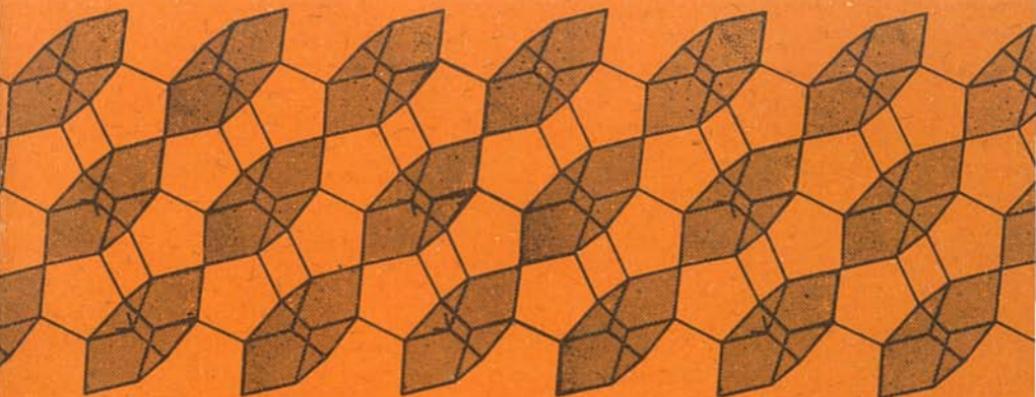


С.Н. Дементьев
В.А. Дребушак
Ю.В. Сереткин

**НОВЫЕ ПОДХОДЫ
К ИЗУЧЕНИЮ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ
ЦЕОЛИТОВ**



НОВОСИБИРСК 1989

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

С.Н. Дементьев, В.А. Дребущак, Ю.В. Сереткин

НОВЫЕ ПОДХОДЫ
К ИЗУЧЕНИЮ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ЦЕОЛИТОВ

НОВОСИБИРСК 1989

Дементьев С.Н., Дребушак В.А., Сереткин Ю.В. Новые подходы к изучению физико-химических свойств цеолитов / АН СССР, Сиб. отделение, Ин-т геологии и геофизики. Отв. ред. Ю.П.Савинцев. Новосибирск, 1989. 102 с.

Излагаются принципиально новые подходы к проблемам изучения природных цеолитов и примеры реализации методов их исследования, которые были высказаны ранее, но не реализовались. Сообщаются результаты расчета структурных изменений в цеолите после фазового перехода по данным рентгенографических измерений на порошках. Приводится уравнение сорбции воды цеолитом, кинетическое уравнение неизотермической дегидратации с учетом зависимости равновесного содержания воды в цеолите от температуры. Предложена модель термического разрушения цеолитов; рассчитываются характеристические параметры термостабильности для различных цеолитов и различных свойств. Изучаются проблемы классификации минералов ряда гейландит-клиноптилолит, показаны принципиальные ошибки в существующих классификациях. Рассмотрены широко используемые в настоящее время методы количественного определения содержания цеолитов в горных породах, и определена их точность.

Для специалистов, занимающихся изучением и практическим использованием цеолитов.

Р е ц е н з е н т ы

И.И.Федоров (Ин-т геологии и геофизики СО АН СССР),
Я.В.Ван (СНИИГГМС Мингео СССР)

Предисловие редактора

Природные цеолиты благодаря исключительно удачному сочетанию физико-химических свойств и низкой себестоимости имеют, с учетом мирового опыта, большие перспективы применения в народном хозяйстве СССР (промышленность, сельское хозяйство, экология).

Исследования цеолитов начаты в ИГиГ СО ЯН СССР И.А.Белицким четверть века назад и интенсивно продолжаются в настоящее время коллективом лаборатории твердофазовых превращений в минералах. Актуальность таких работ связана с тем, что практически все месторождения цеолитовых туфов, пригодные к разработке, находятся в Сибири и на Дальнем Востоке и имеют различные свойства.

Проведены обширные минералогические, структурные, термохимические, термодинамические, спектральные, химические исследования. Часть результатов обобщена в обзорных статьях и сборниках, например, "Методы диагностики и количественного определения содержания цеолитов в горных породах" (Новосибирск, 1986).

В настоящее время встает вопрос о повышении качества научных исследований, чтобы, во-первых, существенно обогатить науку о природных цеолитах, во-вторых, поднять на более высокий уровень методику и методологию их исследования, что имеет большое практическое значение. Авторами предлагаемой монографии сделаны важные шаги в обоих направлениях. Хотя отдельные положения их работы не бесспорны, в целом следует приветствовать появление этого труда молодых ученых ИГиГ - первой монографии по цеолитам, публикуемой в институте.

Для успешного и рационального использования цеолитовых туфов необходимо знать закономерности их фазовых превращений, в том числе их поведение как в температурной области, где идет потеря воды, так и при более высоких температурах, где уже происходит разрушение алюмосиликатного каркаса. То есть приобретает важность проблема температурной области существования цеолитов. В связи с этим, представляется очень важным рассмотрение вопросов, связанных с дегидратацией цеолитов (глава 2), термическим разрушением их каркаса (глава 3) и проблем, связанных с фазовыми переходами гейландит - гейландит В (глава 4).

Так как существующие концепции не позволяют, по мнению

авторов, решать эти проблемы на должном уровне, ими развиты новые подходы, основанные на современных достижениях физико-химии твердого тела. Один из них – структурный подход, основанный на компьютерном моделировании, который начал применяться при исследовании синтетических цеолитов (Ramdas S., Thomas J.M., Betteridge P.W. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1984. Vol. 23. P. 671-679).

Авторами применен модельный подход для оценки изменения структуры при фазовых переходах без расшифровки самой структуры с использованием рентгенографических данных о параметрах элементарной ячейки (глава 1).

Другая оригинальная концепция – подход к рассмотрению равновесия в системе цеолит – водяной пар. На его основе выводится уравнение изобары адсорбции, далее широко используемое при рассмотрении процесса температурной дегидратации цеолитов, и предлагаются новые количественные характеристики этого процесса (глава 2).

Представляет интерес как для физической химии цеолитов, так и для всей химии твердого тела физическая модель разрушения цеолитного каркаса и численные параметры, предлагаемые для оценки термостабильности цеолитов (глава 3).

Эти подходы использованы авторами при рассмотрении проблем, связанных с дегидратацией, разрушением каркаса и фазовыми превращениями, и для качественно нового улучшения методологического обеспечения практических задач по применению цеолитов. Приведенные в главах 2, 3 и 4 на основе применения новых подходов данные об изменчивости свойств цеолитов использованы в практически важном аспекте – при рассмотрении методов анализа содержания цеолитов в горной породе (глава 5).

В целом данная монография – это важный шаг на пути дальнейшего развития науки о цеолитах.

Ю.П.Савинцев

Авторы благодарны за полезные замечания при обсуждении работы к.г.-м.н. Л.П.Соловьевой, к.х.н. Ю.Д.Панкратьеву и д.т.н. Я.Г.Кирдяшкину. Чувство благодарности испытываем мы ко всем тем, кто способствовал появлению на свет нашего труда, рожденного в муках.

Авторы

ГЛАВА 1

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЦЕОЛИТОВ

1.1. Подсистемы в структуре цеолитов

Традиционно при изучении цеолитов выделяются три подсистемы - каркас, катионы и вода, из них в качестве базовой удобно взять каркас, отличающийся большей стабильностью в сохранении связей при изменении внешних условий, чем катионы и вода.

Структурные превращения, происходящие в цеолитах при изменении температуры, давления и состава (речь не идет о рекристаллизации), проходят без разрыва связей в каркасе, что доказывается обратимостью многих переходов.

Нескомпенсированность электрического заряда каркаса за счет AlO_4 -тетраэдров является причиной существования в полостях каркаса минимумов потенциальной энергии для положительно заряженных ионов. Количество, размеры и глубина потенциальных ям зависят от количества, упорядоченности атомов Si и Al и геометрии каркаса. Такая ситуация (каркас + катионы) реализуется в полевых шпатах. В случае цеолитов ион-дипольное взаимодействие молекул воды с катионами и каркасом может существенно менять потенциальное поле.

Высокая энергия связи $T(Si, Al)-O$ каркаса и выраженное постоянство длин $T-O$ связей и углов $O-T-O$ тетраэдров (о чем будет сказано ниже) позволяют при описании структуры каркаса использовать чисто геометрический подход, в то время как для описания положения катионов и воды необходимо знать энергетические характеристики взаимодействий, которые в настоящее время изучены недостаточно.

Каркасная структура построена из соединенных вершинами тетраэдров, в которых тетраэдрические катионы (называемые T -атомами) лежат в центрах тетраэдров, а атомы кислорода - в их вершинах. Положения T в природных цеолитах заняты преимущественно Si и Al /24/.

При температурах до $500^\circ C$ диффузия Al и Si незначительна вследствие высокой энергии активации. Катионы в широкопористых цеолитах более подвижны, чем в таких безводных силикатах, как по-

левые шпаты; сравнимые скорости диффузии наблюдаются в цеолитах при температурах на 400-700 °С ниже, чем в полевых шпатах. Измерение времени релаксации при изучении спектров ЯМР протонов в гидратированном цеолите X показало, что при 200-250 К подвижность протонов приблизительно в 1000 раз выше, чем во льду при 273 К /24/. Высокая подвижность катионов и молекул воды при стабильности каркаса обеспечивают возможность ионного обмена, а также де- и регидратации без разрушения каркаса цеолитов.

Объем элементарной ячейки ряда цеолитов способен значительно изменяться при дегидратации (цеолиты группы натролита, гейландит, шабазит и т.д.) и ионном обмене (например, натролит). Однако вследствие значительных различий параметров исходной и образующейся структур и, соответственно, возникающих напряжений на границе раздела фаз крупные кристаллы цеолитов разрушаются, что затрудняет их изучение. В этом случае прямая расшифровка структуры исключена, и можно попытаться оценить расчетным путем на модели детальные изменения структуры.

Для каркасных структур, состоящих из одинаковых первичных единиц (тетраэдры, октаэдры), характерно постоянство длин связей. Например, в алюмосиликатах длины связей Si-O и Al-O в тетраэдрах при упорядоченном распределении Si и Al в большинстве случаев отклоняются от своих средних значений (1,61 и 1,75 Å) менее чем на 0,02 Å /70/. Длины связей Si-O для ряда силикатов (α -кварц, козсит, низкий кристобалит, низкий тридимит) находятся в интервале 1,59-1,625 Å /71/. В таблице 1 приведены средние длины связей T-O (для неупорядоченного распределения Si и Al) и Si-O и Al-O (для упорядоченного) и среднеквадратичные отклонения для ряда природных и синтетических цеолитов.

Видно, что длины связей T(Si, Al)-O варьируются в весьма малых пределах. Расстояния O-O в тетраэдрах меняются также довольно мало (см. табл. 1), хотя их разброс несколько больше, чем для T-O (по данным В.М.Мейера, в три раза /58/). Следовательно, можно в первом приближении полагать неизменность расстояний O-O в тетраэдре (приближение абсолютно жесткого тетраэдра).

В приближении абсолютно жесткого тетраэдра и при условии сохранности каркаса (неразрывности связей T-O) каркас цеолита однозначно связан с параметрами элементарной ячейки. Основной вклад в изменения параметров элементарной ячейки, будь то при фазовом

переходе или термическом расширении, вносят развороты тетраэдров относительно друг друга, а не вариации длин связи. Отсюда, зная исходную структуру, можно рассчитать координаты позиций атомов каркаса как функции параметров и исходных координат.

Впервые этот подход использован В.М.Мейером и Г.Филлигером /58/ для уточнения расстояний в идеализированных каркасных структурах. Ими показано, что для каркасных структур вообще количество неэквивалентных связей превышает число неэквивалентных атомных координат. Следовательно, зная параметры элементарной ячейки (ЗЯ), можно составить систему уравнений для длин связей, в которой число уравнений будет превышать число определяемых параметров (атомных координат). Решение такой системы уравнений можно получить методом наименьших квадратов.

Авторы работы /58/ предложили этот метод для вычисления начальных координат идеализированной структуры с последующим уточнением ее и для определения возможного распределения кремния и алюминия в алюмосиликатах.

М.Дж.Демпси и Р.Г.Дж.Стренс /73/ использовали этот метод для расчета структур минералов при высоких температурах и давлениях с учетом вида катионов, находящихся в структуре, и предложили расчет тепловых эллипсоидов атомов структуры по полученной модели. Энергетические характеристики (термические и силовые константы) были введены эмпирически.

