

А. С. ПОВАРЕННЫХ

О ДЕГИДРАТАЦИИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ
МИНЕРАЛОВ

Известно, что в процессе нагревания далеко не все минералы испытывают плавление. Многие из них, не достигая последнего, разрушаются при значительно более низкой температуре. К числу подобных разрушений относятся весьма характерные явления — так называемые дегидратация и термическая диссоциация минералов, имеющие существенное диагностическое и отчасти практическое значение.

Разработанный в 1904 г. выдающимся русским ученым Н. С. Курнаковым прибор для автоматической регистрации процессов нагревания и охлаждения, обеспечил широкие возможности изучения дегидратации и термической диссоциации минералов. Однако всесторонний анализ природы этих физико-химических свойств не был сделан, отмечались лишь отдельные ее стороны (Соболев, 1949). Целью настоящей работы является выяснение главных причин, обуславливающих различие вышеупомянутых свойств минералов. Но поскольку для установления основных зависимостей необходимо сопоставление свойств соединений аналогичного состава, пришлось вместе с минералами воспользоваться данными некоторых искусственных веществ, дополняющих соответствующие ряды.

К минералам, испытывающим при нагревании дегидратацию, относятся: 1) кристаллогидраты катионного типа; 2) кристаллогидраты анионного типа (цеолиты); 3) минералы, содержащие в составе гидроксил или (значительно реже) водород¹. К последним принадлежат гидроокислы и обширная группа разнообразных кислородных соединений, заключающих ОН-ионы².

Дегидратация кристаллогидратов катионного типа близка по своему характеру к дегидратации ОН-содержащих минералов и сопровождается одновременным разрушением (и перестройкой) их структуры, что происходит, как правило, при вполне определенной температуре (точнее, в относительно узком ее интервале) и отмечается на кривой нагревания более или менее резким эндотермическим пиком, а на кривой обезвоживания участком прямой, перпендикулярным оси температур. Разница между ними обычно заключается в том, что в кристаллогидратах, особенно многоводных, молекулы H_2O связаны с катионами много слабее, чем

¹ Мы не включаем сюда коллоидно-дисперсных минеральных агрегатов, для которых характерна еще адсорбционная (гигроскопическая) вода.

² По химической терминологии это так называемые основные соли, например, $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]$, $BeAl(OH)[SiO_4]$, $Zn_2OH[AsO_4]$, $Cu_2(OH)_2[CO_3]$ и т. п.

ОН-ионы и обезвоживание у них наступает при значительно более высоких температурах. В зависимости от состава минерала, кристаллохимических особенностей атомов и состава конечного безводного продукта дегидратация может происходить в один или несколько этапов, причем, естественно, каждый раз с соответствующей структурной перестройкой и выделением определенного количества воды.

Дегидратация кристаллогидратов анионного типа, куда относится обширная группа цеолитов, обладающих прочным алюмокремнекислородным каркасом, резко отличается от вышеописанной: выделение воды у них происходит постепенно, без разрушения структуры, что резко сказывается на кривых нагревания и обезвоживания (рис. 1). Однако между кристаллогидратами обоих типов существуют постепенные переходы.

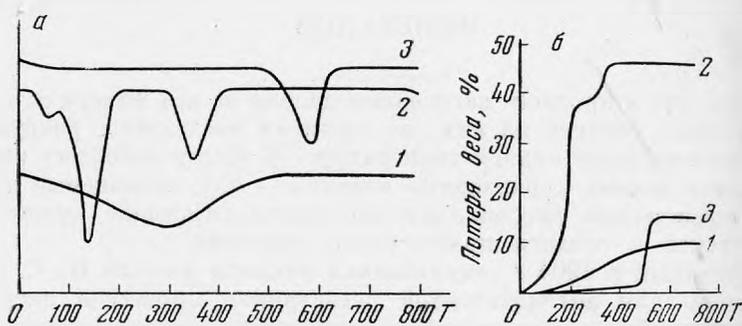


Рис. 1. Кривые нагревания (а) и обезвоживания (б) минералов, содержащих воду и гидроксил

1 — анальцим (Nutting, 1943); 2 — биберит (Цветков, Вальцшихина, 1955); 3 — диаспор (Nutting, 1943)

Для анализа причин различной температуры дегидратации мы остановимся на рассмотрении гидроокислов и других минералов, содержащих гидроксил.

Одним из важнейших факторов, резко влияющих на температуру дегидратации минералов, является величина электроотрицательности катиона, непосредственно связанного с гидроксидом (Поваренных, 1955).

