

Г. О. ПИЛОЯН, Г. П. КЛИЕНТОВА, Б. Н. КОЛОДИЕВ,
М. А. ЛИЦАРЕВ

ОБ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОМ ЭФФЕКТЕ 280—380° С НА КРИВОЙ ДТА СИНТЕТИЧЕСКОГО ФТОРФЛОГОПИТА

Насколько известно авторам, сведения о наличии тепловых эффектов в синтетической слюде отсутствуют в литературе. Нами для синтетического фторфлогопита обнаружен экзотермический эффект в интервале температур 280—380° С, а также два очень незначительных экзозффекта, проявляющихся скорее в виде перегибов при температурах 500 и 860° С. Первым двум эффектам из указанных трех соответствуют четко проявляющиеся на кривых ТГ и ДТГ изменения потери веса образца.

Появление экзотермического эффекта 280—380° С на кривых ДТА природных слюд — явление довольно обычное (Цветков и Вальяшихина, 1956; Иванова, 1961). Выдвинуто несколько гипотез, объясняющих природу этого эффекта, а именно:

- 1) сгоранием слюдяной пыли (Шмакова, 1942);
- 2) выгоранием органических примесей (Брехунец и др., 1971);
- 3) процессами окисления (закуси железа, хрома) (Шмакова, 1942; Лазаренко, 1955; Цветков и Вальяшихина, 1956);
- 4) упорядочением деформированных при измельчении слюды участков (Цветков и Вальяшихина, 1956);
- 5) обратимым процессом сближения части гидроксидов с атомами кислорода октаэдрического слоя вследствие тепловых колебаний (Мецик и др., 1972). Однако полного убедительного объяснения природы рассматриваемого экзотермического эффекта до настоящего времени не найдено.

Исследовавшиеся в настоящей работе образцы фторфлогопита, синтезированного при $t > 1350^\circ \text{C}$ методом кристаллизации из расплава в железных тиглях (Аникин, Рудич, 1960), были нарезаны для термического анализа ножницами. Валовой химический состав исследуемой слюды приведен ниже

Химический состав фторфлогопита (в вес.%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	F	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.	O-F	Σ
42,60	13,50	0,07	28,07	8,32	0,18	9,58	0,70	3,50	99,52

Методом ИКС ранее было показано наличие в наших образцах как молекулярной, так и гидроксильной воды (Архангельский и др., 1971). Проведенное в ИГЕМ определение воды методом Пенфильда показало,

что в исследуемом фторфлогопите содержится 0,46% H_2O^- и 0,20% H_2O^+ (аналитик М. Г. Замуруева).

На рис. 1 приведены термические кривые исследованных образцов, записанные на установке «Дериватограф». Условия регистрации: скорость нагрева — 10 град/мин., эталон Al_2O_3 , термopара Pt — Pt+10% Rh, навески вещества 0,6—2,3 г. На рис. 2 приведена дериватограмма образца фторфлогопита.

Наиболее интересный факт, на который указывают данные термического анализа, — это удаление воды в интервале рассматриваемого экзотермического эффекта 280—380°С. Именно этим можно объяснить соответствующую потерю веса образцов (рис. 2), так как, согласно (Лейзерзон, 1962; Аникин, Матвеев, 1970), выделение фтора и других элементов

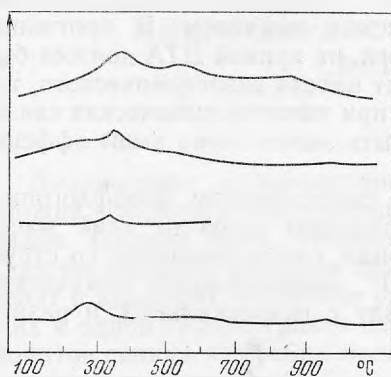
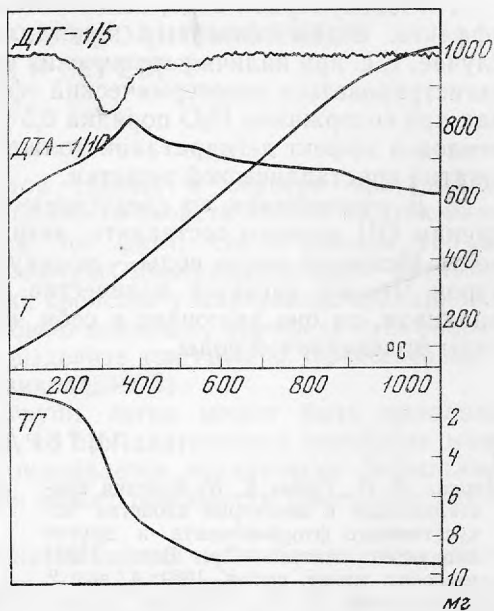


Рис. 1. Термограммы образцов исследованного фторфлогопита

Рис. 2. Дериватограмма синтетического фторфлогопита. Навеска 2309,3 мг. Размер частиц в пробе < 0,7 м м



из кристаллической структуры фторфлогопита происходит при гораздо более высоких температурах. Повторное нагревание прокаленных образцов на следующий день и через несколько месяцев, а также съемка кривых при охлаждении показали, что, в противоположность предположениям работы (Мецик и др., 1972), экзотермический эффект необратим.