Д.Тейлор и др. /72/ промоделировали структуру нефелинов как функцию температуры и состава введением, подобно /73/, весовых констант для разных типов связи, вычислили коэффициенты теплового расширения. Полученные результаты авторы признали неоднозначными, но посчитали возможным этот подход для решения подобных проблем.

Р.Дж.Хембли и др. /44/ рассчитали по теоретической структуре перовскитов при высоких давлениях термодинамические свойства, коэффициенты линейного расширения и сжимаемости и вывели уравнение состояния. Энергетические характеристики оценивались по колебательному спектру кристалла.

В приведенных примерах рассматривались системы типа катионы + каркас, для которых введение в рассмотрение связей катион - кислород каркаса с различными весами может быть оправдано. Для цеолитов же этот подход неприемлем, так как при дегидратации или ионном обмене координаты позиций катионов изменяются, меняются и

Средние расстояния $T(Si, Al)-O, O-O$
и их среднеквадратичные отклонения для ряда цеолитов

Цеолит	Источ- ник	Si-O	$\bar{d}, \cdot 10^2$	O-O	$\bar{d}, \cdot 10^2$	Al-O	$\bar{d}, \cdot 10^2$	O-O	$\bar{d}, \cdot 10^2$
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Натролит	/63/	I, 619	I, 0	2, 644	2, 8	I, 741	I, 4	2, 842	3, 6
Сколецит	/48/	I, 619	I, 4	2, 643	3, 3	I, 748	0, 8	2, 851	8, 8
Томсонит	/66/	I, 621	0, 5	2, 646	4, 1	I, 744	0, 7	2, 846	5, 7
Эдингтонит тетрагональ- ный*	/56/	I, 666	0, 8	2, 719	4, 0				
Айс-Ривер	/56/	I, 665	0, 6	2, 718	3, 7				
Килпатрик	/37/	I, 648	0, 1	2, 691	3, 7				
Шабазит*	/37/	I, 641	0, 1	2, 679	4, 1				
Сз - замещенный	/55/	I, 640	0, 1	2, 677	3, 2				
Сз - замещенный дегидратированный	/55/	I, 649	0, 2	2, 691	3, 9				
из Канады	/41/	I, 613	0	2, 634	3, 7	I, 757	0	2, 877	I, 0
из Австралии	/41/	I, 584	0	2, 587	4, 7	I, 711	0	2, 794	3, 0
Гидросодалит	/50/	I, 624	I, 4	2, 651	3, 6				
Содалит	/50/	I, 625	2, 2	2, 653	4, 4				
Клиногиллолит*									
Агора									
Курума									

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Гейландит*									
частично замещенный частично дегидратиро- ванный	/6I/	I, 6I7	I, 7	2, 639	5, 4				
Гейландит*									
Кунабарабран	/43/	I, 637	I, 4	2, 673	4, 0				
Кунабарабран дегидратированный	/43/	I, 634	I, 7	2, 667	4, 6				
Брюстерит*	/32/	I, 637	2, 2	2, 678	5, 9				
Гоббинсит*	/54/	I, 645	3, 7	2, 684	6, 6				
Морденит*	/26/	I, 6I7	I, 7	2, 640	3, 6				
Югаваралит	/52/	I, 6I3	I, 7	2, 633	3, 5	I, 733	2, 0	2, 827	8, 5
Тета-I	/47/	I, 593	6, 0	2, 598	8, I				
ZSM-5	/38/	I, 592	2, 8	2, 599	4, 9				
Средние значения по приведенным структурам									
SiO ₄ -тетраэдр		I, 602	3, 2	2, 615	5, 5				
AlO ₄ -тетраэдр						I, 74I	I, 0	2, 843	6, 3
TO ₄ -тетраэдр		I, 632	2, 2	2, 665	4, 5				

Примечание. В структурах, отмеченных *, Si и Al разупорядочены, даны значения T-O.

расстояния катион - кислород каркаса /40, 65/.

Авторы работ /44, 58, 72, 73/ использовали этот метод при малых изменениях параметров. Известно, что метод наименьших квадратов хорошо работает именно при малых изменениях определяемых параметров. Нами сделана попытка использовать этот подход при достаточно больших изменениях параметров ЗЯ и, соответственно, значительных сдвигах атомов каркаса от исходных координат.

Рассмотрим алгоритм, используемый при расчете структуры.

1.2. Алгоритм расчета

Для каждой пары атомов m, n структуры расстояние $D_{m,n}$ определяется в общем случае через квадратное уравнение /58/:

$$D_{m,n} = [a^2(x_m - x_n)^2 + b^2(y_m - y_n)^2 + c^2(z_m - z_n)^2 + 2 \cdot a \cdot b \cdot \cos \gamma (x_m - x_n)(y_m - y_n) + 2 \cdot a \cdot c \cdot \cos \beta (x_m - x_n)(z_m - z_n) + 2 \cdot b \cdot c \cdot \cos \alpha (y_m - y_n)(z_m - z_n)]^{1/2}, \quad (1.1)$$

в которое входят координаты атомов (x, y, z) и параметры ЗЯ $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$. Для применения метода наименьших квадратов уравнение (1.1) необходимо линеаризовать:

$$D_{m,n}(x_m, y_m, z_m, x_n, y_n, z_n) \approx D_{m,n}^{(0)}(x_m^{(0)}, y_m^{(0)}, z_m^{(0)}, x_n^{(0)}, y_n^{(0)}, z_n^{(0)}) + \sum_j \partial D_{m,n} / \partial \xi_j \cdot \Delta \xi_j, \quad (1.2)$$

где

$$\xi_j = x_m, \dots, z_n; \quad \Delta \xi_j = \Delta x_m, \dots, \Delta z_n.$$

Из уравнений вида (1.2) для набора расстояний D_i ($i = 1, N$) строится система линейных относительно $\Delta \xi_j$ ($j = 1, 3M$; M - количество неэквивалентных позиций атомов кислорода каркаса) уравнений, которая в матричной форме запишется

$$D = A \cdot X, \quad (1.3)$$

$$\text{где } D = \begin{bmatrix} D_1 - D_1^{(0)} \\ \vdots \\ D_N - D_N^{(0)} \end{bmatrix}; \quad A = (\partial D_i / \partial \xi_j); \quad X = \begin{bmatrix} \Delta \xi_1 \\ \vdots \\ \Delta \xi_{3M} \end{bmatrix}.$$

Уравнение (1.3) имеет решение:

$$X = (A^T A)^{-1} A^T D. \quad (1.4)$$

Система (1.4) решается методом итераций с любой наперед заданной точностью. Если уточнение не выполняется, то либо исходная структура, либо предполагаемая симметрия не верны /58/.

В (1.4) входят матрица A (транспонированная, обращенная) и и столбец ошибок D . Элементы матрицы A вычисляются по уравнению (1.2), для составления столбца D значения D_i задаются по виду связи (в зависимости от вида Т-атома данного тетраэдра), величины $D_i^{(o)}$ определяются по уравнению (1.1) с использованием исходных координат.

Для составления системы независимых уравнений необходимо выбрать только неэквивалентные межатомные расстояния, т.е. те, которые нельзя получить линейной комбинацией других. Для этого при выборе расстояний рассматриваются величины D между основной позицией j -го атома и эквивалентными позициями атомов $j, j+1, \dots, M$. Координаты эквивалентной позиции записываются в общем виде:

$$X_j^{(i)} = C_i X_j^{(o)} + B_i, \quad (1.5)$$

где $X_j^{(i)}$ и $X_j^{(o)}$ - координаты эквивалентной и основной позиций, соответственно;

C_i - матрица генераторов точечных групп;

B_i - вектор трансляции.

Уравнение (1.2) с использованием (1.5) содержит координаты только основных позиций:

$$D_{m,n} \approx D_{m,n}^{(o)} + \frac{1}{D_{m,n}^{(o)}} (a(x_m - x_n), b(y_m - y_n), c(z_m - z_n)) \times \\ \times \begin{pmatrix} a & b \cos \gamma & c \cos \beta \\ a \cos \gamma & b & c \cos \alpha \\ a \cos \beta & b \cos \alpha & c \end{pmatrix} \cdot \left(\begin{bmatrix} \Delta X_m^{(o)} \\ \Delta Y_m^{(o)} \\ \Delta Z_m^{(o)} \end{bmatrix} - C_i \begin{bmatrix} \Delta X_n^{(o)} \\ \Delta Y_n^{(o)} \\ \Delta Z_n^{(o)} \end{bmatrix} \right) \quad (1.6)$$

Система уравнений (1.4), соответственно, дает решение относительно смещения координат основных позиций.

1.3. Расчет структуры α -метанатролита

Для проверки метода в качестве модели была взята структура натролита - цеолита, испытывающего при дегидратации фазовый переход в α -метанатролит. Структуры натролита и α -метанатролита расшифрованы [27, 63]. На рисунке 1 представлены проекции структуры натролита и α -метанатролита в плоскости (001).

Структура натролита орторомбическая, пространственная группа C_{2v}^{dd2} . Параметры ЗЯ: $a = 18,43 \text{ \AA}$, $b = 18,71 \text{ \AA}$, $c = 6,52 \text{ \AA}$ [63].

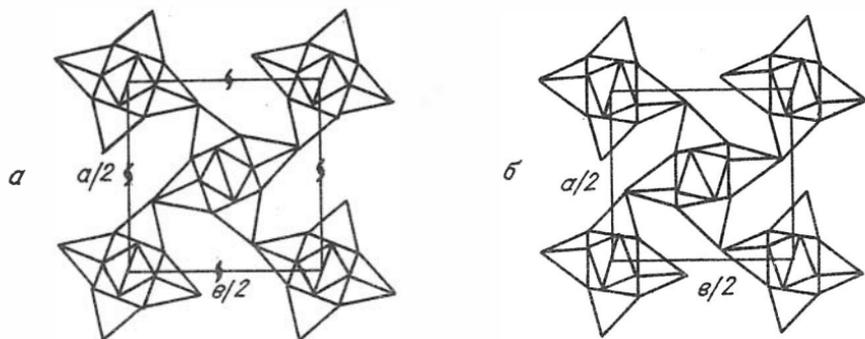


Рис. 1. Проекция структуры натролита (а) и α -метанатролита (б) на плоскость (001).

Алюминий и кремний в каркасе расположены упорядоченно, имеется одна позиция Al и две - Si. Каркас натролита представляет собой цепочки "фонариков" из тетраэдров с осями, параллельными оси с. Цепочки соединены друг с другом через атомы кислорода O2 (обозначения работы /63/). Все цепочки эквивалентны.

При переходе натролита в α -метанатролит, по данным Я. Альберти /27/, симметрия его понижается до моноклинной (пространственная группа F2), параметры ЭЯ существенно уменьшаются: $a = 16,01 \text{ \AA}$, $b = 16,73 \text{ \AA}$, $c = 6,4 \text{ \AA}$, $\gamma = 90,0^\circ$. При понижении симметрии появляется неэквивалентность цепочек каркаса. Цепочки, имеющие координаты в плоскости xy 0,0 и $1/4, 1/4$ (цепочки A и B по обозначениям работы /27/), становятся неэквивалентными в отличие от исходной структуры. Понижение симметрии связано со сдвигом по оси с цепочки B от эквивалентного ей в исходной структуре положения на величину $0,007$. При этом для каждой цепочки статистически выделяются еще два типа цепочек - F и S, отличающиеся знаком поворота цепочки вокруг своей оси. Цепочка F является правозакрученной, S - левозакрученной. На рисунке 1б цепочка A находится в F-конфигурации, B - в S-конфигурации. Заселенности позиций цепочек конфигурациями F и S для цепочек A и B различны. По данным работы /27/, структура α -метанатролита сильно искажена - расстояния Si-O в тетраэдрах находятся в интервале $1,50-1,78 \text{ \AA}$, Al-O - $1,56-2 \text{ \AA}$. Надо заметить, что расстояние Al-O в 2 \AA до сих пор авторам не встречалось. Может быть, дело в ионах натрия, которые садятся в

позиции, искажающие каркас до такой степени? Маловероятно, т.к. расстояния Na-O для разных цепочек колеблются от 2,41 до 2,9 Å, т.е. катионы не "натягивают" на себя каркас, а, наоборот, приспосабливаются к нему. Кроме того, при существовании четырех различных типов цепочек естественно было бы ожидать и появления четырех позиций катионов с разной степенью заселенности. Однако дополнительно появляется всего лишь одна позиция Na₂, которая сдвинута относительно соответствующей ей позиции Na₁ в пространственной группе Fdd2 преимущественно по оси с. Проблемы возникают и при определении координации катионов - она меняется для позиции Na₁ от 4 до 7, Na₂ имеет всегда координацию 5 /27/.

