУЭРОВСКОЙ)
СПЕКТРОСКОПИИ

В настоящее время название "шамозит" относится к двум совершенно различным минералам. Один из них, получивший название "шамозит" по местности Шамозон (Франция), является хлоритом, хотя и необычным, так как характеризуется своеобразной термограммой (Ogcel, 1927) и отличной от других хлоритов рентгенограммой (Hallimond e.a., 1939) с базальным межплоскостным расстоянием 14 \AA .

Другой минерал имеет каолиноподобную структуру серпентинового типа с межплоскостным расстоянием 7 \AA (Brindley, 1949, 1951; Brindley, Youell, 1953). Длительное время 7 \AA -е шамозиты ошибочно рассматривались как истинные хлориты. 7 \AA -е шамозиты встречаются в латеритах, осадочных бокситах и аллитах, оолитовых железных рудах, железистых оолитах из терригенных и карбонатных пород и часто ассоциируют с сидеритом. Согласно Г. Бриндли (Brindley, 1953), 7 \AA -е шамозиты обладают как моноклинной, так и ортогональной симметрией, причем большинство природных образцов представляет сочетание этих форм. Этим объясняется разнообразие рентгенограмм 7 \AA -х шамозитов.

В структурном отношении 7 \AA -е шамозиты обладают слоистой структурой, причем каждый слой имеет тетраэдрическую сетку $(\text{Si}, \text{Al})_2 \text{O}_5$, связанную с триоктаэдрической сеткой бруситоподобного слоя. Такая структура, которую можно назвать двухкомпонентной, совершенно отлична от структуры хлорита, состоящей из четырех структурных элементов, три из которых образуют "гальковый", а один — "бруситовый" слой, которые последовательно чередуются (Дир и др., 1965).

Чтобы избежать употребления одного и того же названия для двух различных минералов, Орсель, Энен и Кайер (Ogcel e.a., 1949) предложили для 7 \AA -х шамозитов название "бертьерин". Номенклатурный комитет Великобритании (Bailey e.a., 1971) рекомендовал поддержать это предложение ввиду того, что название "шамозит" имеет предпочтение для минерала хлоритовой структуры.

Между тем осадочные 7 \AA -е шамозиты встречаются в больших количествах, чем хлоритовые, и поэтому некоторые авторы считают необходимым сохранить для них название "шамозит" с добавлением орто (Novak e.a., 1964) или септо (Nelson, Roy, 1958). Таким образом, вопрос о наименовании этих минералов остается до настоящего времени не решенным.

В данной статье под названием "шамозит" мы будем рассматривать только минералы каолиноподобной структуры серпентинового типа с межплоскостным расстоянием 7 \AA .

Целью настоящей работы является нахождение признаков, характеризующих структурные особенности минералов этого типа с помощью метода гамма-резонансной (мессбауэровской) спектроскопии (ЯГР). Исследование структуры шамозитов имеет большое значение не только для определения природы этих минералов, но и для выяснения генезиса бокситов и их технологической переработки.

В последнее время метод ЯГР успешно применяется для изучения минералов, что позволяет получать сведения о состоянии окисления, электронной конфигурации, координационном числе и симметрии позиции атома железа в структуре минерала.

Литературные сведения об исследовании шамозитов методом ЯГР-спектроскопии весьма ограничены (Weaver e.a., 1961; Марфунин и др., 1971).

Для исследования были взяты шамозиты (образцы 152, 27, 813) из месторождений латеритных бокситов КМА. Ранее шамозиты из бокситовых руд и коры выветривания КМА изучались А.П. Никитиной (1968), А.П. Никитиной и В.С. Сиротиным (1966), А.П. Никитиной и Б.Б. Звягиным (Nikitina, Zvyagin, 1972). На основании электронно-графических и рентгенографических данных авторы впервые отнесли эти шамозиты к слоистым минералам с триоктаэдрической каолиноподобной структурой. Ими было показано, что для этих минералов характерна полубеспорядочная структура с сочетанием в различных соотношениях моноклинной и ортогональной политипных модификаций структурных типов *A* и *B*, по Б.Б. Звягину. Структурный тип *B* не всегда проявляется.

Взятые нами образцы шамозитов для исследования представляли собой плотные мелкозернистые или скрытокристаллические образования, окрашенные в цвета зеленоватых тонов от светлого до темно-зеленого. Под микроскопом видна микрочешуйчатая и колломорфная структура этих минералов. В проходящем свете они зеленые, светло-зеленые до бесцветных, со слабым плеохроизмом, а при скрещенных николях — агрегатно поляризуют. Показатели преломления шамозитов КМА колеблются в широких пределах от $N_{\text{ср}} = 1,570$ до $N_{\text{ср}} = 1,690$. Исследуемые образцы имеют $N_{\text{ср}} = 1,620 - 1,630$.

Химический состав образцов шамозитов и их кристаллохимические формулы приведены в табл. 1. Здесь же даны химические анализы шамозитов из работ Бриндли и Джоуэла (Brindley, 1951; Brindley, Youell, 1953). Из сравнения видно, что химические составы исследуемых минералов хорошо согласуются с составами, взятыми из литературных источников. Исключение составляет несколько большее содержание Fe^{3+} и соответственно меньшее — Fe^{2+} в наших образцах. В шамозите обр. 27 содержится сравнительно меньше железа и больше магния. Для химического состава всех шамозитов характерен изоморфизм как в октаэдрическом, так и тетраэдрическом слоях. Они все высокоглиноземистые, соотношение $\text{Si} : \text{Al}$ в тетраэдрическом слое высокое и достигает 30—40%.

Данные порошковых рентгенограмм шамозитов (табл. 2) свидетельствуют, что исследуемые образцы относятся к триоктаэдрическим минералам с решеткой серпентинового типа. Два из них (образцы 152 и

Таблица 1

Химический состав шамозитов (в вес. %)

Компонент	1	2	3	4	5
SiO ₂	23,92	23,72	21,26	23,81	22,03
TiO ₂	—	—	—	—	3,63
Al ₂ O ₃	20,55	24,33	23,61	23,12	22,91
Fe ₂ O ₃	5,50	3,75	5,08	0,23	0,46
FeO	35,00	29,64	34,62	39,45	36,68
MnO	—	—	—	—	0,04
MgO	2,54	7,13	2,92	2,72	1,91
CaO	—	—	—	—	0,07
Na ₂ O	0,05	0,09	Не опр.	—	0,08
K ₂ O	0,01	0,007	—	—	0,03
P ₂ O ₅	—	—	—	—	0,18
SO ₃	—	—	—	—	0,27
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	0,05
CO ₂	—	—	—	—	0,40
H ₂ O ⁻	0,50	0,82	—	—	0,63
H ₂ O ⁺	11,41	11,00	12,51	10,67	10,65
Сумма	99,48	100,48	100,0	100,0	100,05

Шамозиты из бокситовых месторождений КМА:

1 — обр. 152; 2 — обр. 27; 3 — обр. 813 (анализ пересчитан на 100% после вычитания примеси сидерита 2,71%); 4 — шамозит (Northamptonshire, Brindley, 1953), анализ пересчитан на 100% после вычитания примесей карбоната и сульфата; 5 — шамозит (Ayrshire, Scotland N 874, Brindley, Youell 1951).

813) представляют сочетание ортогональной и моноклинной модификаций ячеек. В обр. 27 в основном преобладает моноклинная политипная модификация с небольшой примесью ортогональной.

Спектры ЯГР исследуемых шамозитов снимались на спектрометре электродинамического типа с источником Co⁵⁷ в K₂CoO₃ по общепринятой методике, описанной нами ранее (Ершова и др., 1970). Источник K₂CoO₃ дает ширину линии поглощения 0,29±0,03 мм/сек с поглотителем из нитропруссиды натрия толщиной, равной 0,1 мг/см². Все изомерные сдвиги даны относительно нержавеющей стали. Порошок шамозита (80–100 мг; максимальная концентрация 0,15 мг/см² Fe⁵⁷) запрессовывался между алюминиевой фольгой. Измерения мессбауэровских спектров проведены при комнатной температуре и при температуре жидкого азота. Кроме исходных, использовались и образцы предварительно нагретых в интервале температур 20–600° (0, 250, 300, 350, 400, 500°C) шамозитов. Нагревание и контрольная запись термограммы при этом осуществлялись в динамических условиях на дериватографе системы Паулик, Паулик Эрдей со скоростью 10°/мин.

Спектр всех исходных шамозитов состоял из одного неразрешенного дублета, который может быть образован наложением нескольких дублетов Fe²⁺, что следует из структурных особенностей шамозита. Заметная

Таблица 2
Рентгенограммы шамозитов

1		2		3		4		5	
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
10	7,05	10	7,05	10	7,02	10	7,04	10	7,12
—	—	—	—	—	—	4	4,66	4	4,68
4	4,57	7ш	4,57	5	4,59	2	4,57	—	—
1	4,22	—	—	1	4,16	1	4,27	1	4,305
5	3,84	7	3,87	4	3,88	1	3,891	2	3,93
9	3,52	9	3,52	10	3,50	10	3,51	10	3,55
2	2,94	4	2,94	1	2,93	—	—	—	—
5	2,79	—	—	3	2,78	8	2,79	4	2,709
6	2,67	9	2,67	5	2,67	4	2,673	—	—
9	2,50	1	2,50	8	2,50	9	2,51	10	2,525
1	2,36	9	2,35	4	2,39	4	2,399	—	—
—	—	1	2,26	1	2,27	1	2,332	—	—
7	2,14	—	—	2	2,14	6	2,137	6	2,151
1	2,02	6	2,01	2	2,01	1	2,007	—	—
2	1,95	1	1,899	1	1,95	1	1,890	—	—
6	1,76	1	1,75	2	1,76	4	1,765	6	1,778
3	1,718	3	1,711	3	1,71	—	1,69	—	—
2	1,667	3	1,664	2	1,66	1	1,662	—	—
8	1,558	8	1,551	9	1,55	7	1,552	7	1,563
8	1,519	4	1,516	5	1,52	3	1,518	4	1,526
4	1,476	1	1,443	—	—	1	1,470	5	1,481
4	1,425	3	1,420	—	—	1	1,442	3	1,432
2	1,353	1	1,343	—	—	1	1,358	—	—

Кристаллохимические формулы шамозитов

1. $(\text{Fe}_{1,75}^{2+} \text{Mg}_{0,22} \text{Al}_{0,85} \text{Fe}_{0,24}^{3+})_3 (\text{Si}_{1,41} \text{Al}_{0,59})_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4$.
2. $(\text{Fe}_{1,33}^{2+} \text{Mg}_{0,57} \text{Al}_{0,81} \text{Fe}_{0,15}^{3+})_{2,86} (\text{Si}_{1,27} \text{Al}_{0,73})_2 \text{O}_5 (\text{OH})_{3,93}$.
3. $(\text{Fe}_{1,78}^{2+} \text{Mg}_{0,27} \text{Al}_{1,01} \text{Fe}_{0,23}^{3+})_{3,29} (\text{Si}_{1,30} \text{Al}_{0,70})_2 \text{O}_5 (\text{OH})_{5,12}$.
4. $(\text{Fe}_{1,82}^{2+} \text{Mg}_{0,23} \text{Al}_{0,83} \text{Fe}_{0,01}^{3+})_{2,89} (\text{Si}_{1,32} \text{Al}_{0,68})_2 \text{O}_5 (\text{OH})_{3,96}$.
5. $(\text{Fe}_{1,73}^{2+} \text{Mg}_{0,16} \text{Ti}_{0,15} \text{Al}_{0,76} \text{Fe}_{0,02}^{3+})_{2,82} (\text{Si}_{1,24} \text{Al}_{0,76})_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4$.

1 — обр. 152; 2 — обр. 27; 3 — обр. 813; 4 — обр. 874 (Brindley, 1951); 5 — образец из Нортхемптоншира (Brindley, Youell, 1953).

асимметрия линий по интенсивности и искажения правого склона пика, лежащего в области нулевых скоростей, обусловлены вкладом линий Fe^{3+} , количество которого, по данным химического анализа, может составлять 5 вес.%. Разложение спектра на простые дублеты, из которых отвечают какой-то отдельной позиции Fe^{2+} и Fe^{3+} (без заметных подробных изменений в спектре), возможно лишь при использовании вычислительных методов:

Важным условием надежной интерпретации мессбауэровских данных является строгая математическая обработка статистической информации,

заложенной в спектре. Даже при хорошем разрешении спектра вычисление параметров с помощью электронно-вычислительных машин желательно, так как это уменьшает ошибки в определении параметров. При плохом разрешении спектров или при полностью не разрешенных спектрах математическая обработка становится необходимой.