Одной из его причин, наряду с окислением присутствующего в незначительном количестве железа, может являться изменение объема кристалла слюды в результате удаления воды в интервале температур этого эффекта. Для проверки данной гипотезы были произведены на одном и том же образце фторфлогопита измерения параметра c кристаллической решетки в исходном состоянии и после нагрева до 400°С. Съемка производилась на Мо-излучении, методом Лауэ и качания. Использовалась камера РКОП на рентгеновской установке УРС70-К1. Погрешность измерений составляла $\pm 0,05$ Å. Результаты показали, что после нагревания исходный параметр c , равный 10,30 Å, заметно уменьшился (до 10,00 Å).

Известно, что сжатие кристаллической решетки сопровождается выделением энергии (Ландау, Лифшиц, 1965) и тем большим, чем больше изменяется объем. В нашем случае изменение объема составляет более 1—2%, т. е. достаточно большое. По порядку величины (десятые доли калории на грамм вещества) экзотермический эффект сопоставим с энергией, выделяемой при сжатии фторфлогопита. Следовательно,

сжатие его кристаллической решетки вдоль оси С за счет удаления воды из межслоевого промежутка может быть одной из причин появления экзотермического эффекта на кривой ДТА. Это согласуется с работами (Noda and Roy, 1956; Лиопо, Мецик, 1964; Нода, Яманиси, 1964), в которых доказано, что у более гидратированных флогопитов больше и межслоевой промежуток $d_{[100]}$ и что при удалении воды из нагреваемого флогопита наблюдается необратимая усадка его кристаллов, а при переходе от фторфлогопитов к гидроксилфлогопитам [последние более гидратированы, чем их фтористые аналоги (Лейзерзон, 1962)], параметр c возрастает.

Если наша гипотеза верна, то ее следствием будут следующие положения.

1. Молекулярная вода, выделяющаяся в интервале температур экзотермического эффекта, слабо связана с кристаллическим каркасом. В противном случае, т. е. при наличии химических связей, на кривой ДТА должен был регистрироваться эндотермический эффект вместо экзотермического, так как при содержании H_2O порядка 0,5% и при наличии химических связей тепловой эффект дегидратации должен быть значительно выше эффекта сжатия кристаллической решетки.

2. В соответствии со следствием 1 в синтетическом фторфлогопите группы ОН должны составлять незначительную долю от всей массы воды. Основная масса воды — молекулярная, слабо связанная со структурой. Что же касается количества H_2O^+ , определяемого химическим анализом, то оно включает в себя, наряду с гидроксильной, и разные типы молекулярной воды.

ЛИТЕРАТУРА

- Аникин И. Н., Рудич К. Н. Условия кристаллизации и некоторые свойства искусственного фторфлогопита и других продуктов синтеза.— Тр. Всес. НИИ пьезоопт. минер. сырья, 1960, 4, вып. 2.
- Архангельский И. В., Колодиев Б. Н., Комиссарова Л. Н., Фотченков А. А. ОН-группы в монокристаллах синтетического, фторфлогопита.— ДАН СССР, 1971, 199, № 6.
- Брехунец А. Г., Манк В. В., Суюнова З. Э., Тарасевич Ю. И. Ядерный магнитный резонанс в монокристалле флогопита.— Украинск. химич. журнал, 1971, 37, № 6.
- Иванова В. П. Термограммы минералов.— Записки Всес. мин. общ-ва, 1961, ч. 90, вып. 1.
- Лазаренко Е. К. Исследование хромсодержащих слюд.— В сб. «Исследование минерального сырья», Госгеолтехиздат, 1955.
- Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика, т. 7, Теория упругости.— «Наука», 1965.
- Лейзерзон М. С. Синтетическая слюда.— М.— Л., Госэнергоиздат, 1962.
- Лиопо В. А., Мецик М. С. Изучение процессов гидратизации и вермикулитизации кристаллов флогопита.— В сб. «Рентгенография минерального сырья», № 4. «Недра», 1964.
- Мецик М. С., Шишелова Т. И., Соколов К. Я. Исследование дегидратации слюд и слюдопластовых материалов методом ИК-спектроскопии.— Тр. Иркутского политехн. ин-та, 1972, вып. 71.
- Нода Т., Яманиси. Гидротермальный синтез фтороксифлогопита.— Когё какаку дзасси, 1964, 67, № 2.
- Шмакова Г. В. Влияние степени дисперсности на характер кривых нагревания мусковита.— Записки Всеросс. мин. общ-ва, 1942, ч. 71, № 1—2.
- Цветков А. И., Вальяшихина Е. П. Материалы по термическому исследованию минералов. 3. Слюды.— Труды Ин-та геол. рудн. месторожд., петрогр., минерал. и геох., вып. 4. Изд-во АН СССР, 1956.
- Noda T., Roy R. ОН—F exchange in fluorine phlogopite.— Amer. Mineral., 1956, 41, N 11—12.