Получается достаточно странная картина: реализуется сильно напряженная структура каркаса, хотя, казалось бы, ничто не мешает ему находиться в состоянии гораздо менее напряженном с сохранением пространственной группы натролита. В работе /27/, с.136/ указывается, что "вейсенберговская картина показывает широкие и размытые полосы, что подтверждает замечание Гей о том, что натролит при нагревании стремится рассыпаться на связки волокон". Имеются также отражения с индексами, запрещенными в пространственной группе Fdd2. Это и явилось причиной понижения симметрии при расшифровке. Однако можно предположить, что это связано с растрескиванием кристалла, которое может привести к кажущемуся понижению симметрии. Во всяком случае, описание результатов эксперимента, величина R-фактора ($R = 15,4$, $R_w = 16,1$) и сложность представленной в /27/ структуры дают некоторые основания предположить ошибочность расшифровки структуры α -метанатролита.

Для расчета каркаса α -метанатролита в качестве исходных данных были взяты координаты атомов кислорода каркаса натролита /63/. Расчеты были проведены с использованием расстояний O-O (приближение абсолютно жесткого тетраэдра) с учетом разницы этих расстояний для кремниевого и алюминиевого тетраэдров. Так как структура натролита нецентросимметрична, для привязки ее к началу координат дополнительно были введены в рассмотрение две связи Si1-O1 и Si1-O5.

В каркасе натролита пять позиций кислорода (в пространственной группе Fdd2). Нами выбраны 16 независимых расстояний O-O и дополнительно две связи Si1-O. Таким образом, имеется система из 18-ти уравнений с 15-ю неизвестными. Была также составлена систе-

ма уравнений для случая более низкой симметрии (F2), которая состоит из 34-х уравнений с 30-ю неизвестными. Как и следовало ожидать, решение системы с пониженной симметрией оказалось идентичным с решением системы в пространственной группе Fdd2, так как различия между цепочками А и В в \mathcal{L} -метанатролите, по литературным данным [27], обусловлены искажением тетраэдров, т.е. выходят за рамки модели.

С точки зрения расчета конфигурации F и S цепочек равноправны, так как структура натролита в принципе позволяет иметь и ту, и другую одновременно. Более того, в структуре натролита благодаря симметрии последовательно реализуются F- и S-конфигурации (на оси с координатами x, y 0,0 сидит цепочка S-конфигурации, на оси с координатами x, y 1/4, 1/4 - цепочка F-конфигурации). Поэтому получение той или иной конфигурации зависит от начальных условий. При использовании в качестве исходных данных структуры натролита реализуется S-конфигурация для цепочки А-и F-конфигурация для цепочки В. Для получения противоположного результата за исходные данные были взяты координаты атомов AF-конфигурации \mathcal{L} -метанатролита.

Применение итерационного метода требует ограничить количество итераций, иначе процесс сходимости может идти бесконечно долго. В данном случае ограничителем являлась величина рассчитываемых поправок к координатам. Если максимальная поправка становилась меньше 10^{-5} Å, счет заканчивался. При данном отношении количества уравнений к количеству неизвестных, равном 1,2, процедура сходимости достаточно длительна. Этим и объясняется ограничение по величине поправки, а не по величине ошибки, что было бы более правильным. При расчете приходилось прибегать к дроблению получаемых после итерации поправок к координатам, так как их значения были настолько большими, что, грубо говоря, они задавали лишь знак поправки, и при использовании этих неуменьшенных значений ошибка $\sigma^2 = \sum_i (D_i - D_i^{(c)})^2$ увеличивалась после каждой итерации. Уменьшение величин поправок вдвое приводило систему в равновесие, величина σ^2 уменьшалась после очередной итерации, хотя иногда (вблизи решения) она оказывалась несколько больше предыдущего значения. Окончательные результаты достигались нами на десятой-пятнадцатой итерации.

Полученные расчетные значения координат позиций атомов кислорода каркаса вместе с литературными данными приведены в таблице

2, а отклонения координат между позициями, приведенными в статье /27/, и расчетными - в табл.3. В основном отклонения значений

Таблица 2

Координаты позиций атомов кислорода каркаса α -метанатролита литературные /27/ и полученные расчетным путем

Позиция	AF	Расч.	AS	Расч.	BF	Расч.	BS	Расч.	
01	x	0.052	0.034	-0.014	-0.014	0.228	0.236	0.278	0.284
	y	.071	.073	.089	.079	.161	.161	.185	.177
	z	.876	.848	-.137	-.143	.117	.113	.097	.098
02	x	.039	.031	.039	.035	.286	.285	.286	.281
	y	.214	.214	.214	.213	.042	.037	.042	.036
	z	.598	.603	.598	.608	.892	.858	.892	.853
03	x	.094	.103	.094	.104	.155	.146	.170	.147
	y	.071	.071	.071	.059	.310	.309	.322	.321
	z	.423	.443	.423	.534	.781	.784	.664	.693
04	x	.072	.073	-.058	-.065	.183	.185	.183	.173
	y	-.072	-.083	.092	.092	.162	.158	.162	.163
	z	.543	.499	.377	.438	.691	.688	.691	.749
05	x	.078	.086	.086	.082	.167	.168	.167	.164
	y	-.052	-.037	.016	.015	.269	.265	.212	.213
	z	.143	.107	.156	.142	.408	.392	.400	.357

координат происходят по оси с. Максимальное значение по этой оси имеет место для позиции 03 цепочки AS и составляет 0,111. По осям x и y отклонения колеблются от 0 до 0,02.

Как видно из расчета, необходимости менять симметрию у каркаса нет: и при прежней пространственной группе он вполне укладывается в параметры ЭЯ α -метанатролита. Об этом, кстати, упоминают и авторы работы /27/.

Дальнейшая проверка заключалась бы в оценке величины R-фактора для расчетных координат и сравнении его с приведенным в работе /27/. К сожалению, по причине отсутствия экспериментальных значе-

Отклонения расчетных координат позиций атомов кислорода каркаса от литературных

Позиция		AF	AS	BF	BS
01	Δx	0.018	0.000	-0.008	-0.006
	Δy	-.002	.010	.000	.008
	Δz	.028	.006	.004	-.001
02	Δx	.008	.004	.001	.005
	Δy	.000	.001	.005	.006
	Δz	-.005	-.010	.034	.039
03	Δx	-.009	-.010	.009	.023
	Δy	.000	.012	.001	.001
	Δz	-.020	-.111	-.003	-.029
04	Δx	-.001	.007	-.002	.010
	Δy	.011	.000	.004	-.001
	Δz	.044	-.061	.003	-.058
05	Δx	-.008	.004	-.001	.003
	Δy	-.015	.001	.004	-.001
	Δz	.036	.014	.016	.043

ний интенсивностей дифракционных пиков для α -метанатролита такое сравнение провести нельзя. Можно лишь сказать, что в принципе структура α -метанатролита может быть гораздо менее деформированной, чем та, которая приведена в статье [27].

Предлагаемый модельный подход дает возможность оценивать изменения структуры при фазовых переходах при отсутствии расшифровки структуры. Если же имеется расшифрованная структура, то модель поможет оценить правильность расшифровки, хотя это и не является основной задачей моделирования.

Однако в ряде случаев использование предложенной модели в чистом виде может привести к неудовлетворительным результатам. Так, при попытке промоделировать структуру гейландита В (дегидратиро-

ванного гейландита) мы столкнулись с тем, что расстояния между атомами кислорода соседних тетраэдров оказались меньше, чем в самих тетраэдрах, т.е. эти тетраэдры как бы "вдвинулись" друг в друга. В этом случае необходимо ввести в систему дополнительные уравнения, которые ограничат возможность сближения тетраэдров. В настоящее время программа расчета каркасов корректируется с учетом этого условия. Вполне возможно, что такое "нетривиальное" решение связано и с неудачно выбранной исходной моделью.

Расчет позиций тетраэдрических катионов при известных позициях атомов кислорода тетраэдра весьма прост. Гораздо более трудной задачей является расчет позиций обменных катионов. Проведенные нами расчеты минимумов электростатического потенциала дали результаты, близкие к расшифрованным, но насколько аналогичные расчеты будут эффективны при других каркасах, предположить трудно.

В заключение отметим, что подобный подход к оценке изменения координат атомов каркаса применим при достаточно сильных изменениях параметров каркаса в алюмосиликатах, которые имеют место при фазовых переходах, а не только при относительно малых смещениях, скажем, при изоморфных замещениях или при тепловом расширении. В случае же получения решений заведомо неправильных, как это случилось с гейландитом В, необходимо учитывать возможность отличия исходной модели более существенного, чем предполагалось (например, разрыв отдельных связей), либо просто ее неправильности.

ГЛАВА 2 ДЕГИДРАТАЦИЯ ЦЕОЛИТОВ

2.1. Классификация цеолитов по виду термической кривой

Способность терять воду в больших количествах при нагревании до высоких температур – исторически первый диагностический признак цеолитов [8]. Первые попытки описания термического поведения молекул H_2O в структуре цеолитов основывались на аналогии с обычными стехиометрическими кристаллогидратами. Изучение температурной зависимости массы цеолита должно было ответить на вопрос, вода в цеолитах “структурная” или нет?

Резкие изменения массы на небольших интервалах температур считались признаком “структурности” воды. Оказалось, что не все цеолиты имеют такие однозначно регистрируемые участки (этапы) дегидратации [60]. Для цеолитов, демонстрирующих плавную зависимость массы от температуры, было признано очевидным существование большого числа этапов, суперпозиция которых “размывает” картину дегидратации. К примеру, для описания дегидратации стильбита пришлось “обнаруживать” 14 промежуточных гидратов с определенными стехиометрическими соотношениями [2].

Такой подход вызвал к жизни попытки разделить неразделимое: экспериментальные зависимости dm/dT исследовались с помощью анализаторов спектра, для поштучного изучения этапов на ДСК был разработан метод пенетрации [74]. Полученные в результате этих усилий некие этапы потери воды использовались для объяснения “графических” особенностей дегидратации отдельных цеолитов. Какой-либо связи их со структурными данными или с результатами калориметрических измерений не устанавливалось. Интересно также отметить, что при разложении ДТГ-кривых анализатором спектра теоретическая форма пика (этапа) дегидратации не определялась: была использована гауссова форма кривой, обычная для энергетических спектров.

Другие способы описания состояния воды в цеолите носили скорее мировоззренческий характер и не предполагали возможности количественного описания дегидратации. Здесь следует отметить в первую очередь сравнение цеолитной воды и тетраздрических катио-

нов с концентрированным раствором электролита /34/ и теорию кластеров из молекул воды как генетическую основу каркаса цеолита.

Для всех известных в настоящее время цеолитов процесс термической дегидратации изучен настолько, что в классификации основных моделей дегидратации каждому цеолиту уже отведено свое место /18, 74/.

Согласно этой классификации, существуют три основные модели дегидратации /18, с. 318-319/:

Тип 1. Быстрая дегидратация в относительно узком интервале температур, характеризующаяся одним узким эндотермическим пиком (ДТЯ), резкой потерей веса на ТГЯ-кривой, заметными изменениями параметров элементарной ячейки и (или) фазовым переходом.

Тип 2. Постепенная дегидратация в широком интервале температур, состоящая из последовательных ступеней дегидратации, проявляющаяся в отчетливых ДТЯ- и ТГЯ-реакциях и сопровождающаяся постепенным приспособлением структуры.

Тип 3а. Многоступенчатая дегидратация, состоящая из начальной основной реакции, за которой следует другая более слабая; следовательно, этот тип является комбинацией типов 1 и 2. Приспособление структуры происходит после основной реакции.

Тип 3б. Фактически аналогичное типу 3а поведение при нагревании, но при абсолютном преобладании первого отчетливого эндотермического пика и отсутствии структурных изменений или очень незначительных структурных изменениях."

Никаких количественных характеристик дегидратации в классификации, как мы видим, не приводится. Последовательность ступеней дегидратации, на основании которой строится классификация, дается, как правило, в виде графического материала. Само понятие ступень дегидратации не определено.

Аналогичный подход к классификации цеолитов по поведению при дегидратации использован в более ранней публикации /3, с.302/, где авторам "представляется целесообразным делить ... цеолиты на три основные группы, отражающие ... особенности поведения их при нагревании:

1. Цеолиты с дискретной дегидратацией в узких температурных интервалах. Характеризуются "эластичным" каркасом, деформация которого в процессе дегидратации ведет к образованию метегидратов.

Термические эффекты на кривых ДТА и ДТГ обычно хорошо разрешены.