Как во всех спектроскопических методах, при обработке мессбауэровских спектров задача состоит в отыскании наилучших значений m параметров, заданных вектором $\bar{A} = (A_1, \dots, A_m)$ некоторой функции $f(x, \bar{A})$, значения которой y_i получают экспериментально при n фиксированных значениях x_i ($1 < i < n$). Практическое значение для нахождения наилучших параметров имеет метод наименьших квадратов, основанный на минимизации по параметрам суммы:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - f_i)^2,$$

где w_i — весовой множитель, учитывающий значимость экспериментальных точек, $f_i = f(x_i, \bar{A})$.

Описано довольно большое количество методов, позволяющих обеспечить вычислительному процессу сходимость (Duke, Gibb, 1967). Одну из наилучших сходимостей в применении к мессбауэровской спектроскопии дает метод Ньютона-Рафсона. Условия минимума квадратичного функционала χ^2 выражаются уравнениями ($k = 1, \dots, m$)

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial A_k} = -2 \sum_{i=1}^n w_i (y_i - f_i) \left(\frac{\partial f}{\partial A_k} \right)_{x=x_i} = 0.$$

Представляя функцию f_i в окрестности точки $\bar{A} = \bar{A}^0$ рядом Тейлора и ограничиваясь линейными членами разложения, получают уравнения

$$\sum_{i=1}^n w_i [y_i - f_i^0 - \sum_{j=1}^m \delta_j \left(\frac{\partial f}{\partial A_j} \right)_{x=x_i}] \left(\frac{\partial f}{\partial A_k} \right)_{x=x_i} = 0,$$

где

$$f_i^0 = f(x_i, \bar{A}^0), \text{ а } \delta_j = A_j^0 - A_j.$$

Последние уравнения можно записать в матричной форме $\bar{g} \|z\| \bar{\delta} = 0$, если определить элементы матрицы $\|z\|$ и векторов \bar{g} и $\bar{\delta}$ по формулам

$$z_{kj} = \sum_{i=1}^n w_i \left(\frac{\partial f}{\partial A_j} \right)_{x=x_i} \left(\frac{\partial f}{\partial A_k} \right)_{x=x_i}, g_k = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - f_i^0) \left(\frac{\partial f}{\partial A_k} \right)_{x=x_i}$$

$$\text{и } \bar{\delta} = (\delta_1, \dots, \delta_m).$$

Решение матричного уравнения $\bar{\delta} = \|z\|^{-1} \bar{g}$ дает вектор поправок к оценочным параметрам \bar{A}^0 .

Так как функция f была представлена линейной комбинацией параметров, новые значения параметров $\bar{A} = \bar{A}^0 - \bar{\delta}$ могут еще не дать минимума для χ^2 и чем сильнее f нелинейна, тем менее точно находятся поправки $\bar{\delta}$, так что в предельном случае для них верен только знак.

Для отыскания истинных значений параметров производят последовательное нахождение поправок каждый раз при новых улучшенных значе-

ниях параметров, повторяя эту итерационную процедуру до достижения квадратичным функционалом малоизменяемого значения. Учитывая нелинейность функции f , часто для улучшения сходимости поправки на каждом шаге итерации ограничивают. Число промежуточных шагов итерационного процесса зависит от скорости сходимости χ^2 к минимуму и для мессбауэровских спектров при небольшом числе перекрывающихся линий (например, 4) обычно не превышает 10, что требует не более одной минуты на ЭВМ типа БЭСМ.

Дисперсии рассчитанных по методу Ньютона-Рафсона параметров определяются в процессе вычислений как диагональные элементы матрицы $\|z\|^{-1}$.

Функция f в мессбауэровской спектроскопии представляется суммой нескольких функций одинакового вида, описывающих линии поглощения лоренцевской формы:

$$f = \bar{y} \left(1 - \sum_{i=1}^p \frac{A_i A_{i+2}^2 / 4}{(x - A_{i+1}) + A_{i+2} / 4} \right), \quad (1)$$

где p — число линий спектра; \bar{y} — среднее значение y_i для χ^2 , находящихся на нерезонансных участках спектра; A_i, A_{i+1}, A_{i+2} — соответственно интенсивность, положение и ширина линии на полувысоте пика.

Как следует из теории, лоренцевская форма линии поглощения справедлива только для тонких поглотителей. Поэтому с увеличением толщины поглотителя выражение (1) уже неточно описывает суммарный спектр и должно быть заменено более общим выражением, создающим дополнительные трудности при вычислениях и поэтому малоиспользуемым на практике.

Если учесть, что y_i подчиняется распределению Пуассона со средним квадратичным отклонением $\sqrt{y_i}$, весовой множитель равен $1/y_i$.

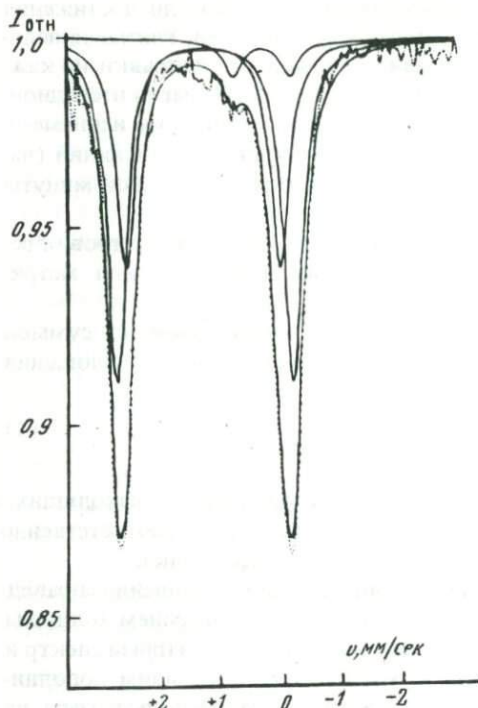
Правильность представления экспериментального спектра каким-то числом линий проверяется по величине квадратичного функционала, которая, как известно, в строгих статистических моделях подчиняется χ^2 -распределению (Худсон, 1970). Согласно этому распределению величина χ^2 может принимать значения при 100%-ном уровне значимости не выше

$$\chi_p^2 = \nu - 1/2 + \sqrt{2\nu - 1} u_p + 1/2 u_p^2 \quad (\text{для } \nu > 30),$$

где ν — число степеней свободы распределения, определяемое как разность $n - m$, u_p — верхний предел значений стандартизированной нормальной распределенной случайной величины на 100%-ном уровне значимости.

Имеется, однако, много причин для нарушения строгой статистической модели, благодаря чему χ^2 практически всегда больше среднего для χ^2 распределения, равного $n - m$. Наибольший вклад в увеличение χ^2 может давать отклонение формы линии от лоренцевской. Кроме того, среднеквадратичная ошибка y_i может не быть равна $\sqrt{y_i}$, что влияет на правильный выбор веса при вычислении χ^2 (Chrisman, 1973). Заметный вклад в увеличение χ^2 дает также нестабильность аппаратуры, нарушающая форму линии и др. (Галкин и др., 1973).

Все эти причины не позволяют использовать критерий согласия χ^2 при его малых отличиях в разных моделях обсчета для выбора наиболее целе-



Фиг. 1. Спектр ЯГР исходного обр. шамозита № 152 при температуре 295°K

сообразного разложения спектра. Поэтому в сомнительных случаях необходимо привлечение данных, известных из исследований другими физико-химическими методами (Law, 1973).

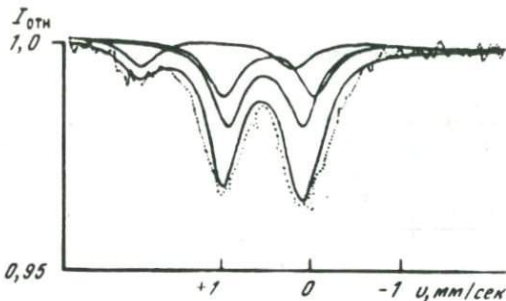
Использованная в данной работе программа была записана на языке "Алгол-60". Расчет производился на ЭВМ БЭСМ-6. В табл. 3 даны параметры спектров исследуемых образцов и данные о распределении железа по позициям.

ЯГР-спектр исходного шамозита был разложен сначала на один, а затем на два и, наконец, на три дублета

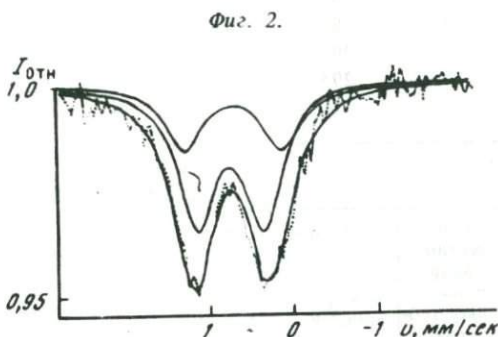
(фиг. 1). Результаты машинной обработки показали, что наиболее приемлемые значения получены при разложении спектра на три дублета, два из которых отнесены к ионам Fe^{2+} , а третий (небольшой) отнесен к Fe^{3+} . Попытка разложить пик Fe^{3+} не делалась из-за плохой разрешенности спектра Fe^{3+} при малом содержании его в образце.

Для большинства образцов шамозитов экспериментальная величина χ^2 равнялась 200–300, а в некоторых случаях при расчете спектров нагретых образцов χ^2 была несколько выше. Теоретический расчет для строгой статистической модели при 107 степенях свободы, которые имели место в нашем эксперименте, дает величину при 95%-ном уровне значимости, равную $\chi^2 = 150-160$. В нашем эксперименте завышенную величину χ^2 можно объяснить неразрешенными в спектрах линиями Fe^{3+} для исходного шамозита и линиями Fe^{2+} для предварительно нагретых образцов. Необходимо отметить также, что для одной и той же модели обсчета спектров исходного образца шамозита, полученного при 295 и 80°K, χ^2 имеет соответственно значения 393 и 240, что может быть обусловлено, по нашему мнению, двумя причинами: 1) при 295°K вычислительный процесс не достиг истинного минимума; 2) существующая в шамозите полубеспорядочная структура сильнее проявляется при комнатной температуре, возможно, нарушая лоренцовскую форму линии. По этим причинам более вероятны результаты обсчета спектра, полученного при температуре жидкого азота.

Фиг. 2. Спектр ЯГР шамозита обр. № 152, нагретого до 350°C; температура измерения 295° K



Фиг. 3. Спектр ЯГР шамозита обр. № 152, нагретого до 400°C; температура измерения 80° K



На основании полученных данных можно сделать вывод о существовании в структуре шамозита, по крайней мере, двух неэквивалентных положений $M(1)$ и $M(2)$ катионов, которые мало отличаются друг от друга структурой ближайшего окружения, но все же каждое положение имеет вполне различимые параметры (см. табл. 3).

Заселенность ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} по этим двум позициям (подрешеткам) определялась по площадям над линиями дублетов.

Количество железа, вошедшее в позицию $M(1)$, составляло 65% от общего содержания Fe^{2+} в минерале, а в позиции $M(2)$ — только 35%. Наибольшее количество железа оккупирует ту позицию, которая имеет наибольшее значение квадрупольного расщепления (ΔE) и занимает октаэдры с наименьшим отклонением от кубической симметрии (Ingalls, 1964). Отношение Fe^{2+}/Fe^{3+} в исходном шамозите, по данным ЯГР-спектров, имеет неплохую сходимость с результатами химического анализа (см. табл. 1).

Значения параметров мессбауэровских спектров (δE и ΔE) для исходного шамозита (см. табл. 3) указывают, что ионы железа в минерале занимают только октаэдрические позиции.