Чем выше электроотрицательность катиона, тем сильнее последняя оттягивает на себя внешнее электронное облако кислорода (повышает ковалентность связи М—О), в результате чего связь в соединениях гидроксильной переходит в водородную, более слабую. Благодаря этому ослабляется общая прочность структуры минерала и термическое разрушение ее достигается при менее высокой температуре.

В табл. 1 эта обратная зависимость между электроотрицательностью катионов и температурой дегидратации отчетливо выявлена на примере различных гидроокислов. Несмотря на доминирующее значение электроотрицательности катиона, определенное влияние на температуру дегидратации соединения оказывают и другие факторы, в частности, радиус катиона и его валентность.

В самом деле, в ряду $\text{Ba}(\text{OH})_2 - \text{Be}(\text{OH})_2$ мы видим почти строго линейное изменение температуры гидратации (рис. 2), в то время как в этом ряду изменение электроотрицательности катионов этого ряда намечается перелом (между Са и Mg). Этот перелом в сторону большего увеличения электроотрицательности Mg и Be компенсируется соответственным более резким

Таблица 1

Зависимость между электроотрицательностью катиона и температурой дегидратации *

Соединение	Ba(OH) ₂	Sr(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Be(OH) ₂	Al(OH) ₃	B(OH) ₃ **
Температура дегидратации . . .	998	775	545	320	130	200	171 (?)
E катиона . . .	115	125	137	174	210	220	290
Радиус катиона (прибл.) . . .	1,40	1,25	1,10	0,85	0,55	0,7	0,5

Соединение	Mn(OH) ₂	Fe(OH) ₂	Co(OH) ₂	Zn(OH) ₂	Cd(OH) ₂	Pb(OH) ₂
Температура дегидратации . . .	400	200	168	125 (?)	180	110
E катиона . . .	170	185	200	208	195	175
Радиус катиона (прибл.) . . .	0,96	0,90	0,93	0,90	1,10	1,30

* Составлена по данным Берг, Шерер, Слайсер (1949) и по Справочнику химика (1951).

** Правильная формула будет H₃BO₃, так как здесь уже имеет место не гидроксильная, а водородная связь.

уменьшением радиусов ионов последних, что увеличивает прочность связи М—ОН.

Влияние валентности, с возрастанием которой прочность связи увеличивается, проявляется на гидратах Al и B, температуры обезвоживания которых (у второго точно неизвестна) заметно выше, чем это соответствует величинам их электроотрицательностей.

Наконец, следует отметить еще влияние строения внешнего электронного слоя, причем, как это видно из той же табл. 1, понижение температуры дегидратации характерно только для гидроокиси двухвалентного свинца, ионы которого имеют пару несвязанных s-электронов¹, тогда как гидроокислы переходных элементов отклонения от нормы не показывают.

Другим очень важным фактором, столь же сильно влияющим на обезвоживание минералов, является, как подчеркивает В. С. Соболев (1949),

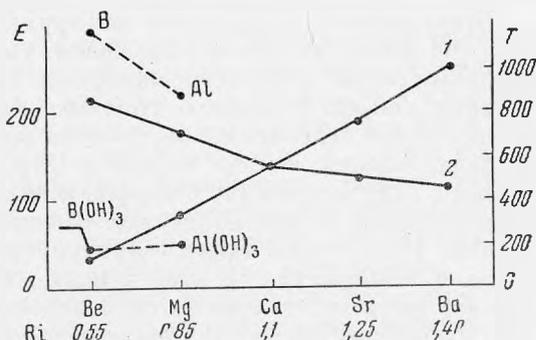


Рис. 2. Зависимость температуры дегидратации гидроксидов R(OH)₂ от величины электроотрицательности катионов.

1 — гидроокислы; 2 — электроотрицательность

¹ Температуры дегидратации Tl(OH)=139° и Bi(OH)₃=100° (Справочн. химика, 1951).

концентрация в них ОН-ионов (или, иначе, содержание воды). С уменьшением концентрации последних температура дегидратации повышается. Как видно из сопоставления кривых нагревания аналогичных минералов Mg и Al (рис. 3), между содержанием в них воды и эндотермическими максимумами существует соответственно почти линейная обратная пропорциональность. В то же время относительная разница в температурах обезвоживания сходных минералов Mg и Al полностью сохраняется¹.