2. Цеолиты со ступенчатой, но непрерывной дегидратацией, состоящей из нескольких перекрывающихся стадий. Каркас допускает значительные деформации без нарушения связей, однако он менее подвижен, чем у предыдущей группы. В процессе дегидратации образуются метагидраты и безводные метафазы. На кривых ДТА и ДТГ дегидратация отражается сочетанием широких и узких эффектов.

3. Цеолиты с плавной, непрерывной дегидратацией. Метагидраты и безводные метафазы не образуются. Изометричный, "жесткий" каркас остается устойчив в большом интервале температур после удаления воды (до 750 - 850°C). На кривых ДТА и ДТГ дегидратации соответствует широкий относительно симметричный пик, часто с небольшим дополнительным максимумом."

Как можно видеть из сравнения этой классификации с предыдущей, несколько разными словами в них описываются одни и те же наблюдаемые при дегидратации цеолитов графические зависимости. То, что представление результатов имеет вид графиков, рисунков, а не численных параметров математических моделей дегидратации, свидетельствует о слабой разработанности теории термической дегидратации цеолитов.

не допускает однозначности классификации. Одна и та же кривая дегидратации у различных исследователей в зависимости от их желаний, хотя бы и неосознанного, бывает отнесена к различным типам (маленький пример субъективизма в науке). Иллюстрацией этому может служить сравнение отнесения дегидратации цеолитов по двум приведенным выше классификациям:

Филлипсит	1	2	Гмелинит	1	2	Эдингтонит	2	2
Гармотом	1	2	Фожазит	3б	3	Морденит	3б	3
Ломонтит	2	2	Натролит	1	1	Эпистильбит	2	2
Эрионит	3а	3	Сколецит	3а	1	Гейландит	1	2
Левинит	2	3	Мезолит	3а	1	Стильбит	1	2
Шабазит	3а	3	Томсонит	2	1	Брюстерит	3а	2

Из восемнадцати перечисленных цеолитов совпадение наблюдается лишь у восьми, что близко к случайному совпадению.

Подводя итоги анализа состояния дел в описании термической дегидратации цеолитов, мы считаем ситуацию крайне неудовлетворительной. Основой всех обсуждений результатов исследований дегид-

ратации цеолитов оказывается поиск аналогий по виду экспериментальных кривых. Внешнее сходство графиков ищется как между цеолитами (разбиение на группы), так и среди других веществ, теряющих при нагревании массу. Не определены характеристические параметры дегидратации, количественные значения которых могли бы стать основой для сравнения между различными цеолитами: в приведенных выше описаниях классификаций нет ни одного численного значения.

2.2. Уравнение состояния воды в цеолите

В настоящее время, по-видимому, уже ни у кого нет сомнения /9/, что содержание воды в цеолите (С) зависит от температуры и давления паров воды над цеолитом

$$f(C, P, T) = 0. \quad (2.1)$$

Явный вид функции в формуле (2.1), правда, нигде и никогда не фигурировал.

В уравнении (2.1), определяющем состояние воды в цеолите, присутствуют три параметра С, Р и Т. При фиксированном значении С (изоэтерические условия) связь давления с температурой обычно принимается в виде уравнения Клаузиуса-Клапейрона

$$P = P_0 \exp(-E/RT) = \varphi_1(T); \quad C = \text{const}. \quad (2.2)$$

Для изотермических условий

$$C = \varphi_2(P); \quad T = \text{const}, \quad (2.3)$$

общепризнанной формулы описания сорбционных свойств цеолитов не существует. Имеется большое количество эмпирических выражений зависимости содержания сорбата (в том числе и воды) от давления /20/. Практикуется даже видоизменение формул Лэнгмюра и Дубинина-Поляни с целью подгонки под них экспериментальных данных (эти формулы выведены на основании рассмотрения микроскопической теории адсорбции соответственно поверхностного и объемного заполнения) /31, 39, 42, 64/.

Для изобарических условий никаких аналитических выражений функции, насколько нам известно, вообще не предлагалось. Обычный способ представления данных изобарических измерений - графический /9/. Тем не менее, именно изобарические данные используются на практике чаще всего: дериватография и термогравиметрия как резу-

льтат измерений на малых скоростях нагрева выдают именно изобары:

$$C = \varphi_3(T) ; P = \text{const} . \quad (2.4)$$

Если известен вид всех функций φ_1 , φ_2 и φ_3 , то их совокупность позволяет определить уравнение состояния (2.1). Решение такой задачи позволит проводить сравнение результатов измерений в различных условиях. К примеру, коэффициенты, полученные в результате изотермических измерений, дадут возможность определить коэффициенты уравнения для описания результатов измерений в изостерических условиях и наоборот.

Для вывода такого уравнения можно воспользоваться инструментом формальной кинетики, как самым простым и общим подходом. За основу подхода возьмем очевидный факт стабильности некоторого произвольного содержания воды в цеолите при определенной температуре и фиксированном давлении водяного пара. Величина этого содержания должна находиться в пределах от какого-то максимального, соответствующего полному заполнению цеолита, до нулевого, когда в структуре цеолита вообще нет ни одной молекулы H_2O .

Равновесие частично дегидратированного цеолита с паровой фазой - динамическое равновесие двух процессов: десорбции и сорбции. Десорбция соответствует уходу молекулы H_2O с занимаемой ею позиции в структуре цеолита:

молекула на позиции в цеолите $\xrightarrow{-K_1}$ незанятая позиция + молекула в газовой фазе

и в самом простейшем случае описывается кинетическим уравнением

$$d\theta/dt = k_1\theta, \quad (2.5)$$

где θ - доля занятых позиций в цеолите в общем количестве занятых и незанятых, k_1 - константа скорости десорбции.

Для сорбции аналогичные уравнения

незанятая позиция + молекула в газовой фазе $\xrightarrow{-K_2}$ молекула на позиции в цеолите

и

$$d(1-\theta)/dt = k_2(1-\theta)\rho, \quad (2.6)$$

где ρ - концентрация молекул H_2O в газовой фазе, k_2 - константа скорости сорбции. В условиях динамического равновесия

$$k_1\theta = k_2(1-\theta)\rho \quad (2.7)$$

или

$$\theta = (1 + k_1/k_2\rho)^{-1}. \quad (2.8)$$

Уравнение (2.8) в неявном виде уже содержит связь

концентрации молекул воды в цеолите с температурой и давлением, поскольку от них зависят константы скоростей прямой и обратной реакций. При одних и тех же внешних условиях (константа скорости сорбции определяется в основном состоянием газовой фазы, окружающей цеолит среды) содержание воды в цеолите будет тем меньше, чем больше константа скорости десорбции. Исследования кинетики десорбции на цеолитах показали, что лимитирующей стадией процесса дегидратации является внутрикристаллическая диффузия молекул /33/. Значение k_1 определяется не поверхностными свойствами цеолита, а структурными, внутрикристаллическими. Константа скорости десорбции в этом случае тем больше, чем подвижнее молекулы воды в структуре цеолита. Коэффициент диффузии молекул воды в анальциме при 46°C равен $1,9 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$, в гейландите при 45°C - $2,0 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ /33/. Молекулы воды в гейландите гораздо подвижнее, чем в анальциме. В результате при одних и тех же температурах степень заполнения позиций H_2O в анальциме больше, чем в гейландите: уже при комнатной температуре гейландит оказывается частично дегидратирован, в то время как анальцим не проявляет дегидратации по крайней мере до 100°C .

Явную зависимость отношения констант скоростей сорбции и десорбции от температуры и давления в самом простом феноменологическом подходе можно вывести следующим образом. Для идеального газа

$$P = \rho k_B T, \quad (2.9)$$

где k_B - постоянная Больцмана. Используя уравнение Аррениуса

$$k_i = k_{i0} \exp(-E_i/RT) \quad (2.10)$$

и заменим

$$\alpha = k_B k_{10} / k_{20} \quad (2.11)$$

окончательно в условиях равновесия при заданной температуре и фиксированном давлении водяного пара

$$\Theta = (1 + \alpha \frac{T}{P} \exp(-\Delta E/RT))^{-1} \quad (2.12)$$

Доля гидратированного цеолита (Θ) определяется отношением числа молекул воды в элементарной ячейке цеолита (n) к максимально возможному (n_0).

Рентгенографические и нейтронографические исследования структуры цеолитов, проводимые в последние годы очень интенсивно, свидетельствуют о локализации молекул воды и нететраэдрических катионов на определенных позициях. Даже для таких широкопористых природных цеолитов, как морденит /40/ и шабазит /55/,

представления о "растворе электролита" из катионов и молекул воды неоправдано: позиции молекул воды уверенно определяются, а уменьшение содержания воды в цеолите приводит к уменьшению заселенности позиций, а не более свободному рассредоточению молекул по полости. Максимально возможное количество молекул H_2O в структуре цеолита, соответственно, определяется числом кристаллографических позиций для этих молекул.

Уравнение (2.12) позволяет определить равновесное количество воды в цеолите при заданных внешних параметрах: температуре и давлении паров H_2O . В дальнейшем будем называть его уравнением состояния.

В случае постоянства состава цеолита уравнение состояния дает связь давления с температурой, отличающуюся от уравнения Клаузиуса-Клапейрона

$$P = A \exp(-\Delta E/RT) ; A = d \frac{\Theta}{1-\Theta} . \quad (2.13)$$

В этом уравнении присутствует по сравнению с формулой (2.2) дополнительный сомножитель T , но его роль мала по сравнению с экспонентой. Другое отличие - в экспоненте фигурирует не теплота десорбции, а разность энергий активации сорбции и десорбции. Очевидно, что принципиального различия в результатах обработки экспериментальных данных по формулам (2.13) и (2.2) обнаружить не удастся, и все выводы, полученные в результате использования формулы (2.2) (численные значения энергии и коэффициента $P_0 = AT$), годятся и для формулы (2.13), так как температурные интервалы изостерических измерений обычно невелики.

Для случая $T = \text{const}$ уравнение состояния приобретает вид

$$\Theta = BP / (1 + BP) , \quad (2.14)$$

где

$$B = \exp(\Delta E/RT) / dT , \quad (2.15)$$

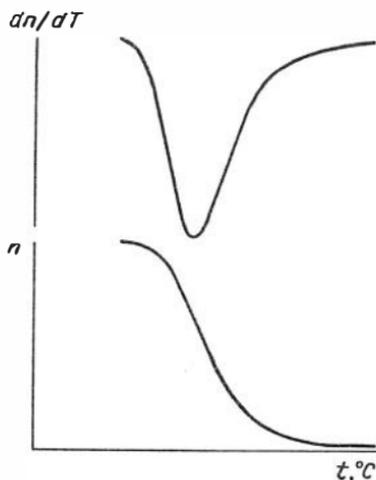
что соответствует форме уравнения Лэнгмюра, которое удовлетворительно описывает сорбцию газов на цеолитах [1].

Наконец, для случая $P = \text{const}$

$$\Theta = (1 + BT \exp(-\Delta E/RT))^{-1} ; B = d / P . \quad (2.16)$$

Эту формулу сравнить не с чем. Изобары сорбции газов на цеолитах до сих пор никакими формулами не описывались. Графически зависимость $n(T)$ и $n'(T)$ показана на рисунке 2. Вид обеих кривых соответствует получаемым экспериментально [21] зависимостям $m(T)$ и $m'(T)$. Естественно, такой вид кривой дегидратации может быть толь-

Рис. 2. Температурная зависимость содержания воды (n) и первая производная ее по температуре (dn/dT) в соответствии с формулой (2.16).



ко у цеолита, не претерпевающего никаких структурных изменений. В случае фазового перехода со скачкообразным изменением свойств (катионное окружение молекул воды, число позиций их, параметры элементарной ячейки) скачкообразно может меняться и равновесное содержание H_2O в структуре. В этом случае коэффициенты уравнения состояния до и после фазового перехода различаются.

2.3. Применение уравнения состояния для изучения дегидратации природных цеолитов

Проверку соответствия формулы (2.16) экспериментальным данным проиллюстрируем результатами изобарических измерений пяти природных гидротермальных цеолитов.

Измерения потери массы образцами при заданных температурах проводились на термовесах ТГ50 комплекса "Меттлер ТЯ-3000". Навеска мелко растертого образца (от 30 до 50 мг) помещалась в печь и нагревалась до заданной температуры, после чего вес непрерывно регистрировался до окончания дегидратации. Дегидратация считалась законченной, когда скорость потери веса приближалась к значению 1 мкг за 5 мин. Затем образец или

нагревался до следующей температуры, или охлаждался. Повторные измерения охлажденных образцов не проводились.