По мере нагревания образцов шамозита в ЯГР-спектрах усиливаются линии, относящиеся к иону Fe^{3+} , и соответственно уменьшаются линии Fe^{2+} . Уже при нагревании до 350°C появляется возможность в мессбауэровском спектре разложить пик Fe^{3+} (фиг. 2). Разложение осуществлялось в два этапа. На первом этапе пик Fe^{3+} разложили на два дублета, а пик Fe^{2+} — на один дублет. Соотношение ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} при этом было следующее: 54,4 + 28,9 вес. % Fe^{3+} и 16,7 вес. % Fe^{2+} . Затем спектр разложили на 4 дублета: $2Fe^{3+}$ и $2Fe^{2+}$: 56,6 + 26,0 вес. % Fe^{3+} и 1,7 + 15,7 вес. % Fe^{2+} соответственно. В обоих случаях процентное соотношение ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} сохраняется. ЯГР-спектр шамозита, прогретого до 400°C, характеризуется уже отсутствием линий Fe^{2+} . Процесс окисления Fe^{2+} в структуре шамозита к этой температуре полностью заканчивается. Спектр при 400°C мы разложили в соответствии с нашим предположени-

Таблица 3

Данные измерения площадей и параметров мессбауэровских спектров обр. 152,

Количество квадрупольных дублетов	Температура		Fe ²⁺ в M(1)			
	измерения, °К	образца, °С	δE, мм/сек	ΔE, мм/сек	Γ, мм/сек	A, %
1	295	20	1,23±0,01	2,65±0,001	0,45±0,1	
2	295	20	1,23±0,01	2,76±0,01	0,36±0,01	65
3	295	20	1,23±0,01	2,78±0,02	0,36±0,01	53
3	80	20	1,36±0,01	2,91±0,02	0,43±0,01	65
3	295	350	1,06±0,02	2,87±0,05	0,65±0,02	17
4	295	350	1,40±0,71	2,36±0,61	0,58±0,03	2
2	80	400				

Таблица 3 (окончание)

Количество квадрупольных дублетов	Температура		Fe ³⁺				X
	измерения, °К	образца, °С	δE, мм/сек	ΔE, мм/сек	Γ, мм/сек	A, %	
1	295	20					941
2	295	20					
3	295	20					393
3	80	20					240
3	295	350	0,53±0,01	1,52±0,07	0,64±0,02	29	112
4	295	350	0,44±0,03	1,48±0,01	0,58±0,03	27	632
2	80	400	0,59±0,02	1,48±0,12	0,68±0,04	33	156

ем на два дублета Fe³⁺ (фиг. 3). Количественно содержание Fe³⁺ по подрешеткам в спектре образца, нагретого до 400°С, соответствовало отношению 65 : 35, что хорошо согласовалось с данными о заселенности Fe²⁺ по позициям в структуре исходного шамозита. Этот факт служит подтверждением правильности разложения ЯГР-спектра исходного шамозита на три квадрупольных дублета, два из которых отвечают ионам Fe²⁺, а один — Fe³⁺.

При сравнении спектров исходного шамозита и частично окисленного (350°С) можно, в первом приближении, оценить ход процесса окисления в шамозите: Fe²⁺ в позиции M(1) окисляется легче, чем Fe²⁺ в позиции M(2). Из этого следует, что наиболее легко окисляется железо, находящееся в октаэдре с наименее искаженной координацией. Аналогичную картину мы наблюдали при исследовании процесса окисления закиси железа в структуре амфиболов ряда куммингтонит—грюнерит (Ершова, 1973). Количество Fe²⁺ в наиболее искаженной позиции сохраняется при нагревании неизменным вплоть до твердофазового распада минерала. По-ви-

прогретого до разных температур (A = ± 5%)

Fe ²⁺ в M(2)				Fe ³⁺			
δE, мм/сек	ΔE, мм/сек	Γ, мм/сек	A, %	δE, мм/сек	ΔE, мм/сек	Γ, мм/сек	A, %
1,24±0,01	2,41±0,01	0,36±0,01	35				
1,25±0,01	2,44±0,01	0,36±0,01	39	0,30±0,07	0,96±0,15	0,36±0,01	8
1,25±0,02	2,59±0,04	0,43±0,01	28	0,67±0,03	0,56±0,01	0,43±0,01	7
				0,54±0,006	0,94±0,04	0,64±0,02	54
1,26±0,13	2,29±0,11	0,58±0,03	15	0,50±0,02	1,14±0,06	0,58±0,03	56
				0,62±0,01	1,02±0,07	0,68±0,04	67

димому, это связано с высокой степенью ковалентности связи Me—O в этой позиции. Возможно, по этой же причине ионы Fe²⁺ в неэквивалентных позициях в структуре шамозита по-разному ведут себя при нагревании.

Но делать какие-нибудь заключения затруднительно из-за отсутствия точных структурных данных для шамозитов.

Процентное соотношение Fe²⁺ : Fe³⁺ в нагретых образцах шамозитов по данным ЯГР-спектров согласуется с данными химического анализа.

Выводы

В итоге проведенных исследований шамозитов из бокситовых месторождений КМА можно сделать следующие выводы.

1. На основании данных рентгеноструктурных и электрографических исследований эти шамозиты отнесены нами к триоктаэдрическим минералам с решеткой серпентинового типа, обладающим моноклинной и ортогональной сингониями в различных сочетаниях.

2. Установлено, что ЯГР-спектр шамозита состоит из трех квадрупольных дублетов, два из которых отвечают ионам Fe²⁺, а третий отвечает ионам Fe³⁺. Параметры спектров, отвечающие ионам Fe²⁺, близки, и их разделение возможно только с помощью ЭВМ.

3. Согласно параметрам спектров ЯГР ионы Fe²⁺ занимают в структуре шамозита две неэквивалентные октаэдрические позиции.

4. Заселенность ионами Fe²⁺ двух позиций в структуре исходного шамозита соответствует соотношению 65 : 35. Это соотношение сохраняется и для полностью окисленного шамозита при разложении спектра Fe³⁺, что подтверждает правильность разложения спектра исходного шамозита на три квадрупольных дублета.

5. Установлено, что наиболее легко окисляется при нагревании двухвалентное железо, находящееся в позиции M(1), катионы которой имеют наименее искаженную октаэдрическую координацию.

ЛИТЕРАТУРА

- Банкрофт Г., Барнс Р., Стоун А. Применение эффекта Мессбауэра к минералогии силикатов, т. 2. Силикаты железа с неизвестной и сложной кристаллической структурой. Сб. "Физика минералов". М., "Мир", 1971.
- Галкин В.Я., Горьков В.П., Заикин П.Н. и др. — В кн.: Вычислительные методы и программирование, вып. 6. М., Изд-во МГУ, 1973.
- Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 3. М., "Мир", 1965.
- Ершова З.П. Термоаналитическое исследование минералов ряда куммингтонит—грюнерит. Изв. АН СССР. Сер. геол. 1972, № 8.
- Ершова З.П., Бабешкин А.М., Перфильев Ю.Д. Изучение процесса окисления железа в куммингтоните методом гамма-резонансной (мессбауэровской) спектроскопии. — Геохимия, 1970, № 2.
- Марфуни А.С., Мкртчян А.С., Наджарян Г.Н. Оптические и мессбауэровские спектры железа в некоторых слоистых силикатах. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1971, 7, с. 87.
- Никитина А.П. Древняя кора выветривания кристаллического фундамента Воронежской антеклизы и ее бокситоносность. М., "Наука", 1968.
- Никитина А.П., Сиротин В.И. О природе шамозитов и их роли в формировании бокситов КМА. — Тезисы докладов. Совещание по исследованию и использованию глин и глинистых минералов. ИГЕМ АН СССР, 1966.
- Соколов С.Н., Силин И.Н. Нахождение минимумов квадратичных функционалов методом минерализации. Препринт. ОИЯИ, Д-810, Дубна 1961.
- Худсон Д. Статистика для физиков. М., "Мир", 1970.
- Bailey G.W., Brindley G.W., Johns W.D. e.a. Summary of national and international recommendations on clay mineral nomenclature. — Clay and Clay Minerals, 1971, v. 19.
- Brindley G.W. Structure of chamosite. — Nature, 1949, v. 164.
- Brindley G.W. Crystal structure of chamosite minerals. — Mineral. Mag., 1951, v. 29, N 212.
- Brindley G.W., Youell R.F. Ferrous chamosite and ferric chamosite. — Mineral. Mag., 1953, v. 30, N 220.
- Chrisman B.L., Groves I.L. Error estimates in high rate experiments. — Nucl. Inst. and Meth., 1973, v. 107, N 1.
- Duke B.J., Gibb T.C. Numerical estimation of Mössbauer spectra parameters. — J. Chem. Soc. (A), 1967, N 9.
- Hallimond A.F., Harvey C.O., Bannister F.A. On the relation of chamosite and daphnite to the chlorite group. — Mineral. Mag., 1939, v. 25.
- Ingalls R. Electric — field gradient tensor in ferrous compounds. — Phys. Rev., 1964, v. 133, A.
- Law A.D. Critical evaluation of statistical best fits to Mössbauer spectra. — Amer. Mineralogist, 1973, v. 58, N 1—2.
- Nelson B.W., Roy R. Synthesis of the chlorites and their structure and chemical constitution. — Amer. Mineralogist, 1958, v. 43.
- Nikitina A.P., Zvyagin B.B. Origin and crystal structure features of clay minerals from the lateritic bauxites in the European part of the U.S.S.R. Preprints 1972 Intern. Clay Conf., v. 2. Madrid, 1972.
- Novák František, Valchář Zdeněk. Zelezity ortochozosit z Hory Svate Kateriny v Krušných horach. — Sb. geol. věd. Г Г., 1964, v. 3.
- Orcel J. Chemical composition of chlorites. — Bull. Soc. franç. mineral. et cristallogr., 1927, v. 50.
- Orcel J., Henin S., Caillère S. Layer silicates of iron ore minerals. — C. r. Acad. Paris sci., 1949, v. 229.
- Weaver C.E., Wampler J.M., Pecul T.E. Mössbauer analysis of iron in clay minerals. — Science, 1961, v. 156, N 3774.

МЕССБАУЗРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ
ТУРМАЛИНА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Структура турмалина изучалась многими авторами и первоначально трактовалась весьма неоднозначно (Белов, Белова, 1949; Donnay, Buerger, 1950; Buerger e.a., 1962; Ito, Sadanaga, 1951; Barton, 1969). В настоящее время для дравита (разновидность турмалина, в которой преимущественно присутствуют ионы Mg^{2+}) принимается предложенная Доннеем и Бургером (Donnay, Buerger, 1950) островная слоистая система размещения тетраэдрических кремниевых и октаэдрических магниевых-алюминевых слоев. Анализ структур различных образцов турмалинов показал (Barton, 1969), что структура турмалина в сущности не зависит от химического состава и, вероятно, все разновидности турмалина, имеющие значительные различия по составу, мало отличаются в структурном отношении от дравита.

Дравит общей формулы $(Na, Ca)Mg_3Al_6B_3Si_6(O, OH, F)_{31}$ имеет пространственную группу симметрии $R\bar{3}m$. Тетраэдрический слой образован кольцами из кремниевых тетраэдров. Тригональная ось тетраэдров направлена вдоль оси c кристалла. Над слоем тетраэдров размещен октаэдрический слой, который может включать катионы Mg, Al, Li, Fe и др. в меньших количествах. При этом три центральных октаэдра заняты преимущественно магнием (b -положения), а шесть меньших периферических октаэдров — алюминием (c -положения). Треугольник из ионов бора присоединен к вершинам из ионов кислорода октаэдрического слоя. Дополнительные катионные положения, обычно заполненные натрием и кальцием, расположены около центрального гидроксила на оси третьего порядка вне кремниевого кольца.

Распределение ионов железа по возможным структурным позициям изучалось с помощью спектров оптического поглощения (Wilkins e.a., 1969; Марфунин и др., 1970; Manning, 1969), измерения магнитной восприимчивости (Tsang e.a., 1971) и мессбауэровской спектроскопии (Марфунин и др., 1970; Burns, 1972). Бернсом (Burns, 1972) даны примеры несоответствия результатов, полученных разными методами, причем предпочтение в надежности интерпретации экспериментальных данных отдается мессбауэровскому методу. Поэтому в настоящей работе ставилась задача установить с помощью эффекта Мессбауэра распределение ионов железа, используя постепенное окисление турмалина. Такая методика дает возможность за счет преимущественного окисления железа в какой-то определенной позиции улучшить разрешение линий спектра и тем способствовать более точной интерпретации спектроскопических данных (Ершова и др., 1970). Предварительные результаты по окислению турмалина нами уже сообщались (Перфильев и др., 1973).