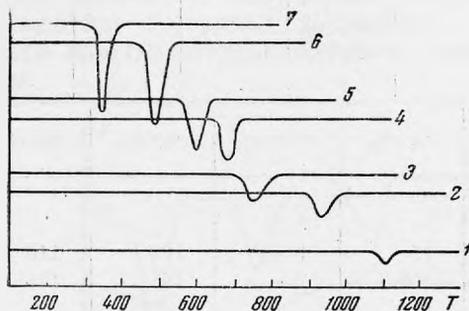


Рис. 3. Зависимость эндотермических остатков от содержания ОН-ионов (выраженных в % H_2O) в составе попарно-аналогичных магниевых и алюминиевых минералов. По данным Л. Г. Берга, А. В. Николаева и Е. Я. Роде (1949); К. М. Феодотьева (1949); А. Л. Kauffman (1950) и Р. Ф. Керр а. J. L. Kulp (1948).

1 — тремолит (2,8% H_2O); 2 — тальк (4,8% H_2O); 3 — пирофиллит (5% H_2O); 4 — серпентин (12,9% H_2O); 5 — каолин (14% H_2O); 6 — брусит (31% H_2O); 7 — гидрагиллит (34,6% H_2O)

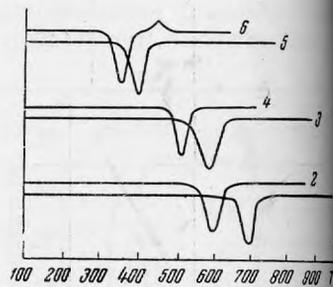


Рис. 4. Кривые нагревания некоторых минеральных видов аналогичного состава. По данным Е. П. Левандо (1940); К. М. Феодотьева (1949); Р. Ф. Керр а. J. L. Kulp (1948) и J. L. Kulp а. А. F. Trites (1951).

1 — диакрит; 2 — каолин; 3 — диакрит; 4 — бемит; 5 — гетит; 6 — ле-пидокрокит

Затруднение дегидратации минералов с уменьшением содержания ОН-ионов является следствием уменьшения роли слабых гидроксильных связей в структуре минералов и увеличением роли других, более сильных связей. Очевидно, что температура распада брусита $Mg(OH)_2$ где все связи гидроксильные, должна быть много ниже, чем температура распада, скажем, талька $Mg_3(OH)_2 [Si_4O_{10}]$, в котором Mg только частично связан с гидроксилем (из 6 окружающих его анионов 4O и 2OH), а частично с кислородом, да еще находится между прочными кремнекислородными слоями. Разрушение таких структур происходит при значительно более высокой температуре. В этом аспекте, нам думается, делается понятие и более высокая, по сравнению с пирофиллитом, температура дегидратации мусковита (840—870°), в котором роль катионов калия не прямая (Соболев, 1949), а косвенная и заключается в скреплении кремнекислородных слоев друг с другом более прочными связями, чем остаточные связи в пирофиллите. Тонкое измельчение мусковитов, способствующее вытеснению калия из его позиций, приводит, естественно, к понижению температуры дегидратации (до 580—610°), которая оказывается даже более низкой из-за дисперсности, чем у пирофиллита (Шмаков, 1942).

¹ Данные о дегидратации пирофиллита не надежны (Горбунов, Цуриупа, Шурман, 1952) и, по-видимому, занижены. Вероятно t диссоциации его близка к 800°

Для минералов, содержащих переменное количество ОН-ионов, благодаря изоморфизму ОН—F (слюды, амфиболы, ряд фосфатов и др.) температура дегидратации не является постоянной¹.

К третьему фактору, который имеет, по-видимому, более частное значение, следует отнести особенности в строении минерала, что удается проследить на некоторых полиморфных минеральных видах. Так, например, установлено довольно существенное различие (рис. 4) в температурах дегидратации каолина и диккита (Kerr a. Kulp, 1948), гётита и лепидокрокита (Цветков и Вальяшихина, 1955), что является чрезвычайно важным диагностическим признаком этих минералов, особенно для установления их присутствия в коллоидно-дисперсных агрегатах. С меньшей определенностью пока можно говорить о различии температур дегидратации бёмита и диаспора, однако данные Е. П. Левандо (1940) по бёмиту как будто не оставляют сомнения в том, что этот аналог лепидокрокита также имеет более низкую температуру обезвоживания, чем диаспор, хотя исследования К. М. Феодотьева (1949) такой разницы не подтверждают.

Более низкая температура дегидратации лепидокрокита (соответственно бёмита) по сравнению с гётитом (соответственно диаспором) объясняется слоистой структурой первого, в котором слои из октаэдров (FeO_6) соединены лишь одними слабыми гидроксильными связями, тогда как у второго эти гидроксильные связи сочетаются вместе с ионными (кислородными), удерживая сдвоенные цепочки из октаэдров $[\text{FeO}_6]$ одну с другой, и, следовательно, в его структуре нет обособленного наиболее слабого звена (Уэллс, 1948).