Элементарная ячейка натролита (Хибинь) имеет состав



Потеря массы натролита при нагревании измерена в 12-ти точках (рис. 3). До 200°C потеря массы невелика (<0,1%), дегидратация

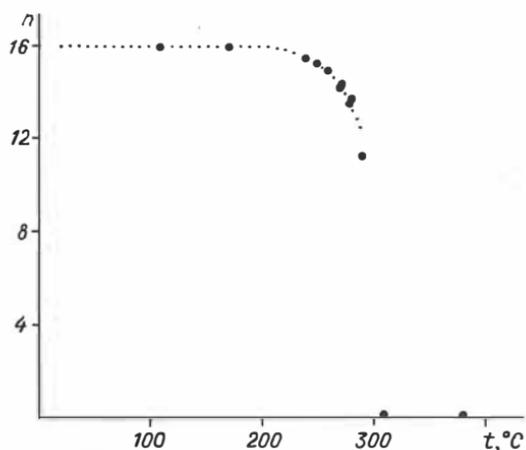


Рис. 3. Зависимость количества молекул воды в ЭЯ натролита от температуры. Пунктиром показаны расчетные значения.

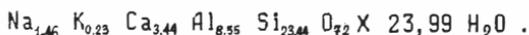
практически не заметна. От 240 до 290 °C масса образца уменьшается с температурой. Это участок плавного изменения содержания воды в натролите. При температурах 310°C и выше масса образца постоянна, дегидратация завершилась.

Вся дегидратация натролита в данном случае проходит в интервале температур 240 – 310°C. По данным [12], дегидратация натролита при содержаниях от 16 до 8 молекул H₂O на элементарную ячейку проходит без изменения структуры. При содержании в элементарной ячейке менее 8 молекул H₂O натролит испытывает фазовое превращение натролит - *l*-метанатролит.

Результаты наших измерений согласуются с таким описанием дегидратации натролита. При 290°C (максимальная температура, при которой образец содержит воду) в элементарной ячейке оставалось 11,3 молекул воды. Время, за которое в образце установилось равновесное содержание воды, составило 420 минут. При 300°C равновесного содержания достичь не удалось: время превысило 540 мин. При 310°C за 255 мин образец дегидратировался полностью.

Сообщавшиеся ранее [60] результаты измерений изобарической дегидратации натролита, видимо, неверны. Была обнаружена двухстадийная дегидратация. На первом этапе (150 - 250°C) теряется 6 % исходной массы, на втором (330 - 380°C) - еще 5%. Эти данные с большой точностью совпадают с результатами измерений сколецита, приведенными в той же работе. Образцы в статье [60] не охарактеризованы, и судить о правильности их определения трудно. В более поздней публикации [2] температурная зависимость массы натролита соответствует полученной нами.

Элементарная ячейка гейландита (р.Нидим, Сибирская платформа) имеет состав



Равновесное содержание воды при заданных температурах измерено в 25 точках. Вес образца монотонно уменьшается во всем интервале измерений от комнатной температуры до 590°C (рис. 4). Плавное из-

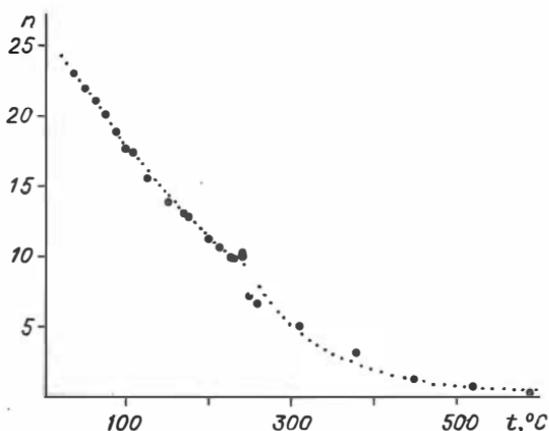


Рис. 4. Зависимость количества молекул воды в 3Я гейландита от температуры. Расчет по формуле (2.16) проведен по двум независимым участкам: $T \leq 240^\circ\text{C}$ и $T \geq 250^\circ\text{C}$.

менение веса происходит от комнатной температуры до 240°C и от 250°C до максимальной температуры измерений. На интервале 240 - 250°C зависимость равновесного содержания воды в образце от температуры испытывает разрыв.

Величина скачка определялась следующим образом. Аппроксимирующий полином

$$f = \begin{cases} a + bT + cT^2 & ; 200 \leq T \leq 240^\circ\text{C} \\ a + bT + cT^2 - \Delta m & ; 250 \leq T \leq 310^\circ\text{C} . \end{cases}$$

Минимизировалась сумма квадратов отклонений

$$\sum_i (m_i - f(T_i))^2 = \min,$$

где m_i - содержание воды в цеолите при температуре T_i . Значение Δm , полученное методом наименьших квадратов, равно 1,62%. Этот скачок массы связан с фазовым переходом гейландит - гейландит В /51/. При этом скачкообразно уменьшаются параметры элементарной ячейки /61/. Существование фазового перехода при дегидратации - основной диагностический признак, отличающий гейландит от клиноптилолита (см. гл. 4). На графиках ДТА и ДТГ фазовый переход виден как узкий пик /62/. Температура максимума пика при непрерывном нагревании смещена в сторону более высоких температур по сравнению со скачком массы при равновесных условиях.

Дегидратация гейландита в сходных условиях изучалась ранее /60/. Наряду со скачкообразным изменением массы вблизи 220°C была обнаружена аналогичная аномалия около 120°C. Впоследствии сходное поведение для образцов гейландитов не наблюдалось ни разу. В наших измерениях никакого скачка при этой температуре не обнаружено. И.А.Белицкий /2/ температурную зависимость массы измерял с большим шагом по температуре и никаких скачков не обнаружил.

Фазовый переход гейландит - гейландит В для нашего образца начался при содержании $9,7 \pm 0,5$ молекул H_2O на элементарную ячейку и завершился при $7,2 \pm 0,5$ молекул. В процессе фазового перехода из элементарной ячейки ушло 2,5 молекулы H_2O . В этом же образце при дегидратации в вакууме фазовый переход начался при 10,5, завершился при 7,5 молекул H_2O на элементарную ячейку /13/. При дегидратации непрерывным нагреванием фазовый переход в этом же образце начался при $10,9 \pm 1,0$ и сопровождался потерей $2,6 \pm 0,5$ молекул H_2O на элементарную ячейку (расчет по данным работы /3/).

Из рисунка 4 видно, что уже минимальное нагревание от комнатной температуры вызывает заметную дегидратацию образца. По первым трем точкам (35, 50 и 62°C) определен температурный коэффициент массопотери $\mu = 1/m_c \cdot dm/dT = 4 \cdot 10^{-4} K^{-1}$.

Элементарная ячейка шабазита (р.Хилок, Забайкалье) имеет состав $Na_{0,24} K_{0,10} Ca_{1,65} Al_{3,79} Si_{2,25} O_{24} \cdot 11,94 H_2O$.

Равновесное содержание воды измерено при 24 различных температурах (рис. 5). Масса образца плавно уменьшается от комнатной температуры до максимальной температуры измерений (550°C). Для

Рис. 5. Зависимость количества молекул воды в ЗЯ шабазита от температуры.

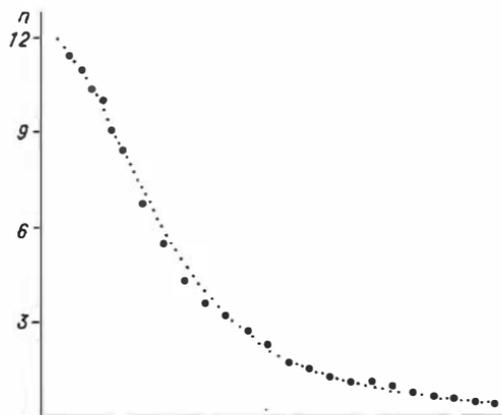


Рис. 6. Зависимость количества молекул воды в ЗЯ морденита от температуры.

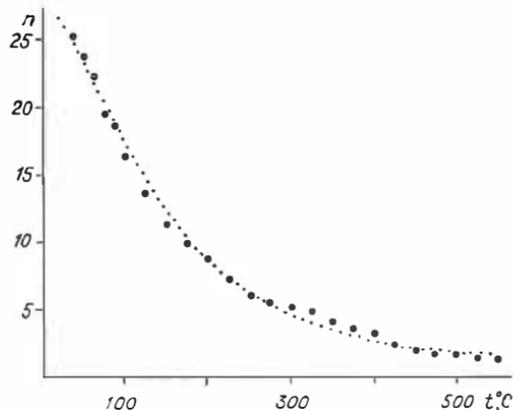
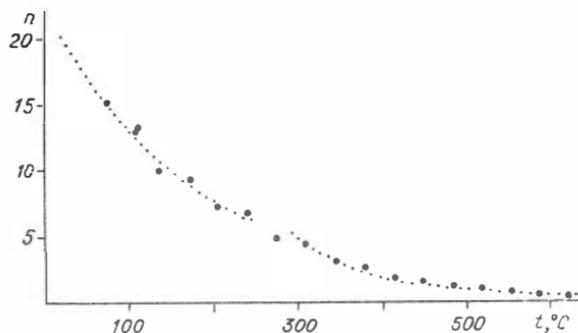


Рис. 7. Зависимость количества молекул воды в ЗЯ клиноптилолита от температуры. Расчет по формуле (2.16) проведен по двум независимым участкам: $T \leq 240^\circ\text{C}$ и $T \geq 250^\circ\text{C}$.



первых трех точек определенное как и для гейландита значение коэффициента температурной массопотери $\mu = 7 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

Фазовые переходы в шабазите при дегидратации ранее не обнаруживались, но имеются данные о сжатии каркаса по мере удаления воды /74/. По крайней мере фазовых переходов первого рода (скачкообразное изменение содержания воды) в данном образце при нагревании до 550°C не зарегистрировано (см. рис. 5).

Имеются более ранние результаты исследования дегидратации шабазита /60/. Согласно с нашими данными хорошее. Совпадает не только вид кривой, но и численные значения потери массы. К примеру, в работе /60/ при 400°C потеря массы составляет 19,24%, наше значение - 19,48%. Аналогичная величина в статье /2/ равна 19,33%.

Элементарная ячейка морденита (р.Нидым, Сибирская платформа) имеет состав $\text{Na}_{4,08} \text{K}_{0,08} \text{Ca}_{1,92} \text{Al}_8 \text{Si}_{40} \text{O}_{96} \times 26,71 \text{H}_2\text{O}$.

Равновесное содержание воды измерено при 24 различных температурах (рис. 6). Масса образца плавно уменьшается от комнатной температуры до максимальной температуры, достигнутой при измерениях (550°C). Как и в случае гейландита и шабазита, минимальное нагревание от комнатной температуры вызывает заметную дегидратацию образца. Значение температурного коэффициента массопотери, рассчитанного по первым трем точкам: $\mu = 6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

Морденит - самый термостабильный цеолит. При нагревании вплоть до 800°C никаких изменений в его каркасе не обнаруживается /74/, дегидратация протекает монотонно и непрерывно. Общий вид кривой очень похож на кривую потери массы для шабазита.

Элементарная ячейка клиноптилолита (Тедзами, СССР) имеет состав $\text{Na}_{2,61} \text{K}_{0,48} \text{Ca}_{1,60} \text{Al}_{16,64} \text{Si}_{29,45} \text{O}_{72} \times 20,76 \text{H}_2\text{O}$.

Равновесное содержание воды в образце измерено в 18-ти точках (рис. 7). Клиноптилолит - структурный аналог гейландита. Главное различие между этими минералами - отсутствие фазового перехода при дегидратации клиноптилолита.

Измерения клиноптилолита проводились с целью изучения хода дегидратации именно в той области температур и содержаний H_2O , где имеется фазовый переход у гейландита.

Уравнение (2.16) может быть преобразовано к виду

$$\ln \frac{n_0 - n}{nT} = \ln G - \frac{\Delta E}{RT} \quad (2.17)$$

В координатах

$$X = \frac{1}{T}; \quad Y = \ln \frac{n_0 - n}{nT} \quad (2.18)$$

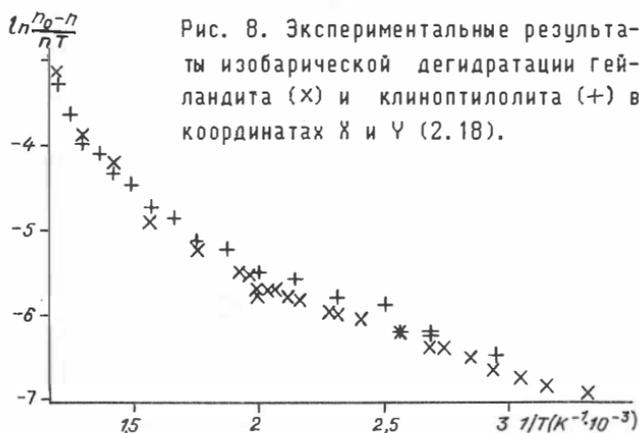
экспериментальные точки должны ложиться на прямую, наклон которой зависит от разности энергий активации прямой и обратной реакций (сорбции и десорбции).