Таблица 1

Химический состав турмалинов

Номер образца	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	B ₂ O ₃	CaO
1	34,42	35,00	0,20	1,94	12,07	10,29	0,06
2	36,73	30,86	0,49	1,35	8,88	10,58	0,48
3	32,00	29,92	0,51	0,00	12,10	13,48	1,92
4	34,90	28,98	0,89	0,07	14,00	11,84	2,34

В работе использовалась обычная техника абсорбционной мессбауэровской спектроскопии. Окисление турмалинов проводилось на воздухе в интервале температур 200–1000°C в выдержкой в течение 2 час при каждой температуре. Подвержены окислению были четыре образца. Обр. 1 – шерлит из оловоносных пегматитовых тел шерломусковитового типа месторождения "Малая Кулинда". При микроскопическом исследовании в нем выявляется неравномерная цветовая зональность в сечении, перпендикулярном оси третьего порядка. Центральная зона имеет интенсивно голубой цвет, ее обрамляет сложная по цвету голубовато-зеленоватая пятнистая зона. Образцы 2 и 3 – шерлиты, зональные длиннопризматические из рудной зоны "Главная" месторождения "Солнечное" Хабаровского края, и обр. 4 – шерлит, зональный длиннопризматический из рудной зоны месторождения "Придорожное" Хабаровского края.

Химический состав образцов приводится в табл. 1.

На фиг. 1–4 представлены мессбауэровские спектры образцов, подверженных различным степеням окисления. Спектры исходных образцов состоят из одного дублета, который может быть несколько асимметричен из-за вклада линий трехвалентного железа. Искажение спектра из-за присутствия трехвалентного железа затрагивает только внутренний склон правого пика, что обусловлено характерностью положения линий трехвалентного железа. Левый пик поэтому может состоять только из линий двухвалентного железа, и, по данным А.С. Марфунина, он состоит из двух неразрешенных линий, принадлежащих левым пикам дублетов Fe²⁺ и, следовательно, относящихся к двум позициям иона Fe²⁺ в решетке турмалина.

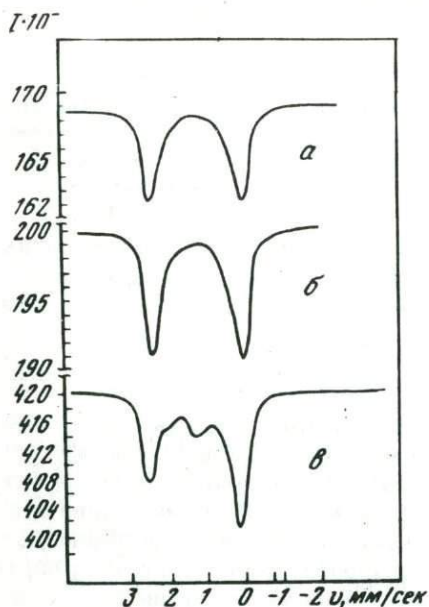
Таким образом, наиболее оправданные выводы об окислении двухвалентного железа можно сделать по неискаженному левому пику спектра. Из фиг. 1–4 видно, что по мере окисления внутренний склон левого пика становится все более пологим. Это, вероятно, вызвано тем, что составляющие его две линии изменяются по интенсивности, отражая различное поведение двухвалентного железа в двух неэквивалентных кристаллографических позициях. Тот факт, что правый склон левого пика становится более пологим, указывает на предпочтительное окисление железа в *b*-позиции. Этот же вывод сделан в работе Белова (Белов и др., 1974).

MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁺	F	Аналитик
0,95	0,10	0,98	0,02	3,05	0,34	Г.А. Арапова, Ю.С. Нестерова, ИГЕМ АН СССР
5,46	0,00	1,95	0,30	2,53	0,17	Е.А. Лаговская, ДВГИ
2,88	0,06	1,88	0,15	4,17	0,20	В.Н. Залевская, Т.И. Бортина, ДВГИ
2,97	0,95	0,94	0,18	3,72	–	То же

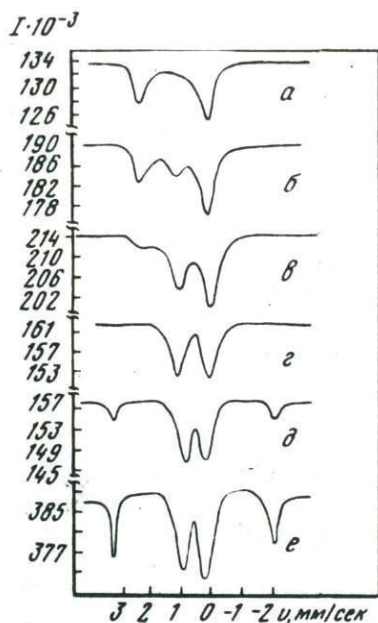
Усредненную картину окисления двухвалентного железа можно получить из оценки вклада линий Fe²⁺ в левой части спектра. Кривые изохронного отжига имеют обычный вид без заметных отклонений от S-образной кривой (фиг. 5). Из этого можно заключить, что энергия активации окисления для двух позиций Fe²⁺ близка. Сдвиг линий, характеризующих скорость окисления железа, вдоль температурной шкалы для разных образцов указывает на зависимость энергии активации окисления от химического состава турмалина. Сопоставление состава трех образцов турмалина, для которых имеются кривые изохронного отжига, позволяет предположить, что самым существенным фактором, способствующим окислению турмалина, является наличие в нем воды, хотя кальций и магний, возможно, также оказывают влияние на устойчивость турмалина к окислению.

Окисление турмалина не проявляется на кривых дифференциально-термического анализа (фиг. 6). Единственный пик на кривых ДТА расположен вблизи 1000°C и соответствует распаду структуры турмалина, что подтверждается рентгеновскими исследованиями. Это же отмечается и на мессбауэровских спектрах (см. фиг. 2) в появлении дополнительных линий уже при 900°C. По параметрам эти линии соответствуют окиси железа.

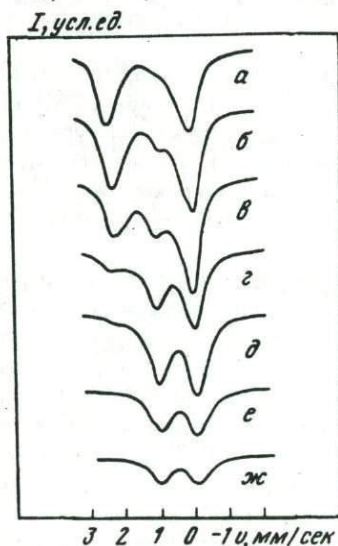
Полностью окисленный образец при условии отсутствия перераспределения железа по подрешеткам при нагревании должен содержать ионы Fe³⁺ в двух позициях (*bic*). Это подтверждается спектрами. На фиг. 7 показан спектр обр. 2., окисленного при 800°C, из которого видно, что две позиции иона Fe³⁺ довольно хорошо разрешены. В работе Бернса этот результат получен с помощью вычислительной техники, и поэтому прямое обнаружение двух неэквивалентных форм иона Fe³⁺ важно для достоверности результата. Последнее особенно важно в связи с существованием предположений о наличии в турмалине более чем двух неэквивалентных позиций для ионов двухвалентного железа. Предполагается, что таких позиций может быть три (Белов и др., 1973; Астахов и др., 1973) или даже шесть (Белов и др., 1974). В указанных работах выявление дополнительных состояний ионов железа произведено с помощью вычислительных ме-



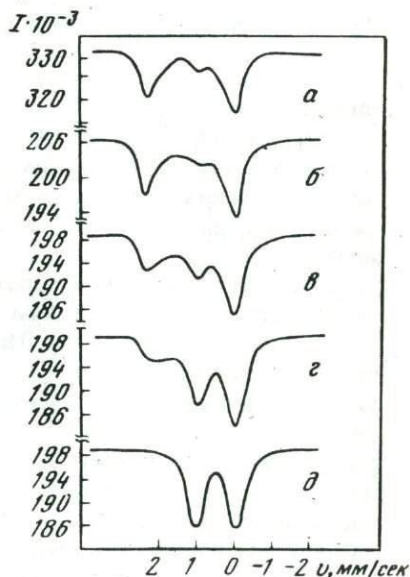
Фиг. 1. Спектры обр. 1, окисленного при температурах ($^{\circ}\text{C}$)
 а - 200; б - 400; в - 600



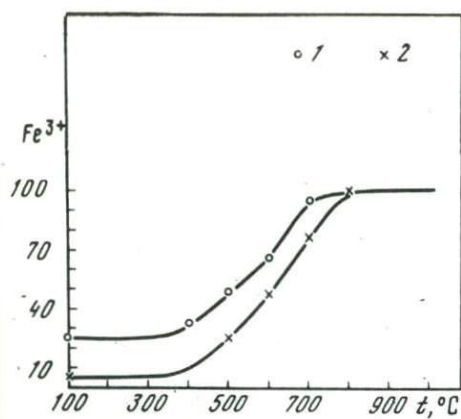
Фиг. 2. Спектры обр. 2, окисленного при температурах ($^{\circ}\text{C}$)
 а - 500; б - 600; в - 700; г - 800; д - 900; е - 1000



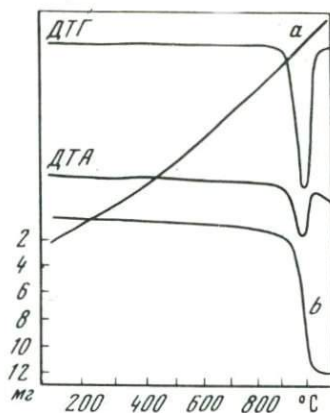
Фиг. 3. Спектры обр. 3, окисленного при температурах ($^{\circ}\text{C}$)
 а - исходный образец; б - 400; в - 500, г - 550; д - 600; е - 650; ж - 750



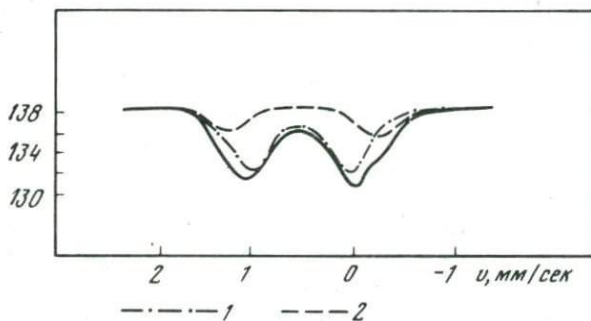
Фиг. 4. Спектры обр. 4, окисленного при температурах ($^{\circ}\text{C}$)
 а - исходный образец; б - 400; в - 500; г - 600; д - 700



Фиг. 5. Зависимость содержания Fe^{3+} от температуры окисления образца
1 – обр. 3; 2 – обр. 2



Фиг. 6. Кривые термического анализа обр. 2
а – температурная кривая; б – потеря веса



Фиг. 7. Спектр обр. 2, окисленного при $800^{\circ}C$
дублет иона Fe^{3+} ; 1 – в b-позиции; 2 – в c-позиции

годов, таящих в себе при плохом разрешении опасность неверного разложения (Law, 1973).

В отличие от работы Белова и др. (1974) мы предполагаем, что степень разрешенности спектра может зависеть от химического состава турмалина в целом больше, чем от взаимного влияния ионов в соседних позициях. Влиянием состава обусловлены структурные изменения разновидностей турмалина, которые оказывают прямое воздействие на характер спектра. В связи с этим лучшее разрешение спектра в отношении линий трехвалентного железа говорит в пользу меньшего числа позиций (по крайней мере, для наших образцов), т.е. двух, так как маловероятно ожидать при большом числе неэквивалентных позиций лучшего разрешения для ионов трехвалентного железа по сравнению с двухвалентным.

Улучшение разрешения, конечно, может быть связано с перераспределением ионов Fe^{3+} при термообработке в две наиболее выгодные позиции.