Структурные различия каолина и диккита изучены недостаточно, вследствие чего причина различия их температур дегидратации пока не может быть истолкована.

Наконец, определенное влияние на дегидратацию оказывает степень дисперсности минерала (Graf, 1952), с увеличением которой не только облегчается разрушение структуры и диссоциация воды, но нередко происходят также, как уже указывалось, некоторые химические изменения в его составе, не остающиеся без последствия на процессе его термического распада.

Из вышеизложенного видно, что температура дегидратации минералов зависит от многих факторов, среди которых ведущая роль принадлежит величине электроотрицательности катионов, связанных с гидроксильной группой, концентрации ОН-ионов в минерале и их положению в структуре последнего. Остальные факторы (валентность, радиус катиона, строение электронной оболочки, степень дисперсности минералов) оказывают, в общем, заметно меньшее влияние, которое при строгих сопоставлениях и выводах, конечно, не должно быть игнорируемо.

Термическая диссоциация природных карбонатов находится в еще более широком интервале температур, чем диссоциация гидратов и подобно последним выражается эндотермическим эффектом на кривой нагревания. Температура диссоциации зависит в основном от тех же главных факторов: величины электроотрицательности катиона, его радиуса, валентности и особенностей строения внешнего слоя электронной оболочки.

¹ Естественно, что не меньшее значение на температуру дегидратации минералов оказывает изоморфное замещение катионов, как это наблюдается, например, в амфиболах (Wittels, 1952), хлоритах (Иванова, 1949) и т. п.

Термическая диссоциация некоторых карбонатов *

Карбонат	Е катиона ккал/г-атом	R катиона (прибл.)	Температура диссоциации °С	Эндотерми- ческий пик на кривой нагреваия	Примечания
K ₂ CO ₃	110	1,35	~1400	—	
Na ₂ CO ₃	118	1,00	1400	—	
Ag ₂ CO ₃	175	1,20	219	—	
BaCO ₃	115	1,35	1352	—	
SrCO ₃	125	1,16	1289	—	
CaCO ₃	137	1,02	885	920—970	
MgCO ₃	174	0,75	373	620—680	Обычно при диссоциации дает задержку до 580°
BeCO ₃	210	0,50	~100**	—	
MnCO ₃	170	0,95	400	600—630	
FeCO ₃	185	0,90	282	540—570	Дает задержку до 500°
ZnCO ₃	208	0,85	296	450—510	
CdCO ₃	195	1,10	345	—	
PbCO ₃	170	1,30	285	340—350	

* Составлена по данным Ф. Берч, Д. Шерер и Г. Спайсер (1949); А. И. Цвенов (1949); А. L. Kauffmann (1950) и Р. F. Kerr а. J. L. Kulr (1948).

** Данные Б. В. Некрасова (1954).

Влияние фактора концентрации CO₂ не изучено, но по-видимому, аналогично влиянию концентрации OH в гидратах¹. Увеличение дисперсности минерала оказывает такое же действие, т. е. снижает температуру диссоциации (Bradley, Burst, Graf, 1953; Graf, 1952), хотя в общем, как и для предыдущих, оно еще недостаточно выяснено в деталях. Влияние особенностей структуры карбонатов (например, координационного числа катиона), очевидно, не имеет места, так как точка диссоциации последних лежит выше температуры их полиморфных превращений (Берч, Шерер, Спайсер, 1949).

Ведущая роль в термической стойкости карбонатов величины электроотрицательности катионов заключается в том, что она определяет прочность связей С—О в самом комплексном анионе (CO₃)⁻². С повышением электроотрицательности катионов, последние, оттягивая на себя все большую долю электронного облака от кислорода, ослабляют связи С—О и разрушают, в конце концов, радикал (CO₃)⁻². Увеличение электроотрицательности катионов в сочетании с уменьшением их радиусов, как видно из табл. 2, сказывается очень быстро. Карбонаты щелочей диссоциируют выше точки кипения (около 1400°), температура диссоциации карбонатов щелочноземельных элементов уже резко снижается от BaCO₃ к MgCO₃. Еще ниже она у карбонатов переходных элементов, причем критической

¹ Температура диссоциации у кальциоскаполита и карбонатканкринита вероятно много выше, чем у кальдита.

границей здесь является значение электроотрицательности катиона, равное 210—220 ккал/г-атом, так что карбонаты Ni^{+2} , Cu^{+2} , Hg^{+2} оказываются неустойчивыми уже при нормальной температуре и существуют лишь в виде основных солей (Некрасов, 1954). По той же причине отсутствуют карбонаты алюминия, трехвалентного железа и других высокоэлектроотрицательных элементов.