Для расчета параметров b и ΔE необходимо знать количество позиций молекул H_2O в структуре цеолита.

Структура различных образцов гейландита и клиноптилолита определялась в ряде публикаций [59, 43, 50]. Число позиций H_2O на элементарную ячейку указывается в них с какой-то степенью достоверности 28, 34 и 30 соответственно. Нам нужно остановиться на одном значении.

При температурах ниже фазового перехода коэффициенты корреляции для гейландита при использовании значений $n_0 = 28$ и $n_0 = 34$ почти одинаковы: $-0,99155$ и $-0,99154$, для $n_0 = 30$ - немного больше: $-0,99283$. Во всех трех случаях согласие теории с экспериментом очень хорошее. В дальнейшем будем принимать для гейландитов и клиноптилолитов $n_0 = 30$.

Для температур выше фазового перехода коэффициент корреляции хуже: $-0,91$. На рисунке 8 показаны экспериментальные результаты в



координатах X и Y (2.18). Точки графика ложатся на прямую. В предположении постоянства коэффициентов уравнения (2.16) можно

рассчитать значения $\rho(T)$ (см. рис. 4, где точками обозначены расчетные данные). Наибольшие различия между экспериментальными значениями и расчетными оказываются вблизи фазового перехода.

Расчет коэффициентов для клиноптилолита был проведен аналогичным образом: для $T < 250^\circ\text{C}$ коэффициент корреляции $-0,97$, для $T \geq 250^\circ\text{C}$ $-0,93$ (см. рис. 8). Клиноптилолит не имеет фазового перехода при дегидратации, но измерения этого образца в высокотемпературной камере Гинье-Ленне обнаружили в той же температурной области резкое уменьшение параметров элементарной ячейки (см. гл. 4). Изменения структуры при дегидратации в клиноптилолите и гейландите носят схожий характер, но в гейландите эти изменения происходят по типу фазового перехода первого рода (с разрывом свойств), а в клиноптилолите - по типу фазового перехода второго рода (непрерывным образом). Значения коэффициента B и энергии активации ΔE для гейландита и клиноптилолита оказались близки в обоих температурных интервалах:

	Гейландит		Клиноптилолит	
	$T < 250^\circ\text{C}$	$T \geq 250^\circ\text{C}$	$T < 250^\circ\text{C}$	$T \geq 250^\circ\text{C}$
B, K^{-1}	0,035	4,2	0,052	6,0
$\Delta E, \text{кДж/моль}$	9,15	29,6	8,36	31,0

Количество позиций молекул H_2O в структуре натролита - 16 на элементарную ячейку /63/. Расчет значений B и ΔE проводился по измерениям выше 240°C . Потери массы 0,05 и 0,06% при температурах соответственно 107 и 170°C находятся на уровне ошибки эксперимента и в расчет не принимались. Полученные методом наименьших квадратов значения $B = 2,76 \times 10^6 \text{K}^{-1}$, $\Delta E = 105 \text{кДж/моль}$, коэффициент корреляции $-0,95$ (рис. 9).

В элементарной ячейке шабазита могут расположиться 13 молекул H_2O /13/. Расчет энергии активации и коэффициента проводился по всем экспериментальным точкам. Методом наименьших квадратов получены значения $B = 0,477 \text{K}^{-1}$, $\Delta E = 17,9 \text{кДж/моль}$, коэффициент корреляции $-0,996$ (рис. 10).

Количество позиций молекул H_2O в структуре морденита экспериментально не определялось, хотя сама структура морденита расшифрована /57/. В работе /26/ были совокупно определены позиции молекул воды и катионов, но разделение не проделано, и количество именно молекул воды не известно. Кроме того, группа симметрии для водно-катионной подсистемы ($\text{Cmc}2_1$) была определена отличной от

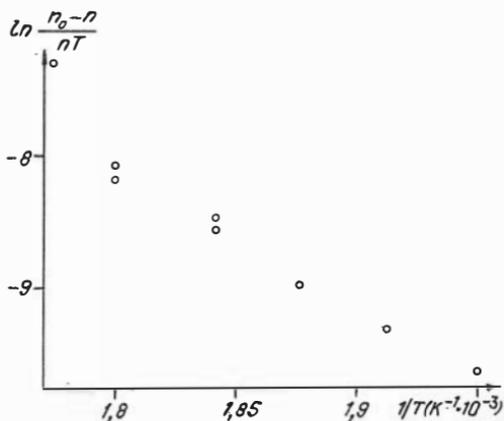


Рис. 9. Экспериментальные результаты изобарической дегидратации натролита в координатах X и Y (2.18).

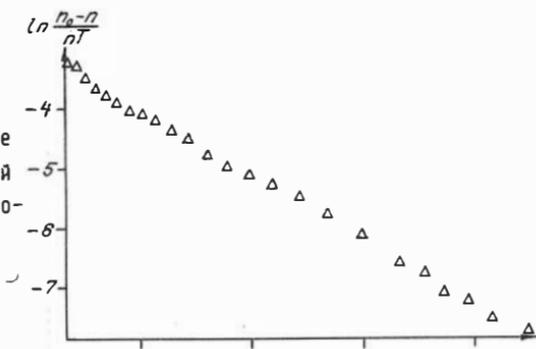


Рис. 10. Экспериментальные результаты изобарической дегидратации шабазита в координатах X и Y (2.18).

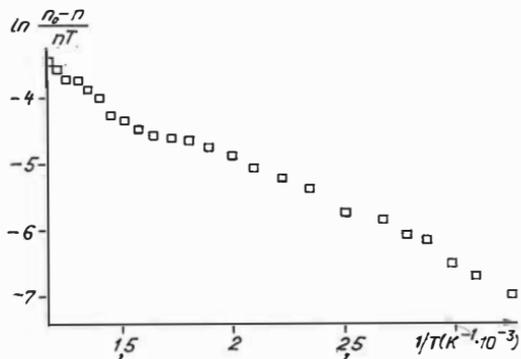


Рис. 11. Экспериментальные результаты изобарической дегидратации морденита в координатах X и Y (2.18).

группы симметрии каркаса. Для определения максимального числа молекул H_2O в структуре морденита проводился расчет коэффициентов корреляции при подстановке различных значений n_0 . Наилучшее соответствие получено для $n_0 = 31$ (коэффициент корреляции $-0,9926$) и $n_0 = 32$ (коэффициент корреляции $-0,9925$). В группе симметрии C_{2v} (так же как и в группе симметрии C_{2h}) число позиций должно быть четным. По этим соображениям максимально возможное число молекул H_2O в элементарной ячейке морденита должно быть 32 ($G = 0,18 \text{ K}^{-1}$, $\Delta E = 13,55 \text{ кДж/моль}$, рис. 11).

Для всех изученных нами цеолитов описание изобарических данных формулой (2.16) дает хорошие результаты (коэффициент корреляции в координатах $X - Y$ (2.18) не хуже $-0,9$). Мы считаем, что в равновесных условиях количество воды в цеолите однозначно зависит от температуры и давления паров H_2O и

- определяется уравнением состояния типа (2.12);
- при фазовых переходах меняется скачком, и в области стабильности каждой отдельной фазы коэффициенты уравнения состояния постоянны;
- определяет фазовое состояние цеолита.

Последнее утверждение относится не только к равновесным условиям. Вид уравнения состояния (2.12) конечно же нельзя считать окончательным из-за простоты его вывода и неучета многих факторов. Оно может с успехом использоваться для качественного понимания взаимозависимости количества воды в цеолите, температуры, давления паров и фазового состояния цеолита в целом. Полезным окажется уравнение (2.12) и при изучении дегидратации цеолитов непрерывным нагреванием.

Анализ уравнения состояния может дать ответ на вопрос, при какой температуре начинается дегидратация цеолита и при какой заканчивается. Для низких температур в показателе экспоненты стоит большое отрицательное число, и зависимость от температуры заполнения цеолита водой на начальном участке дегидратации приближенно описывается

$$\Theta \approx 1 - G \exp(-\Delta E/RT). \quad (2.19)$$

Чем больше значение ΔE , тем круче экспонента. Для натролита такой характер зависимости $n(T)$ просматривается очень наглядно (см. рис. 3.). Решение первой части вопроса сводится к определению температуры, при которой экспонента становится существенной.

Для комнатной температуры ($T = 293,15 \text{ K}$) численные значения слагаемого $G \exp(-\Delta E/RT)$ равны для натролита $1,6 \cdot 10^{-10}$, для гейландита 0,24, для клиноптилолита 0,49, для шабазита 0,09, для морденита 0,20. Значения G и ΔE взяты из результатов изобарических измерений. Только для натролита отличие числа заполнения от единицы можно считать незначительным и, следовательно, утверждать, что все остальные цеолиты дегидратируются уже при комнатной температуре. Если за начало дегидратации принять потерю 0,1% исходной массы (термовесы достаточно уверенно регистрируют такую потерю), то для натролита дегидратация начинается при 493 K.

Для высоких температур, когда

$$G \exp(-\Delta E/RT) \gg 1, \quad (2.20)$$

уравнение (2.16) принимает вид

$$\theta \approx \exp(\Delta E/RT)/GT. \quad (2.21)$$

Присутствие воды в цеолите в соответствии с этой формулой не ограничивается какой-либо фиксированной температурой. И для второй части вопроса об окончании дегидратации ответ можно дать лишь условный: указать температуру, когда содержание воды становится меньше некоторого заданного значения. Неопределенность потери после прокаливания для цеолитов составляет приблизительно 0,5% начальной массы. Если исходить из этой цифры, то температура окончания дегидратации гейландита 520, клиноптилолита - 505, шабазита - 665 и морденита - 685 °C. Дегидратация натролита заканчивается сразу после фазового перехода натролит \rightarrow \mathcal{L} -метанатролит.

Все эти расчеты справедливы, естественно, только для сохраняющегося кристаллического каркаса. Разрушение каркаса ограничивает сорбцию. Механизм разрушения структуры рассматривается в гл. 3.

2.4. Дегидратация непрерывным нагреванием

В динамическом режиме дегидратация цеолитов изучалась методами термогравиметрии и дериватографии. Основные количественные параметры, получаемые при этом: количество пиков массопотери (для дериватографии еще и теплопоглощения), соотношение интенсивнос-

тей пиков, температуры пиков, численные значения потери массы на различных этапах дегидратации. Детальное изучение образца по этой схеме дает большой объем информации. При изучении различных образцов одного и того же цеолита из разных месторождений объем информации еще более возрастает. Выявление особенностей, присущих цеолиту как индивидуальному минералогическому виду, из всего объема фактического материала превращается в очень сложную задачу. Дополнительные трудности возникают из-за неодинаковости условий проведения измерений. Скорость нагревания образца, атмосфера над образцом, плотность набивки образца в тигель, размер частиц, наконец, просто количество измеряемого образца – все это меняет условия дегидратации и вконец запутывает исследования. В лучшем случае добросовестный исследователь просто приводит весь набор информации об эксперименте, которым он располагает.

Дифференциальная сканирующая калориметрия как количественный метод в такой ситуации бессильна. В работе /45/ приводится сравнение экспериментальных результатов, полученных разными авторами при изучении термической дегидратации цеолитов на ДСК. Это сравнение заключается в подробном пересказе условий экспериментов и графической демонстрации результатов (рис. 12), где наглядно видны проблемы изучения дегидратации цеолитов методом ДСК.

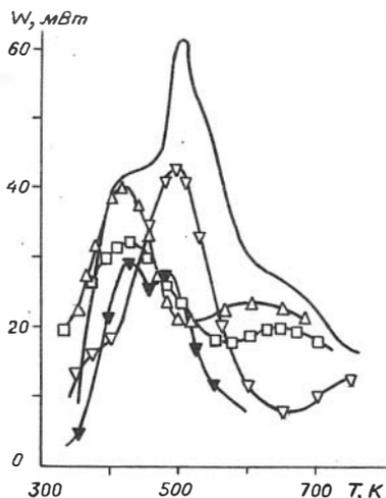


Рис. 12. Сравнение ДСК-кривых для филлипсита (—), Na-A (Δ), K-A (\square), Ca-A со степенью заполнения 97% (\blacktriangledown) и Ca-A со степенью заполнения около 30% (\diamond). Рисунок взят из работы /45/:

В соответствии с предложенным выше механизмом дегидратации цеолитов, зависимость содержания воды в образце от температуры при отсутствии фазовых переходов – плавная кривая, описываемая формулой (2.16). При наличии фазовых переходов эта зависимость – кусочно-гладкая кривая с разрывами в точках фазовых переходов. Коэффициенты формулы для участков, разделенных фазовым переходом, различны.