Таблица 2

Распределение железа по позициям в обр. 3, %

Окисление	Fe ²⁺		Fe ³⁺	
	b-позиция	c-позиция	b-позиция	c-позиция
Исходный	52±5	23±5	—	—
Окисленный	—	—	67±5	33±5
Исходный	52±5	23±5	15±7	10±7

Этому, однако, противоречит тот факт, что соотношение количеств ионов Fe²⁺ в двух позициях до окисления соответствует соотношению количеств ионов Fe³⁺ после окисления. Эти соотношения равны 71:29 и 70:30 соответственно для обр. 2. Сохранение отношения количеств ионов в двух позициях позволяет отнести наблюдаемые линии спектра окисленного образца к определенным позициям. Более интенсивный дублет с химическим сдвигом относительно нитропрусида натрия $\delta = 0,67 \pm 0,01$ мм/сек и квадрупольным расщеплением $\Delta E = 0,97 \pm 0,03$ мм/сек приписан поэтому к b-позиции, а дублет с параметрами $\delta = 0,65 \pm 0,01$ мм/сек и $\Delta E = 1,38 \pm 0,05$ мм/сек — к c-позиции.

Таким образом, величина квадрупольного расщепления в c-позиции для трехвалентного железа больше, а в b-позиции меньше, чем для ионов двухвалентного железа. Это находится в соответствии со степенью искажения железосодержащих октаэдров; b-позиция имеет более симметричный октаэдр, и, следовательно, градиент электрического поля, создаваемый в нем на ядрах железа окружающими ионами, будет меньше, чем в более искаженном октаэдре c-позиции. Для ионов двухвалентного железа, как известно, вклад в градиент электрического поля от окружающих ионов не имеет существенного значения по сравнению с вкладом от валентного d-электрона, который зависит от степени расщепления t_{2g} -уровня в кристаллическом поле лигандов. Большее искажение октаэдра от аксиальной симметрии сближает энергетические уровни t_{2g} -орбиталей и способствует их более равномерному заселению. Это уменьшает градиент электрического поля и, как следствие, величину квадрупольного расщепления.

Наши выводы совпадают с результатами исследований Бернса, но противоречат выводам в работе Хермон и др. (Hermon et al., 1973), в которой, однако, не объясняются причины отнесения различных ионов трехвалентного железа к структурным позициям турмалина.

Методика окисления позволяет оценить распределение ионов Fe³⁺ в исходном образце. Это можно сделать, вычитая из общего количества железа в какой-то позиции, устанавливаемого по распределению ионов Fe³⁺ в окисленном образце, количество ионов Fe²⁺ в той же позиции, полученное по спектрам исходного образца. Необходимость подобной процедуры является следствием плохого разрешения линий трехвалентного железа на фоне более интенсивных линий двухвалентного железа. В этом случае да-

же вычислительных методов может быть недостаточно для установления распределения ионов железа различной валентности по двум позициям.

Произведенные для обр. 3 расчеты дали результаты, приведенные в табл. 2. В других образцах содержание трехвалентного железа очень мало (по данным мессбауэровских определений) вопреки результатам химического анализа. Мессбауэровский метод и здесь дает большую надежность (Белов и др., 1973). Из-за малого содержания Fe³⁺ в образцах 1, 2 и обр. 4, соизмеримого с ошибкой графического разложения спектра, результаты по определению распределения ионов Fe³⁺ в образцах по позициям не представляют интереса.

ЛИТЕРАТУРА

- Астахов А.В., Войтховский Ю.Б., Дайняк Л.Г., Кузьмин Р.Н. Мессбауэровская спектроскопия турмалинов. — Abstracts of the 5-th Int. Conf. on Mossb. Spect., Bratislava, Czechoslovakia, 1973.
- Белов В.Ф., Коровушкин В.В., Белов А.Ф. и др. Неэквивалентные положения ионов железа и электронно-ядерные взаимодействия в турмалине. — Физика твердого тела, 1974, т. 16, № 8.
- Белов В.Ф., Кузьмин В.И., Химич Т.А. и др. О применении мессбауэровской спектроскопии для исследования железистых турмалинов. — ДАН СССР, 1973, т. 209, № 4.
- Белов Н.В., Белова Е.Н. Кристаллическая структура турмалина. — ДАН СССР, 1949, т. 69, № 2.
- Ершова З.П., Бабешкин А.М., Перфильев Ю.Д. Исследование процессов окисления амфиболов серии куммингтонит-грюнерит методом гамма-резонансной спектроскопии. — Геохимия, 1970, вып. 2.
- Марфуни А.С., Мкртчян А.Р., Наджарян Г.Н. и др. Оптические и мессбауэровские спектры железа в турмалинах. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1970, № 2.
- Перфильев Ю.Д., Гореликова Н.В., Бабешкин А.М. Изучение окисления турмалина в интервале температур 200–1100°C. — Тезисы доклада на V Всесоюз. совещ. по термическому анализу. М., "Наука", 1973.
- Barton R. Refinement of the Crystal Structure of Buergerite and the Absolute Orientation of Tourmalines. — Acta Crystal., 1969, B 25.
- Buerger M.J., Burnham C.W., Peacor D.R. Assessment of the several Structures Proposed for Tourmaline. — Acta Crystal., 1962, v. 15, N 6.
- Burns R.G. Mixed valencies and site occupancies of iron in silicate minerals from Mössbauer spectroscopy. — Canad. J. Spectroscopy, 1972, v. 17, N 2.
- Donnay G., Buerger M.J. The determination of the crystal structure of tourmaline. — Acta Cryst., 1950, v. 3.
- Hermon E., Simkin D.I., Donnay G., Muir W.B. The Distribution of Fe²⁺ and Fe³⁺ in iron-bearing tourmalines: a Mössbauer study. — Tschermaks mineral. und petrogr. Mitt., 1973, v. 19, N 2.
- Ito T., Sadanaga R. A Fourier analysis of the structure of tourmalines. — Acta Cryst., 1951, v. 4.
- Law A. Critical evaluation of statistical "best fits" to Mössbauer Spectra. — Amer. Mineralogist, 1973, v. 58, N 1–2.
- Manning P.G. Optical absorption spectra of chromium-bearing tourmaline, black tourmaline and buergerite. — Canad. Mineral., 1969, v. 10, N 1.
- Tsang T., Thorpe A.N., Donnay G., Sentle F.E. Magnetic susceptibility and triangular exchange coupling in the tourmaline mineral group. — J. Phys. Chem. Solids, 1971, v. 32, N 7.
- Wilkins R.W.T., Farrel E.F., Naiman C.S. The crystal spectra and dichroism of tourmaline. — J. Phys. Chem. Solids, 1969, v. 30, N 1.

СИНТЕЗ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ВОДНЫХ ОРТОФОСФАТОВ МАГНИЯ

Минералы бобьерит, фосфорресслерит и ньубериит, относящиеся к группе ортофосфатов магния, довольно редко встречаются в природе. Обычно они образуют небольшие кристаллические скопления, проросшие другими фосфатными и иными минералами.

С одной стороны, термографическое исследование упомянутых фосфатов необходимо для получения эталонных кривых, с помощью которых можно было бы распознать эти фосфаты в природных смесях, что является довольно трудной задачей. С другой — синтетические ортофосфаты магния в последнее время широко применяются как люминофоры, удобрения, используются в производстве магнифосфатных цементов, высокотемпературных покрытий и т.д. При этом большое значение приобретают знание условий дегидратации этих минералов и установление фаз, образующихся при воздействии высоких температур.

В настоящей статье изложены результаты исследования термических свойств синтетических магнийсодержащих фосфатов $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$, бобьерита, фосфорресслерита и ньубериита.

Синтез. По методу Элкока и др. (Alcock *et al.*, 1944) были получены четыре ортофосфата магния. Исходными веществами служили реактивы $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и $NaHPO_4$ марки ч.д.а. Каждое вещество, в количестве 12 и 11 г соответственно, растворялось в 400 мл дистиллированной H_2O . Затем полученные растворы одновременно по каплям в течение 1 час вливались в стакан с 800 мл H_2O . Примерно через 30 мин на дне стакана начинали образовываться кристаллы, которые после вливания всех реактивов осаждались полностью. Этот осадок фосфата 1 сразу отфильтровывался. В фильтрате, оставленном на 1 сут. при комнатной температуре, выпал осадок фосфата 2, который и отфильтровывался. Если осадок фосфата 2 оставить в маточном растворе, то через несколько дней на дне и стенках стакана начнет образовываться фосфат 3. После месячной выдержки весь фосфат 2 перейдет в фосфат 3.

Полученные образцы исследовались химическим, рентгенографическим и оптическим методами. Согласно этим данным, синтезированные фосфаты идентифицированы соответственно как $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$, фосфорресслерит $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ и ньубериит $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$. Химический состав и показатели преломления их представлены в табл. 1.

Синтез бобьерита осуществляется следующим образом. Кристаллы $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ были залиты небольшим количеством дистиллированной воды и оставлены в закрытом сосуде при комнатной температуре. Через месяц на поверхности воды образовалась пленка из игольчатых кри-

Таблица 1

Химический состав и показатели преломления синтезированных фосфатов, вес. %

Компонент	Фосфат			Бобьерит
	обр. 1	обр. 2	обр. 3	
MgO	18,41	16,47	23,27	29,52
P ₂ O ₅	21,35	28,79	40,32	34,62
H ₂ O	60,15	55,00	35,94	35,97
Σ ²	99,91	100,26	99,53	100,14
n _г	1,469	1,486	1,533	1,544
n _р	1,461	1,479	1,514	1,505

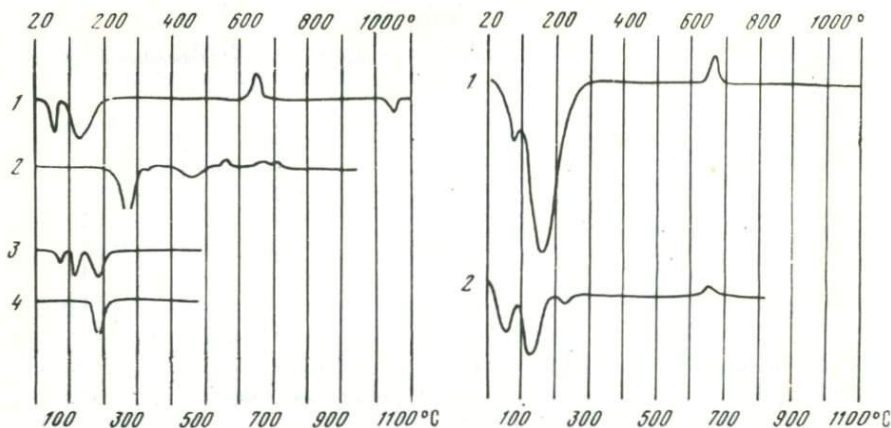
Формулы, рассчитанные по данным химических анализов:

1. Mg_{3,08}(PO₄)₂ · 22,39H₂O. 2. Mg_{2,02}H₂(PO₄)₂ · 14,04H₂O.
3. Mg_{2,01}H₂(PO₄)₂ · 5,99H₂O. 4. Mg_{3,03}(PO₄)₂ · 8,17H₂O.

таллов, которые имели показатели преломления, близкие бобьериту. Осадок на дне сосуда состоял из пластинок 22-водного ортофосфата магния, подвергшихся частичному разложению. Под микроскопом внутри пластинок наблюдались отдельные иголки или игольчатые сростания, которые со временем полностью заместили Mg₃(PO₄)₂ · 22H₂O. Осадок по химическому составу и показателям преломления (табл. 1) соответствовал бобьериту. Термические свойства полученных фосфатов исследовались с помощью дериватографа. Нагревание образцов в количестве 100–300 мг проводилось со скоростью 10°/мин или 3°/мин. Эталонем служил прокаленный Al₂O₃. Рентгенограммы образцов, закаленных от заданных температур, получены на рентгеновских установках УРС-50 и УРС-70К с использованием Си-излучения. Показатели преломления измерялись в иммерсионных жидкостях.

Mg₃(PO₄)₂ · 22H₂O. В природе не встречается минерал, соответствующий составу такого соединения. Однако оно интересно как исходное вещество для получения бобьерита, фосфорресслерита и ньубериита. На фиг. 1 представлены кривые ДТА этого соединения, опубликованные в литературе.