Увеличение радиусов катионов несколько уменьшает ослабляющее действие высокой их электроотрицательности и повышает температуру диссоциации, как это видно из сравнения пар $MgCO_3$ и $MnCO_3$ или $BeCO_3$ и $ZnCO_3$ (табл. 2). Этот эффект очевидно связан с уменьшением кулоновской составляющей взаимодействия между атомами М и О.

Повышение валентности катионов также приводит к упрочению структуры карбонатов в целом, что сопровождается заметным повышением их температуры диссоциации.

Аномально низкая точка диссоциации карбоната двухвалентного свинца обусловлена, как и в случае дегидратации $Pb(OH)_2$, особенностями строения его внешнего электронного слоя.

Таким образом, температура диссоциации карбонатов уменьшается с увеличением электроотрицательности катионов и уменьшением их эффективных радиусов и валентности.

Влияние остальных факторов (степени дисперсности, содержания CO_2 в минералах и др.) имеет в минералогии подчиненное значение.

Естественно, что температура диссоциации карбонатов (как и обезвоживания гидратов) изменяется с давлением, повышаясь, согласно принципу Лешателье, с его увеличением. Однако рассмотрение этой зависимости не входит в нашу задачу.

ЛИТЕРАТУРА

- Берг Л. Г., Николаев А. В., Роде Е. Я. Термография. Изд-во АН СССР, 1944.
- Берч Ф., Шерер Д., Спайсер Г. Справочник для геологов по физическим константам. Гос. изд-во иностр. лит-ры, 1949.
- Горбунов Н. И., Цурюпа И. Г., Шурьгина Е. А. Рентгенограммы, термограммы и кривые обезвоживания минералов, встречающихся в почвах и глинах. Изд-во АН СССР, 1952.
- Иванова В. П. Хлориты. Тр. ИГН АН СССР, сер. петр., вып. 120, № 35, стр. 56, 1949.
- Левандо Е. П. Сравнительное изучение природного бёмита из тихвинских и французских бокситов и искусственного бёмита. Тр. 3-го совещ. по эксп. мин. и петр., Изд-во АН СССР, стр. 153, 1940.
- Некрасов Б. В. Курс общей химии. Госхимиздат, 1954.
- Поваренных А. С. О некоторых основных вопросах кристаллохимии и их понимании в минералогии. Зап. Всесоюз. мин. об-ва, ч. LXXXIV, № 4, стр. 469, 1955.
- Соболев В. Введение в минералогию силикатов. Изд. Львовск. гос. ун-та, 1949.
- Справочник химика, т. 1 и 2. Госхимиздат, 1951.
- Уэллс А. Ф. Строение неорганических веществ. Гос. изд-во иностр. лит-ры, 1948.
- Феодотьев К. М. Гидраты глинозема. Тр. ИГН АН СССР, сер. петр., вып. 120, № 35, стр. 86, 1949.
- Цветков А. И. Безводные карбонаты. Тр. ИГН АН СССР, сер. петр., вып. 120, № 35, стр. 111, 1949.
- Цветков А. И., Вальяшихина Е. П. Термоаналитические характеристики сульфатных минералов. Тр. ИГН АН СССР, сер. петр., вып. 157, № 45, стр. 30, 1955.
- Шамова Г. В. Влияние степени дисперсности на характер кривых нагревания мусковита. Зап. Всесоюз. минер. об-ва, ч. LXXI, № 1—2, стр. 33, 1942.

- Bradley W. F., Burst J. F., Graf D. L. Crystal chemistry and differential thermal effects of dolomite. *Amer. Mineral.*, 38, № 3-4, p. 207, 1953.
- Graf D. L. Preliminary report on the variations in differential thermal curves of low iron dolomites. *Amer. Mineral*, 37, № 1-2, p. 1, 1952.
- Kauffman A. L. and Dilling E. Differential thermal curves of certain hydrated and anhydrous minerals, with a description of the apparatus used. *Econ. Geol.* 45, № 3, p. 222, 1950.
- Kerr P. F., Kulp J. L. Multiple differential thermal analysis *Amer. Mineral* 33, № 7-8, p. 387, 1948.
- Kulp J. L., Trites A. F. Differential thermal analysis of natural hydrous ternary oxides. *Amer. Mineral*, 36, № 1-2, p. 23, 1951.
- Nutting P. G. Some standard thermal dehydration curves of minerals. *Washington Geol. Surv.* p. 197, 1943.
- Wittels M. The structural desintegration of some amphiboles. *Amer. Mineral* 37, № 1-2, p. 28, 1952.
-