При описании дегидратации цеолита кинетическим уравнением

$$d\alpha/dt = A_0(1-\alpha)^n \exp(-E/RT) \quad (2.22)$$

(α – степень превращения исходного вещества, A_0 , E и n – постоянные параметры [21]) уменьшение скорости нагрева (v) приводит к неограниченному росту производной массы по температуре:

$$dm/dT = 1/v \, dm/dt \rightarrow -\infty \text{ при } v \rightarrow 0. \quad (2.23)$$

Действительно, кинетическое уравнение применимо в области, где исходная фаза нестабильна, ее превращение – дело времени.

Именно такой механизм дегидратации работает при фазовых переходах в цеолитах. Примером может быть дегидратация при превращении гейландит – гейландит В: 1,67% массы теряется образцом за 575 мин при 250°C и за 160 мин при 260°C. При отсутствии фазового перехода уравнение (2.22) для описания дегидратации цеолитов неприменимо.

При исследовании цеолитов нагреванием с предельно малыми скоростями ($v \rightarrow 0$) зависимость $n(T)$ в случае отсутствия фазовых переходов должна приближаться к равновесной, соответствующей формуле изобары. При этом зависимость $m'(T)$ приближенно описывается формулой

$$\frac{dm}{dT} \approx v m_0 \frac{M_{H_2O}}{M_k + n(T_0) M_{H_2O}} \cdot \frac{dn}{dT}, \quad (2.24)$$

где m_0 – исходная (перед началом измерений) масса образца, $n(T_0)$ – количество молекул H_2O в элементарной ячейке в исходном состоянии, M_{H_2O} – молекулярная масса воды, M_k – молекулярная масса элементарной ячейки дегидратированного цеолита.

Если сделать замену

$$x = \Delta E/RT, \quad (2.25)$$

то условие нахождения экстремума первой производной dn/dT задается выражением

$$x^2 \exp(x) = (x^2 + 4x + 2) 6\Delta E/Rx. \quad (2.26)$$

Максимум пика дегидратации должен приходиться на

$$n_m/n_o = (1 + G\Delta E/RX \exp(-X))^{-1}, \quad (2.27)$$

где n_m - количество молекул воды в элементарной ячейке цеолита, при котором производная dn/dT имеет максимальное значение. Максимальная скорость массопотери

$$\frac{dm}{dt} = \nu m_o \beta \frac{G(1+X)}{1 + \frac{G\Delta E}{RX} \exp(-X)} \exp(-X), \quad (2.28)$$

где β - массовая доля воды в цеолите к началу измерений.

Таким образом, в соответствии с предложенным механизмом дегидратации цеолитов, образец, не испытывающий при термическом обезвоживании фазовых переходов, должен иметь всего один пик массопотери (и теплопоглощения), содержание воды в цеолите при температуре пика и скорость потери массы определяются коэффициентами уравнения изобары G и ΔE по формулам (2.26), (2.27) и (2.28).

В случае фазовых переходов дегидратация цеолитов включает два компонента: один соответствует плавному уходу воды, другой - скачкообразному изменению содержания воды в структуре и описывается кинетическим уравнением (2.22).

Для проверки правильности предложенного описания механизма дегидратации цеолитов в сканирующем режиме приведем результаты измерений четырех (без клиноптилолита) цеолитов, уже изученных в равновесных условиях. В таблице 4 приведены рассчитанные значения

Таблица 4

Характеристические параметры дегидратации природных цеолитов

Цеолит	X	n_m/n_o		$1/\nu m_o \cdot dm/dt \cdot 10^3, K^{-1}$		T_p, K
		расчет	эксперим.	расчет	эксперим.	
Натролит	21,39	0,54	0,03-0,18	2,52	1,04	590
Гейландит	3,32	0,70	0,53	0,56	0,61	331
Шабазит	5,75	0,64	0,61	1,10	1,15	374
Морденит	4,77	0,66	0,56	0,72	0,76	341

X , n_m/n_o и $1/\nu m_o \cdot dm/dt$ для этих цеолитов, там же содержатся экспериментально определенные значения n_m/n_o и $1/\nu m_o \cdot dm/dt$ ($\nu = 2$

К/мин). Для гейландита, шабазита и морденита согласие расчетных значений с экспериментальными хорошее, для натролита – заметно хуже.

Измерения проводились на скоростях нагревания 1, 2, 4, 8, 16 и 20 К/мин. На рисунке 13 показаны значения ρ_m/ρ_0 в точке максимума скорости массопотери для всех четырех цеолитов при различных скоростях нагревания, на рисунке 14 – значения $1/v_{m_0} \cdot dm/dt$.

Самые большие изменения наблюдаются у натролита, затем – у пика фазового перехода гейландита. Во всех остальных случаях в полном соответствии с формулой (2.24) величина $1/v_{m_0} \cdot dm/dt$ практически постоянна, что подтверждает предположение об отличии механизмов (и, соответственно, способов описания) дегидратации натролита и гейландита в области второго пика.

Предлагаемые в данной работе значения ρ_m/ρ_0 и $1/v_{m_0} \cdot dm/dt$ в качестве величин, характеризующих процесс дегидратации цеолитов, никогда до сих пор не использовались. В любой работе, посвященной термической дегидратации цеолитов, первой экспериментально определяемой величиной всегда оказывается температура максимума массопотери (или теплопоглощения) – пик дегидратации. На рисунке 15 показана зависимость температуры пика дегидратации от скорости нагревания. Для всех четырех цеолитов (пять пиков) изменения температур пиков с изменением скоростей очень значительны (десятки градусов). Информативность значений T_p весьма сомнительна. К примеру, для гейландита, шабазита и морденита значения T_p при скорости нагревания 1 К/мин составляют 397, 396 и 398 К соответственно, а для скорости нагревания 20 К/мин – соответственно 441, 448 и 436 К. Какую дополнительную информацию можно из этого извлечь? Примеров использования зависимости T_p от скорости нагревания мы в литературе не нашли. Равновесные значения температуры пика определены из значения X

$$T_p = \Delta E/RX \quad (2.29)$$

и приведены в таблице 4. Все равновесные значения температур максимума массопотери оказываются ниже значений, определяемых экспериментально в динамическом режиме.

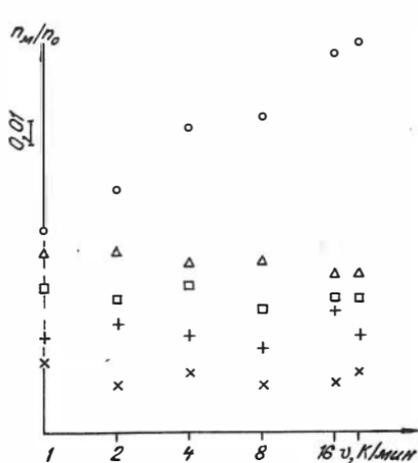


Рис. 13. Зависимость степени заполнения в точке максимума (n_M, n_0) от скорости нагревания для натролита (○), гейландита (x - без фазового перехода, + - с фазовым переходом), шабазита (Δ) и мordenита (□).

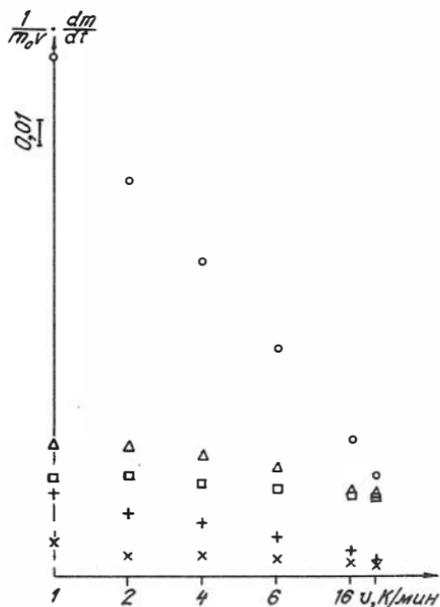


Рис. 14. Зависимость скорости массопотери $1/m_0 v \cdot dm/dt$ в точке максимума для натролита (○), гейландита (x - без фазового перехода, + - с фазовым переходом), шабазита (Δ) и мordenита (□) от скорости нагревания.

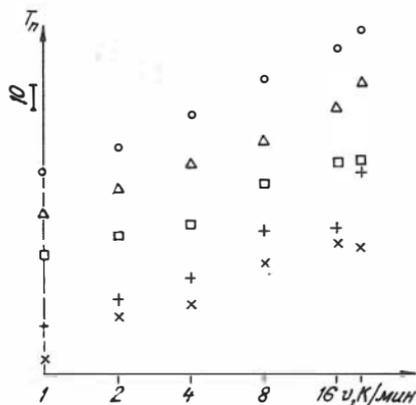


Рис. 15. Зависимость температуры пика скорости массопотери от скорости нагревания для натролита (○), гейландита (x - без фазового перехода, + - с фазовым переходом), шабазита (Δ) и мordenита (□).

В заключении рассмотрения механизма дегидратации цеолитов перечислим основные выводы этой главы :

1. Содержание воды в цеолите при стабильной структуре определяется динамикой сорбции и десорбции и в равновесных условиях описывается уравнением состояния типа (2.12).

2. При фазовом переходе меняются численные значения коэффициентов уравнения состояния.

3. При дегидратации в режиме непрерывного нагрева содержание воды и скорость массопотери хорошо согласуются с предсказываемыми для равновесных условий.

ГЛАВА 3 ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ ЦЕОЛИТОВ

3.1. Что понимается под термостабильностью

Термостабильность – одна из важнейших в практическом отношении физико-химических характеристик цеолитов, ею определяются температурные границы возможности использования уникальных свойств цеолитов, а в некоторых случаях термостабильность выдвигается, как это имеет место для ряда гейландит-клиноптилолит (см. гл. 4), на роль основного диагностического признака. Способы определения термостабильности зависят, как правило, от конкретной узкой специализации исследователя и аппаратуры, которой он располагает. Само толкование термина "термостабильность" (или "термостойкость") различными авторами достаточно произвольно.

Термический анализ определяет термостабильность как температуру экзотермического пика при прокаливании цеолитов /9/.

Калориметрия регидратации определяет термостабильность по изломам на графиках $Q(t)$ и $m(t)$, соответствующих зависимостям теплоты регидратации и потери массы от температуры прокаливания /13/.

Регидратационная способность цеолитов определяет термостабильность по температуре, после нагревания до которой сорбция воды становится невозможна /2/.

Рентгенографические измерения определяют термостабильность цеолитов по:

- наличию или отсутствию фазового перехода при дегидратации /9, с. 470/.
- степени сохранности отражений после прокаливания образца при нескольких фиксированных температурах /35/;
- величине так называемой относительной процентной суммы, где из геометрических соображений определяется правило нахождения численного параметра термостабильности /14/;
- температуре, при которой на порошковых рентгенограммах появляются признаки разрушения цеолита, и по температуре, при которой степень разрушения цеолита составляет 50% /9, с. 510/.

Перечисленные выше способы определения термостабильности, далеко не все из имеющихся в литературе, друг с другом никогда и никак не соотносились. Применялись такие способы, в основном, для изучения ионообменных форм синтетических цеолитов и природных цеолитов ряда гейландит-клиноптилолит: именно эти цеолиты находят практическое применение. Единой концепции температурного разрушения цеолитов до сих пор не выработано.

3.2. Описание термического разрушения

И.Е. Нистратова и др.* термическое разрушение цеолитов описывают как кинетический процесс

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_0 (1-\alpha)^n \exp(-E/RT) \quad (3.1)$$

в полном соответствии с механизмом дегидратации цеолитов, использованным в работе [21]. Если предположение о кинетическом характере разрушения цеолитов верно, то все характеристики термостабильности должны содержать не только характерные температуры, но и сводку тепловой предистории образца (скорость нагревания, время изотермической выдержки и т. д.):

$$\alpha = f(t, T). \quad (3.2)$$

Наши результаты свидетельствуют о независимости степени разрушения цеолита от времени прокаливания (речь не идет, разумеется, о временах геологического масштаба). На рисунке 16 показана степень сохранности структуры клиноптилолита месторождения Шивиртуй после прокаливания при 500 °С от 0,5 до 10 ч. В пределах экспериментального разброса изменение степени сохранности не обнаруживается:

$$\alpha = f(T). \quad (3.3)$$

Исходя из предположения исключительно температурной зависимости степени разрушения цеолита, мы предлагаем следующую модель разрушения структуры.