Сиддик (Siddique, 1973) привел кривую ДТА синтетического Mg₃(PO₄)₂ · 22H₂O, записанную со скоростью нагревания 10°/мин (фиг. 1, I), термические эффекты которой он объясняет образованием следующих фаз. С потерей 11 молекул H₂O в области эндотермического эффекта при 65°С образуется кристаллическое соединение Mg₃(PO₄)₂ · 11H₂O. Дальнейшая потеря воды в интервале температур второго эндотермического эффекта с максимумом 135°С соответствует образованию последовательно кристаллического соединения Mg₃(PO₄)₂ · 8H₂O и аморфных фаз с пятью, тремя, двумя и одной молекулами H₂O. В области экзотермического эффекта при 650°С кристаллизуется безводный ортофосфат магния в α-форме, который при 1050°С (эндотермический эффект на кривой ДТА) переходит в β-Mg₃(PO₄)₂.



Фиг. 1. Термограммы ортофосфатов магния по литературным данным
 1 — $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$, Сиддик (Siddique, 1973); 2 — $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, Мэнли (Manly, 1950); 3 — $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ и 4 — $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, по И.С. Рассонской и О.Н. Новиковой (1965)

Фиг. 2. Кривые ДТА $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$, записанные со скоростью: 1 — $10^0/мин$ и 2 — $3^0/мин$

Каназава и др. (Kanazawa *et al.*, 1974) отметили, что синтезированное ими соединение $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ дегидратируется при $50-60^{\circ}C$ и переходит в аморфное состояние. Авторами приведены кривая ДТА, записанная со скоростью нагревания $1^0/мин$ при давлении $1-2$ мм рт.ст. (нагрев до $120^{\circ}C$), и кривые микро-ДТА и ТГ, полученные нагреванием до $150^{\circ}C$ с той же скоростью. В обоих случаях зафиксирован эндотермический эффект с максимумом при $50-60^{\circ}C$. С помощью кривых ЯМР они установили существование двух типов связи молекулы воды в структуре этого фосфата. Кажется более правдоподобным образование аморфной фазы после первого этапа дегидратации при $50-65^{\circ}C$, чем кристаллической, на что указывает Сиддик (Siddique, 1973).

Кривая ДТА синтезированного нами $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$, записанная со скоростью нагревания около $10^0/мин$ (фиг. 2, 1), отличается от кривой, опубликованной Сиддиком, лишь тем, что на ней отсутствует эндотермический эффект полиморфного превращения при $1050^{\circ}C$. Последний не обнаружен на кривых ДТА ни при использовании большего количества вещества (700 мг), ни при увеличении чувствительности записи термограмм. Отсутствие в упомянутой выше работе подробного описания условий эксперимента не позволяет установить, в каких случаях появляется этот эффект и чем он вызван.

В опытах с большими навесками вещества на кривых ДТГ появляется дополнительный минимум около $230^{\circ}C$, а при записи термограмм со скоростью нагревания $3^0/мин$ (фиг. 2, 2) в этой области температур фиксируется третий эндотермический эффект. Расчет потери веса по температурным интервалам, соответствующим эндотермическим эффектам, про-

веденный с использованием термогравиметрической кривой (ТГ), показал, что в области первого и третьего эффектов удаляется примерно по две молекулы H_2O , а в области основного эндотермического эффекта — около 18 молекул H_2O .

Однако маловероятно, чтобы при частичной дегидратации $Mg_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ нагреванием со скоростью $10^0/\text{мин}$ получались бы определенные стабильные фосфаты с меньшим содержанием воды.

Образцы, нагретые до 100, 150, 200°C, оказались сильно гигроскопичными, что затруднило их исследование оптическим и другими методами. После длительного пребывания в атмосфере с относительной влажностью 98% они обнаружили значительную потерю веса (около 50%), которая продолжает расти с увеличением продолжительности выдерживания образцов.

Образцы $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$, нагретые до 400 и 600°C (т.е. полностью дегидратированные), были рентгеноаморфными и с низким показателем преломления (табл. 2). Кристаллизация этой фазы в основном проходит в области температур экзотермического эффекта и сопровождается образованием $Mg_3(PO_4)_2$ (табл. 3). Однако, судя по более низким, чем у $Mg_3(PO_4)_2$, показателям преломления (табл. 2) и сохраняющейся гигроскопичности, можно сказать, что рентгеноаморфная фаза присутствует и в образцах, нагретых выше температуры экзотермического эффекта. После нагревания исследуемого фосфата до 1260°C получено негигроскопичное вещество с показателями преломления, близкими $Mg_3(PO_4)_2$. По данным Дюфрена и Роя (Du Frense, Roy, 1961), для $Mg_3(PO_4)_2$ — минерала фаррингтонита $n_g = 1,559 \pm 0,002$; $n_m = 1,544 \pm 0,002$; $n_p = 1,540 \pm 0,002$.

Таблица 2

Потеря веса и показатели преломления различных образцов, нагретых до заданных температур со скоростью $10^0/\text{мин}$

$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$			$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$		
Температура, °C	Потеря веса, вес. %	Показатель преломления	Температура, °C	Потеря веса, вес. %	Показатель преломления
460	57,8	1,470 >n> >1,459	400	31,3	1,444 >n>1,415; слабо анизотропен
600	59,9	1,514 >n> >1,500	600	34,8	1,546 >n>1,536; анизотропен 1,491 >n>1,441; изотропен
800	60,6	1,516 >n> >1,501	750	35,4	$n_g \approx 1,546$ $n_p \approx 1,531$ 1,131 >n>1,516; изотропен
1000	60,6	1,531 >n> >1,516	1000	35,4	1,546 >n>1,536
1260	60,6	1,546 >n> >1,531			
1350 плавл.		$n_g \approx 1,555$ $n_p \approx 1,538$			

Таблица 3

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ и $Mg_3(PO_4)_3 \cdot 8H_2O$ исходных и нагретых до заданных температур

$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$				$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$				$Mg_3(PO_4)_2$	
Исходный		800°		Исходный		1000°С		ASTM	
<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
1	9,26	2	5,71	5	13,20	1	6,47	20	5,61
8	8,42	2	5,26	5	9,58	3	5,80	40	4,35
8	7,94	8	4,44	1	8,89	3	4,94	80	4,12
1	6,63	5	4,19	5	7,94	5	4,45	100	3,85
9	6,12	10	3,90	10	6,91	5	4,19	40	3,66
1	5,93	2	3,71	2	4,90	9	3,92	100	3,45
3	5,57	10	3,49	1	4,52	3	3,74	40	3,20
1	5,21	2	3,26	2	4,17	10	3,50	40	3,00
9	5,03	3	3,04	1	4,01	3	3,05	40	2,79
3	4,69	3	2,83	2	3,88	1	2,95	40	2,54
3	4,51	1	2,73	2	3,51	4	2,84	40	2,50
5	4,21	7	2,56	1	3,35	1	2,70	80	2,42
5	4,14	5	2,53	1	3,16	5	2,53	60	2,13
1	3,94	7	2,44	7	3,02	5	2,45	40	2,07
1	3,89	2	2,36	7	2,96	3	2,38	40	2,045
1	3,69	2	2,27	1	2,81	3	2,27	40	1,831
3	3,53	7	2,15	4	2,69	5	2,15	40	1,725
3	3,45	6	2,13	2	2,55	5	2,08	40	1,692
3	3,27	5	2,07	7	2,42	1	1,900	40	1,563
7	3,18	1	1,883	3	2,11	2	1,859		
1	3,00	3	1,851	1	2,07	3	1,805		
10дв	2,94	3	1,792	1	2,00	2	1,748		
		3	1,741	3	1,941	3	1,718		
5	2,74	5	1,707	2	1,888	2	1,657		
5	2,66	2	1,655	1	1,807	1	1,622		
3	2,56	2	1,624	1	1,783	3	1,582		
3	2,46	2	1,578	1	1,759	3	1,556		
3	2,34	5	1,552	1	1,748	1	1,629		
1	2,29	5	1,522	1	1,573	1ш	1,442		
1	2,22	3	1,446	3	1,519	1ш	1,413		
1	2,14	1	1,374	4	1,480	1ш	1,380		
5	2,03	3	1,359	1	1,443	2	1,362		
1	1,985	3	1,337	3	1,326	3	1,334		
5	1,925	3	1,286	1	1,216	1	1,288		
1	1,902	4	1,259	1	1,215	3	1,258		
3	1,827	2	1,249	1	1,169	1	1,233		
7	1,741	3	1,224	1	1,106				
5	1,672	1	1,209						
1	1,447	1	1,163						
1	1,436	1	1,160						
3	1,384	3	1,138						
1	1,360	1	1,108						
1	1,217	1	1,079						

Б о б ь е р и т. Термические свойства этого соединения были исследованы Мэнли (Manly, 1950). Он пользовался образцами, взятыми из бивней мамонтов, найденных в золотоносных россыпях близ Эджертона, Миннесота. Этот же бобьерит в свое время был описан Грюнером и Штауфером (Gruner, Stauffer, 1943), которые определили показатели преломления ($n_g = 1,543, n_m = 1,520; n_p = 1,510$).

Двойной эндотермический эффект на кривой нагревания бобьерита (фиг. 1, 2) Мэнли (Manly, 1950) связывает с удалением сначала пяти, а затем трех молекул воды. Кривая дегидратации бобьерита с перегибом (около 350°C) получена нагреванием и взвешиванием образца через 50°C . Автор разделяет вторую ступень дегидратации на два этапа: сначала удаляются две молекулы воды, а затем (выше 350°C) — одна молекула.

На основании рентгенографического исследования прокаленных проб Мэнли (Manly, 1950) связывает экзотермический эффект при 565°C на кривой ДТА с кристаллизацией $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ из рентгеноаморфных продуктов дегидратации. Две экзотермические реакции при 675 и 710°C автором не объяснены.

На дериватограмме синтезированного нами бобьерита (фиг. 3), записанной со скоростью нагревания $10^\circ/\text{мин}$, потеря веса составляет $35,4\%$, что хорошо согласуется с теоретическим количеством воды в бобьерите. На кривой ДТА имеется эндотермический эффект в области $100\text{--}400^\circ\text{C}$ (пик 240°C) и небольшой экзотермический пик при 570°C . Далее, в области $600\text{--}700^\circ\text{C}$, следует слабый растянутый экзотермический эффект. Кроме основной потери веса, соответствующей эндотермическому эффекту на кривой ДТА, фиксируется еще потеря веса в интервале $450\text{--}700^\circ\text{C}$, связанная с удалением около одной молекулы воды минерала. Это выражается четким минимумом на кривой ДТГ и ступенькой на термовесовой кривой (ТГ).

На кривой ДТА, записанной со скоростью $3^\circ/\text{мин}$, был получен несимметричный эндотермический эффект с едва заметным перегибом около 215°C . Потеря веса до этой температуры составила примерно 7 молекул H_2O , считая на бобьерит.

Результаты этих экспериментов соответствуют кривой обезвоживания бобьерита, приведенной Мэнли (Manly, 1950), и свидетельствуют о двухступенчатой дегидратации этого минерала. Причем температурные области выделения воды зависят от скорости нагревания образцов. Эндотермический эффект, соответствующий второму этапу дегидратации при нагревании со скоростью $10^\circ/\text{мин}$, скорее всего перекрывается экзотермическим эффектом, а при нагревании со скоростью $3^\circ/\text{мин}$ сливается с основным эндотермическим эффектом.

Образцы, нагретые до 400°C , оказались рентгеноаморфными и имели показатели преломления (табл. 2) значительно более низкие, чем у исходного вещества. Рентгенограммы бобьерита (табл. 3), нагретого до $600, 700$ и 1000°C , были идентичными и содержали рефлексы $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$.

Таким образом, дегидратация бобьерита сопровождается образованием рентгеноаморфной фазы, которая выше 500°C начинает кристаллизоваться в виде $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Так как последние порции воды удаляются из этого минерала в области температур $450\text{--}650^\circ\text{C}$, можно предположить,

что образование зародышей и рост кристаллов $Mg_3(PO_4)_2$ протекают в широком интервале температур и выражаются серией слабых размытых экзотермических эффектов в области 500–800°C.

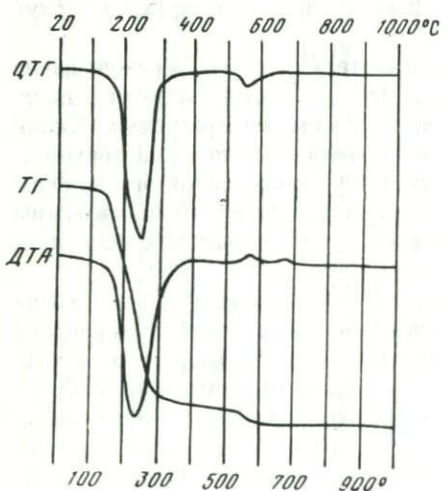
В заключение интересно отметить, что кроме рентгенографического сходства бобьерита с вивианитом, на что в свое время обратили внимание Грюнер и Штауффер (Gruner, Stauffer, 1943), дериватограмма исследуемого фосфата оказалась идентичной (кроме общей потери веса) дериватограмме вивианита, записанной в атмосфере азота.

Фосфорресслерит — мало изученный кислый семиводный ортофосфат магния. Хегеле и Махачки (Hägele, Machatschki, 1939), исследовавшие искусственный кристаллический $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$, отметили неустойчивость этого минерала на воздухе. Через несколько дней выдерживания при 24°C он превращался в ньюберит.

И.С. Рассонская и О.С. Новикова (1965) для изучения дегидратации синтетического $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ использовали пирометр Курнакова и кварцевые сосудики Степанова. Они получили кривую нагревания с тремя эндотермическими эффектами при 80, 120 и 190°C (фиг. 1, 3). Газовольметрическая кривая этого фосфата позволила авторам дать следующее объяснение этим эффектам: 80°C — инконгруэнтное плавление кристаллогидрата с образованием насыщенного раствора и $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ в твердой фазе, 120°C — кипение раствора и кристаллизация $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, 190°C — обезвоживание $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$.

Фосфорресслерит, синтезированный нами вышеописанным методом, имел тройной эндотермический эффект на кривой ДТА (максимумы 80, 120 и 200°C; фиг. 4, и соответствующие им три минимума на кривой ДТГ. Потеря веса на кривой ТГ фиксируется до 550°C. В интервале температур 500–700°C на кривой ДТА наблюдается слабый размытый экзотермический эффект.

На дериватограмме фосфорресслерита, записанной со скоростью нагревания 3°/мин (фиг. 5), кривые ДТГ и ТГ показывают, что первый



Фиг. 3. Дериватограмма бобьерита, записанная со скоростью $\sim 3^\circ/\text{мин}$

Фиг. 4. Кривая ДТА фосфорресслерита, скорость нагревания $\sim 10^\circ/\text{мин}$

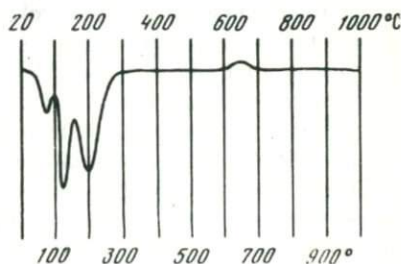


Таблица 4

Потеря веса и показатели преломления фосфорресслерита, нагретого до разных температур со скоростью $10^{\circ}/\text{мин}$

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Потеря веса, вес. %	Показатель преломления
Исходный	55,4	$n_g = 1,486$ $n_p = 1,479$
110	26,3	$1,521 > n > 1,510$
160	31,4	$1,521 > n > 1,510$ (1-я фаза) $1,485 > n > 1,484$ (2-я фаза)
200	45,0	$1,412 > n > 1,410$
210	46,2	Не определяли
300	50,6	$1,416 > n > 1,410$
300	51,0	Не определяли
400	53,2	$1,441 > n > 1,438$ (1-я фаза) $1,441 > n > 1,410$ (2-я фаза)
400	53,5	Не определяли
520	54,2	То же
700	55,0	$1,603 > n > 1,585$
800	55,2	$1,603 > n > 1,588$
1000	55,4	$1,612 > n > 1,610$

эндотермический эффект не связан с потерей веса, второй — отражает потерю четырех, а третий — трех молекул воды. После 320°C (ступенька на кривой ТГ) удаляются последние 0,5 молекулы воды.

Как показали микроскопические (табл. 4) и рентгенографические (табл. 5) исследования нагретого до разных температур фосфорресслерита, в процессе дегидратации уже при 100°C образуется, по-видимому, какое-то количество ньюберита, о чем говорят более высокие по сравнению с исходным фосфорресслеритом показатели преломления. При 150°C уже отчетливо видны две фазы, одна из которых имеет показатели преломления, близкие ньюбериту, другая — более низкие, что, вероятно, связано с разложением ньюберита. При 200°C вещество становится рентгеноаморфным с еще более низким показателем преломления. При 300°C на рентгенограмме появляется несколько четких линий, не соответствующих рефлексам ни ньюберита, ни пирофосфата магния. Скорее всего, они характерны для MgHPO_4 (рентгенографические данные этого соединения в литературе не найдены). Показатель преломления остался таким же, как и у образца, нагретого до 200°C , что свидетельствует о преобладании аморфной фазы. При $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$ показатели преломления увеличиваются, а на рентгенограммах появляются несколько линий, соответствующих рефлексам пирофосфата магния.

Таким образом, рентгенографический и микроскопический методы свидетельствуют об образовании пирофосфата магния при температурах, значительно более низких, чем температура экзотермического эффекта. Однако термическим методом $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ обнаруживается только в образцах, нагретых выше этой температуры. На соответствующих кривых ДТА фиксируется эндотермический эффект при 70°C , который, согласно Рой

Таблица 5

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий фосфорресслерита

300°		400–500°		700°		800°		1020°		Mg ₂ P ₂ O ₇ (ASTM)	
<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
1	3,02	3	3,29	4	4,12	1	4,51	1	6,26	2	4,35
3	2,72	10	2,96	5	3,29	4	4,15	1	5,08	20	4,14
10	2,469	2	2,50	10	2,99	5	3,31	2	4,51	2	3,81
4	1,949	1	2,050	2	2,79	1	3,20	7	4,12	2	3,49
9	1,783	1	1,854	2	2,64	10	3,14	1	3,74	4	3,18
3	1,485	2	1,570	4	2,52	1	2,81	2	3,45	100	3,015
2	1,314			3	2,410	4	2,52	8	3,28	55	2,976
				5	2,112	2	2,410	1	3,14	3	2,620
				3	2,050	1	2,226	10	2,96	14	2,528
				4	1,859	4	2,098	1	2,77	11	2,415
				2	1,741	3	2,057	1	2,62	2	2,303
				3	1,702	1	2,004	6	2,51	2	2,223
				2	1,617	4	1,859	4	2,382	2	2,149
				6	1,566	2	1,737	2	2,292	15	2,105
				4	1,465	4	1,697	1	2,007	6	2,068
				3	1,377	4	1,617	2	2,134	4	2,009
				4	1,324	6	1,539	5	2,091	1	1,910
				2	1,254	4	1,471	3	2,056	4	1,873
				1	1,211	3	1,360	1	1,992	7	1,855
				1	1,156	4	1,322	4	1,865	5	1,712
				1	1,132	2	1,252	4	1,838	6	1,697
				1	1,113	1	1,233	1	1,172	4	1,609
				3	1,047	1	1,213	3	1,732	10	1,574
						1	1,158	4	1,697	1	1,536

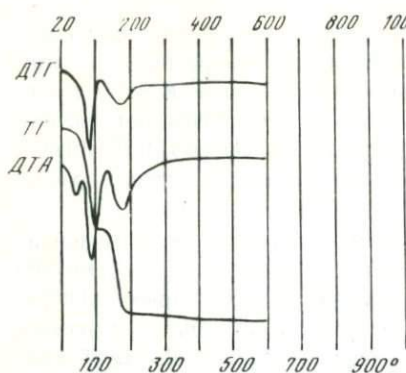
и др. (Roy, Middleswarth, Hummel, 1948), отражает обратимое полиморфное превращение $Mg_2P_2O_7$. Более низкие показатели преломления этих образцов можно объяснить присутствием рентгеноаморфной фазы, количество которой уменьшается с увеличением температуры нагревания. Возможно, это полифосфаты магния, которые Л.Н. Щегров, Е.Д. Дзюба, В.В. Печковский (1973) обнаружили методом бумажной хроматографии в продуктах дегидратации ньюберита.

Приведенные выше данные об образовании ньюберита при частичной дегидратации фосфорресслерита соответствуют результатам, полученным И.С. Рассонской и О.С. Новиковой (1965). Однако разные условия эксперимента вызывают некоторый сдвиг температур дегидратации. Возможно, этим объясняется тот факт, что указанные авторы привели к выводу об одноступенчатой дегидратации образовавшегося ньюберита, в то время как в настоящем эксперименте зафиксирован этап удаления воды из $MgHPO_4$. На дериватограмме, записанной со скоростью нагревания $10^0/мин$, этот этап дегидратации выражается маленьким, но четким минимумом на кривой ДТГ около 360^0C . Соответствующий ему очень слабый эндотермический эффект на кривой ДТА в большинстве случаев перекрывается эффектом, связанным со вторым этапом дегидратации.

Следует отметить, что частичная дегидратация фосфорресслерита с образованием ньюберита наблюдается, как отмечалось выше, также при длительном выдерживании этого минерала на воздухе при комнатной температуре.

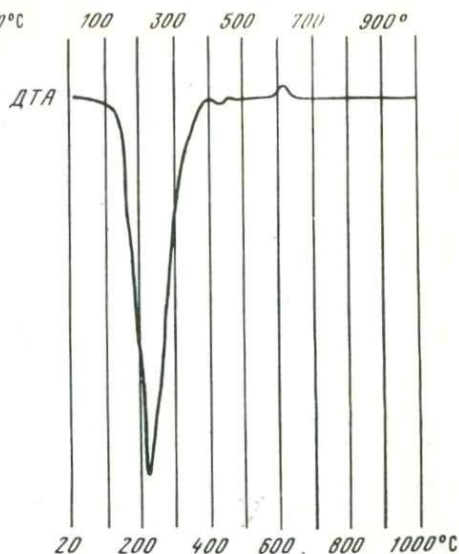
Ньюберит — $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ является наиболее изученным минералом из рассматриваемых фосфатов магния. Кривые ДТА синтезированных образцов этого минерала приведены в статьях Мэнли (Manly, 1950), И.С. Рассонской и О.С. Новиковой (1965) (на фиг. 1, 4), В.В. Печковского, Т.Г. Мальцевой, М.С. Гайсинович (1970). Они характеризуются наличием низкотемпературного эффекта дегидратации, максимум которого проявляется при разных температурах в зависимости от условий эксперимента. Высокотемпературный экзотермический эффект на кривых ДТА проявляется не всегда, что также, вероятно, объясняется разными условиями проведения опытов. В тех работах, где определяется продукт дегидратации, последний связывается с кристаллизацией $Mg_2P_2O_7$.

Синтезированный нами ньюберит отличается от фосфорресслерита большей устойчивостью. Вода в нем связана более прочно и не удаляется при высушивании над $CaCl_2$. На кривой ДТА (фиг. 6), записанной при нагревании со скоростью $10^0/мин$, наблюдается большой эндотермический эффект при 200^0C и маленький, но четкий эндотермический пик при 430^0C . Экзотермический эффект в области $500-700^0C$ выражен слабо. При повторном нагревании образцов, прокаленных до температур выше области экзотермического эффекта, на кривой ДТА фиксируется, как и в случае фосфорресслерита, эндотермический эффект полиморфного превращения при температуре около 70^0C . На кривой ДТА ньюберита (фиг. 6) первому эндотермическому эффекту соответствует потеря веса 33,9, а эффекту при 430^0C — 2,4%. Теоретически в ньюберите из 36,2% общей воды на долю молекулярной воды приходится 31,0%, а 5,2% соответствует количеству воды в $MgHPO_4$. Следовательно, если предположить,



Фиг. 5. Дериватограмма фосфорресслерита, скорость нагревания $\sim 3^{\circ}/\text{мин}$

Фиг. 6. Кривая ДТА ньуберита, записанная со скоростью $\sim 10^{\circ}/\text{мин}$



что эндотермический эффект при 430°C связан с удалением воды из MgHPO_4 , то почти половина воды выделяется при более низкой температуре. Как было отмечено выше, у фосфорресслерита с удалением воды из MgHPO_4 связан эффект с температурой около 320°C . Разные температуры данного эндотермического эффекта, возможно, могут объясняться происхождением ньуберита. В первом случае он образован при дегидратации фосфорресслерита при нагревании, во втором — перекристаллизацией этого минерала при комнатной температуре. После полной дегидратации ньуберита образуется рентгеноаморфная фаза, которая ведет себя при дальнейшем нагревании аналогично подобной фазе, образованной при дегидратации фосфорресслерита.

ВЫВОДЫ

Анализируя результаты проведенного эксперимента, можно заключить, что термические превращения в исследованных фосфатах магния протекают по общей схеме. В процессе дегидратации образуется рентгеноаморфная гигроскопичная фаза, которая при дальнейшем нагревании кристаллизуется с образованием безводных орто- или пиррофосфатов магния. Кривые ДТА исследованных ортофосфатов магния, записанные со скоростью нагревания $\sim 10^{\circ}/\text{мин}$, имеют низкотемпературный эндотермический эффект дегидратации, форма которого может служить критерием для распознавания этих веществ. Исключением являются кривые ДТА ньуберита и боберита, которые имеют эндотермические эффекты, одинаковые по форме; максимумы их эффектов фиксируются примерно при одних и тех же температурах. Для идентификации этих минералов термографическим методом можно использовать кривые ДТГ дериватограмм, на которых наблюдаются дополнительные минимумы — у ньуберита

ита в области температур 400, а у бобьерита — 500–600°C. Кроме того, для определения этих минералов могут быть применены кривые ДТА прокаленных образцов, на которых для ньуберита при температуре 70°C фиксируется эндотермический эффект обратимого полиморфного превращения пирофосфата магния. На кривой ДТА прокаленного бобьерита термические эффекты отсутствуют.

ЛИТЕРАТУРА

- Печковский В.В., Мальцева Т.Г., Гайсинович М.С.* Исследование термохимических превращений кислых ортофосфатов магния. — Научные труды Перм. политех. ин-та, 1970, № 71.
- Рассопская И.С., Новикова О.С.* Дегидратация кристаллогидратов двузамещенного фосфата магния. — Журн. неорг. хим., 1965, т. X, вып. 6.
- Щегров Л.Н., Дзюба Е.Д., Печковский В.В.* Процесс образования $Mg_2P_2O_7$. — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1973, т. IX, № 10.
- Alcock T.C., Clark L.M., Thurston E.F.* The slaking of boilers, pt V. Identification of some of the combinations of silica and magnesia in boiler scales. — J. Soc. Chem. Ind., 1944, v. 63, N 1.
- Du Frense E.R., Roy S.K.* A new phosphate mineral from the Springwater pallasite. — Geochim. et cosmochim. acta, 1961, v. 24, N 3–4.
- Gruner J.W., Stauffer C.R.* A unique occurrence of bobierrite, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$. — Amer. Mineralogist, 1943, v. 28, N 5–6.
- Hägele G., Machatschki F.* Rentgenographische Untersuchungen an $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ (phosphorrolerit). — Zbl. Mineral., 1939, Abt. A. N 11.
- Kanazawa Takafumi, Umegki Takao, Iwase Makato.* Синтез 22-х водного гидрата ортофосфата магния и термические свойства соединения. Сэкко то сэккай, Gyps and Zime, 1974, № 131.
- Manly Robert L.* The differential thermal analysis of certain phosphates. — Amer. Mineralogist, 1950, v. 35.
- Roy R., Middleswarth E.T., Hummel E.A.* Mineralogy and thermal behavior of phosphates. 1. Magnesium pyrophosphate. — Amer. Mineralogist, 1948, v. 33.
- Siddique Ahmed.* Magnesium phosphate. Pt 1. Study of X-ray powder diffraction, infrared absorption and thermal decomposition of $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$. — Pakistan J. Sci., 1973, v. 25, N 1–3.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
<i>Б.М. Кобцев.</i> Топотаксия	5
<i>Б.М. Кобцев, Е.А. Победимская, А.Г. Котлова, Н.И. Щепочкина.</i> Топотаксические превращения аугелита	25
<i>А.Г. Котлова, Н.И. Щепочкина.</i> Термическое исследование вивианита	45
<i>Г.О. Пилюян, И.Б. Кудинов.</i> К вопросу о температуре начала термического эффекта	73
<i>Г.О. Пилюян, Г.Н. Безруков.</i> Термический анализ синтетических алмазов и оценка их термостойкости	79
<i>З.П. Ершова.</i> Термическое исследование щелочных амфиболов изоморфного ряда рибекит–магнезиорибекит–глаукофан	85
<i>З.П. Ершова, Ю.Д. Перфильев, А.М. Бабешкин.</i> Изучение процесса окисления Fe^{2+} в рибеките методом гамма-резонансной (мессбауэровской) спектроскопии	105
<i>З.П. Ершова, Ю.Д. Перфильев, А.П. Никитина, А.М. Бабешкин.</i> Исследование шамозитов методом гамма-резонансной (мессбауэровской) спектроскопии	110
<i>Ю.Д. Перфильев, Н.В. Гореликова, А.М. Бабешкин.</i> Мессбауэровское исследование окисления турмалина при высоких температурах	121
<i>А.Г. Котлова, Н.И. Щепочкина.</i> Синтез и предварительное термическое исследование некоторых водных ортофосфатов магния	128

УДК 549; 548.3; 548.6; 541.17.

Топотаксия. К о б ц е в Б.М. — В кн.: Термический анализ минералов. М., "Наука", 1978.

Литературный обзор по топотаксическим реакциям или топотаксии. Приводится понятие топотаксии, данное различными авторами. Различаются два определения топотаксии: геометрическая (статическая) и динамическая. Дается определение механизма топотаксической реакции, используя геометрический подход. Разобраны механизмы топотаксических реакций в минералах. Приводится терминология, употребляемая различными авторами при изучении топотаксических реакций.

Табл. 3. Илл. 10. Библ. 26 назв.

УДК 549.753.51.

Топотаксические превращения аугелита. К о б ц е в Б.М., Победимская Е.А., К о т л о в а А.Г., Щ е п о ч к и н а Н.И. — В кн.: Термический анализ минералов. М., "Наука", 1978.

Методами термического и рентгеноструктурного анализа исследованы высокотемпературные превращения минерала аугелита и проведена идентификация конечных продуктов нагревания. Кристаллохимический анализ рентгеновских данных позволил установить топотаксический характер высокотемпературных превращений аугелита; на основании механизма превращений проведена интерпретация кривой ДТА.

Табл. 7. Илл. 18. Библ. 11 назв.

УДК 549.755.231

Термическое исследование вивианита. К о т л о в а А.Г., Щ е п о ч к и н а Н.И. — В кн.: Термический анализ минералов. М., "Наука", 1978.

Проведено исследование термического разложения вивианита, β -керченита, босфорита при нагревании этих минералов на воздухе и в атмосфере азота. На основании данных термического, рентгенографического, оптического и химического анализов высказаны предположения относительно фаз, образующихся при дегидратации и окислении исследуемых веществ.

Табл. 14. Илл. 6. Библ. 17 назв.

УДК 541.115

К вопросу о температуре начала термического эффекта. П и л о я н Г.О., К у д и н о в И.Б. — В кн.: Термический анализ минералов. М., "Наука", 1978.

Теоретически рассмотрен вопрос о температуре начала термического эффекта T_0 . Получена формула, определяющая T_0 для эндотермической химической реакции. Показано, что рассчитанная по формуле T_0 соответствует начальному этапу реакции, если степень превращения не превышает 0,1%.

Табл. 1. Илл. 1. Библ. 13 назв.

УДК 541.115+549.211

Термический анализ синтетических алмазов и оценка их термостойкости. П и л о я н Г.О., Б е з р у к о в Г.Н. — В кн.: Термический анализ минералов. М., "Наука", 1978.

Методом термического анализа изучена термостойкость синтетических алмазов, легированных различным содержанием бора. Мерой термостойкости выбрана температура начала термического эффекта T_0 . Установлено, что термостойкость алмаза повышается при легировании В до 0,1% на 100°C. Дальнейшее увеличение содержания В в алмазе не оказывает влияния на термостойкость.

Табл. 2. Илл. 1. Библ. 15 назв.

Термическое исследование щелочных амфиболов изоморфного ряда рибекит–магнезиорибекит–глаукофан. Ершова З.П. – В кн.: Термический анализ минералов. М., "Наука", 1978.

Проведено термическое исследование амфиболов изоморфного ряда рибекит–магнезиорибекит–глаукофан. Методами химического анализа, ИК, рентгеновской и ЯГР спектроскопии проведено изучение процессов дегидратации и окисления Fe^{2+} . Установлено большое влияние фтора на термические свойства рибекитов, которое обусловлено структурными особенностями F-рибекитов. Получены термогравиметрические данные для рибекита и крокидолита, которые подтверждают механизм окисления Fe^{2+} , предложенный Эддисоном.

Табл. 4. Илл. 4. Библ. 31 назв.

Изучение процесса окисления Fe^{2+} в рибеките методом гамма-резонансной (мессбауэровской) спектроскопии. Ершова З.П., Перфильев Ю.Д., Бабешкин А.М. – В кн.: Термический анализ минералов. М., "Наука", 1978.

Проведено изучение процессов окисления Fe^{2+} в рибеките методом ЯГР. Установлено, что Fe^{2+} в позиции M (3) в процессе окисления амфиболов не принимает участия вплоть до разрушения структуры минерала. Окисление Fe^{2+} наблюдается в рибеките примерно с 400°C и происходит за счет Fe^{2+} в позиции M (1).

Табл. 2. Илл. 5. Библ. 5 назв.

Исследование шамозитов методом гамма-резонансной (мессбауэровской) спектроскопии. Ершова З.П., Перфильев Ю.Д., Никитина А.П., Бабешкин А.М. – В кн.: Термический анализ минералов. М., "Наука", 1978.

Методом ЯГР проведено исследование шамозитов (7A) в интервале 20–600°C. Приведен алгоритм программы расчета спектров. Установлено, что спектр ЯГР исходного шамозита состоит из трех квадрупольных дублетов, два из которых отвечают ионам Fe^{2+} , а третий – Fe^{3+} . Параметры спектров, отвечающие Fe^{2+} , близки, и их разделение возможно только с помощью ЭВМ. Установлено, что ионы Fe^{2+} занимают в структуре шамозита две неэквивалентные позиции.

Табл. 3. Илл. 3. Библ. 24 назв.

Мессбауэровское исследование окисления турмалина при высоких температурах. Перфильев Ю.Д., Гореликова Н.В., Бабешкин А.М. – В кн.: Термический анализ минералов. М., "Наука", 1978.

Методом ядерной гамма-резонансной (мессбауэровской) спектроскопии изучено распределение железа по структурным позициям в железистом турмалине–шерлите. Для повышения разрешающей способности метода использовалась методика постепенного окисления турмалина. За счет преимущественного окисления Fe^{2+} в определенной структурной позиции удалось улучшить разрешение линий спектра ЯГР. Метод окисления турмалина позволил экспериментально установить, что ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} в турмалине занимают две (b и c) структурные позиции.

Табл. 2. Илл. 7. Библ. 17 назв.

Синтез и предварительное термическое исследование некоторых водных ортофосфатов магния. Котлова А.Г., Щепочкина Н.И. — В кн.: Термический анализ минералов. М., "Наука", 1978.

Синтезированы соединения $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ и минералы бобьерит, ньуберит и фосфорресслерит. Полученные ортофосфаты магния исследованы методами химического, рентгенографического, оптического, термического анализов и ИКС. Установлено, что термические превращения в исследованных фосфатах магния протекают с образованием в процессе дегидратации рентгеноаморфной гигроскопической фазы, которая при дальнейшем нагревании кристаллизуется с образованием безводных орто- или пирофосфатов магния.

Табл. 5. Илл. 6. Библ. 10 назв.

**ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
МИНЕРАЛОВ**

*Утверждено к печати
Институтом геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии*

Редактор издательства *Т.Б. Гришина*
Художественный редактор *И.К. Капралова*
Технический редактор *Н.А. Посканная*

ИБ № 7116

Подписано к печати 10.1.78. Т — 00207
Усл.печ.л. 9,0. Уч.-изд.л. 10,4
Формат 60 x 90 1/16. Бумага офсетная № 1
Тираж 1100 экз. Тип. зак. 885.
Цена 1р.60к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука",
117485, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 94^а
1-я типография издательства "Наука",
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

1 р. 60 к.

2576



ИЗДАТЕЛЬСТВО ·НАУКА·