Самое простое математическое описание разрушения кристалли-

*Нистратова И.Е., Пилюян Г.О., Батишвили Т.В. Сравнительное исследование термостойкости филлипсита из Грузии и США. Доклад на Науч. конф. "Исследование и применение природных цеолитов". (Тбилиси, 19-21 окт. 1988 г.).

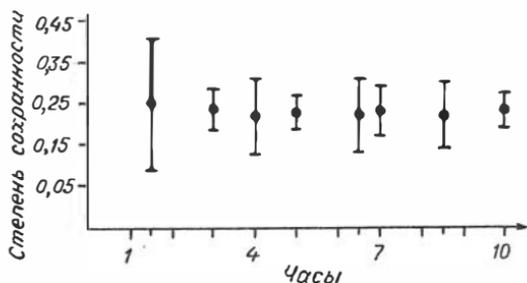


Рис. 16. Степень сохранности структуры клинотилолита в туфе по рентгеновским данным после прокалывания при 500 ° C.

ческой структуры при нагревании иллюстрируется плавлением чистых металлов. До температуры плавления (T_0) все вещество закристаллизовано, количество кристаллической фазы — 100%, аморфной — 0%. При температурах, превышающих температуру плавления, количество кристаллической фазы — 0%, аморфной — 100%. Если обозначить через $\chi(T)$ количество кристаллической фазы при температуре T , а через $F(T)dT$ — долю вещества, плавящуюся в интервале dT в окрестности температуры T , то при любой температуре

$$\chi(T) = 1 - \int_0^T F(T) dT. \quad (3.4)$$

Для рассмотренного нами случая плавления чистых металлов

$$\chi(T) = \begin{cases} 1 & \text{при } T < T_0 \\ 0 & \text{при } T > T_0. \end{cases}$$

Функция $\chi(T)$ испытывает разрыв в точке $T=T_0$. Такому описанию соответствует дельта-функция в подинтегральном выражении

$$F(T) = \delta(T - T_0). \quad (3.5)$$

Аналогичные зависимости должны описывать структурные превращения (в том числе и разрушение) идеального кристалла, причем не имеет значения, обратимы эти структурные превращения или нет (рис. 17). В случае реального кристалла или смеси кристаллов, содержащих включения, дефекты структуры, неоднородности состава и т. д., подинтегральная функция $F(T)$ заменяется функцией нормального распределения. Нормальное или гауссово распределение определяет плотность вероятности ошибки или флуктуации:

$$F(T) = 1/\sqrt{2\pi} \cdot \exp(-(T - T_0)^2 / 2\sigma^2) \quad (3.6)$$

и описывает дисперсию свойств кристалла за счет неоднородностей структуры.

В случае отличной от нуля дисперсии "ступенька" $X(T)$ размывается, т. е. процесс разрушения структуры проходит в интервале температур, размеры которого определяются величиной дисперсии функции нормального распределения (рис. 18).

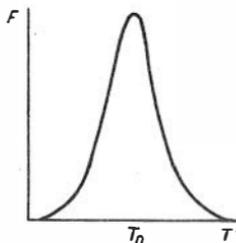
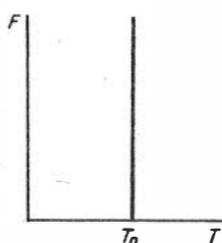
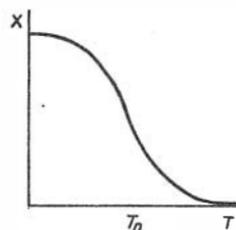
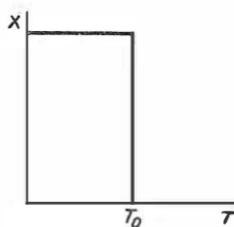


Рис. 17. Степень сохранности структуры (X) и функция разрушения (F) идеальной кристаллической структуры при отсутствии дисперсии свойств.

Рис. 18. Степень сохранности структуры (X) и функция разрушения (F) реального кристалла.

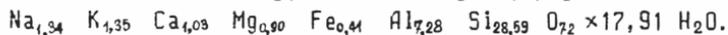
Проведение аналогии между плавлением и разрушением цеолитного каркаса не лишено оснований. В обоих случаях методы структурных исследований регистрируют исчезновение дальнего порядка в изучаемом материале, и происходит разрыв связей между атомами. В расплаве при этом ближний порядок может сохраняться, а что происходит с разрушившимся цеолитом, просто неизвестно. Лишь при дальнейшем повышении температуры рентгеноаморфный материал разрушенного цеолита начинает перекристаллизовываться в новые минералы. Единственное очевидное различие между расплавом и разрушенным цеолитом - вязкость последнего существенно больше.

Практически важные свойства цеолита определяются именно

структурой. Известно, что сорбционные и ионообменные свойства стекла, идентичного с цеолитом химического состава, ничтожны по сравнению с этими же свойствами у цеолита. Разрушение структуры цеолита должно приводить к деградации всех свойств. Температурная зависимость сохранности свойств цеолита должна быть одна и та же для разных свойств, что позволяет сравнивать результаты (T_0, σ) измерений различными методами.

3.3. Исследование термостабильности различными методами

Применение различных методов для изучения одного образца проиллюстрируем на примере цеолитового туфа из месторождения Шивыртуй. Химический состав туфа соответствует формуле



По данным РКФА, содержание цеолита ряда гейландит-клиноптилолит в туфе 80%, по данным высокотемпературной рентгенографии, туф является клиноптилолитовым, так как фаза гейландит В не регистрируется во всем интервале температур вплоть до разрушения структуры.

Проверка предложенного описания разрушения цеолита проводилась термохимическим, сорбционным и рентгенографическим методами. Рентгенографические измерения проводились после термохимических и сорбционных измерений на тех же образцах.

Результаты термохимических и параллельных им рентгенографических измерений приведены в таблице 5. Относительные интенсивности пиков отражают процент сохранности структуры:

$$I_{(\text{hk}\ell)} = I_{(\text{hk}\ell)}^{(\text{T})} / I_{(\text{hk}\ell)}^{(20^\circ\text{C})} \times 100\%. \quad (3.7)$$

Результаты термохимических измерений (ПЦА) отражают как степень дегидратации (при малых температурах прокаливания значение ΔT растет с температурой), так и степень разрушения структуры цеолита (при высоких температурах прокаливания значение ΔT уменьшается). Величина подъема температуры при регидратации цеолита (ΔT) как характеристика количества цеолитного компонента в породе рассматривается в главе 5. Для изучения термостабильности цеолита имеет смысл использовать значения ΔT только на спадающем участке кривой $\Delta T(T)$.

Сравнение данных рентгенографии и термохимического метода показывает их хорошее согласование. Так, зависимость ΔT от степени

сохранности структуры (X, %) описывается уравнением

$$\Delta T = 0,15 + 0,2144 \cdot X \quad (3.8)$$

с коэффициентом корреляции 0,99 (см. рис. 19а).

Результаты измерений сорбционной способности прокаленного ту-

Таблица 5

Результаты измерений подъема температуры при регидратации прокаленных туфов и параллельных рентгенографических определений

T, °C	I ₍₀₂₀₎	I ₍₀₀₂₎	I ₍₁₃₂₎	I ₍₀₃₅₎	I _{ср}	ΔT, °C
205	-	-	-	-	-	10,8
295	79	107	107	81	94	13,9
360	69	81	78	69	76	14,7
405	82	90	82	42	67	14,1
450	53	62	54	43	57	12,5
						12,8
500	56	52	52	30	48	10,5
550	32	36	42	38	37	7,8
610	29	36	31	11	27	5,2
690	17	33	14	6	18	3,3
795	10	0	7	0	5	1,1

фа и параллельные им результаты рентгенографии приведены в таблице 6. Сорбционная способность образца падает, хотя и незначительно, уже после прокаливания при 120 °C. Полное прекращение сорбции при максимальной температуре прокаливания (735 °C) не достигается. Согласно химического анализа, полная потеря сорбции соответствует 87,92% веса образца по сравнению с исходным.

На рисунке 19б показана корреляционная зависимость величины сорбции от степени сохранности структуры (X, %). Корреляционное уравнение:

$$m(\%) = 88,92 + 0,1124 \cdot X \quad (3.9)$$

Коэффициент корреляции 0,94. Экспериментальные точки на этом графике ложатся скорее не на прямую, а на некую S-образную кривую. Наибольшее отклонение от прямой наблюдается при значениях сохранности структуры около 50% по рентгеновским данным, объяснение можно найти в таблице 7. Дегградация сорбционной способности наступает при более высокой температуре, чем разрушение структуры:

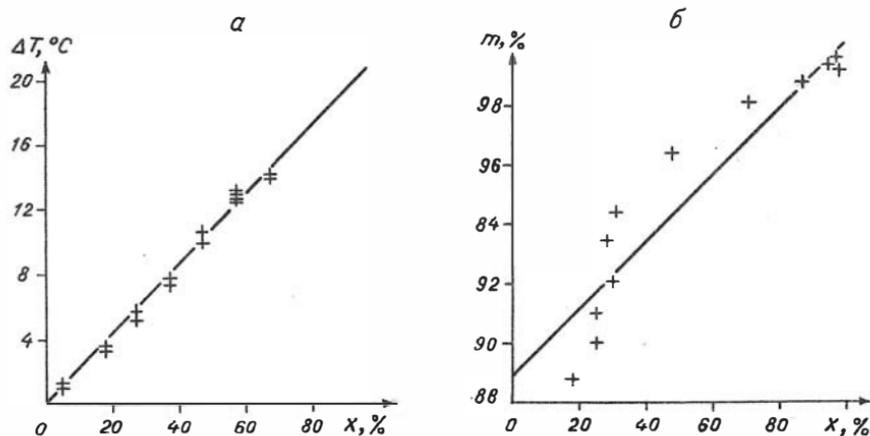


Рис. 19. Зависимость подъема температуры при регидратации (а) и массы образца (б) от степени разрушения структуры по рентгенографическим данным.

Таблица 6

Результаты измерений сорбционной способности прокаленного туфа и параллельных рентгенографических определений

$T, ^\circ\text{C}$	$I_{(020)}$	$I_{(002)}$	$I_{(132)}$	$I_{(035)}$	$I_{\text{ср.}}$	$m, \%$
120	114	88	90	95	97	99,6
225	103	98	90	87	95	99,4
240	113	92	93	95	98	99,2
310	93	81	87	88	87	98,8
390	86	69	60	67	71	98,1
475	56	45	46	46	48	96,4
530	39	29	27	29	31	94,4
570	34	28	25	23	28	93,4
605	35	31	27	26	30	92,1
635	41	19	20	21	25	91,0
690	35	25	22	19	25	90,0
735	24	16	16	17	18	88,8

сорбировать может не только кристаллическая структура, но и ее обломки, не регистрируемые рентгеновскими методами.

Зависимости измеренных величин от температуры прокаливания аппроксимировались интегралом функции нормального распределения. За исходные значения выбирались: в рентгенографии - 100% сохранности структуры, исходный образец; в сорбции - содержание воды в непрокаленном туфе при 25 °С и фиксированном давлении водяного пара ($P/P_s = 0,42$). Для термохимического метода за исходную точку принималось значение ΔT , рассчитанное по корреляционной зависимости (3.8) при 100%-ном сохранении структуры. Параметры функции нормального распределения T_0 и σ определялись минимизацией суммы квадратов отклонений экспериментальных данных от аппроксимирующей функции.

Экспериментальные зависимости и аппроксимирующие их кривые приведены на рисунке 20. Средние квадратичные отклонения экспериментальных данных от расчетных составили для рентгенографии: 5,6% (параллельно сорбции) и 2,8% (параллельно термохимическим определениям); для сорбции 0,15% исходной массы; для термохимических определений 0,36 °С.

В таблице 7 приведены значения параметров функции нормального распределения T_0 и σ , рассчитанные по результатам экспериментов, а также средние квадратичные отклонения. Видно хорошее согласие результатов рентгенографии, полученных двумя независимыми способами, несмотря на относительно низкую точность каждого измерения интегральной интенсивности. Хорошо коррелируют эти данные и с результатами термохимических измерений. Несколько хуже - с данными сорбции. Это можно объяснить сорбцией на поверхности, которая да-

Таблица 7
Параметры термостабильности цеолитового туфа Шивиртуй по данным различных методов

Метод	$T_0, ^\circ\text{C}$	$\sigma, ^\circ\text{C}$
Термохимический	485	192
Рентгенографический, параллельно термохимическому	486	188
Сорбционный	558	139
Рентгенографический, параллельно сорбции	474	210

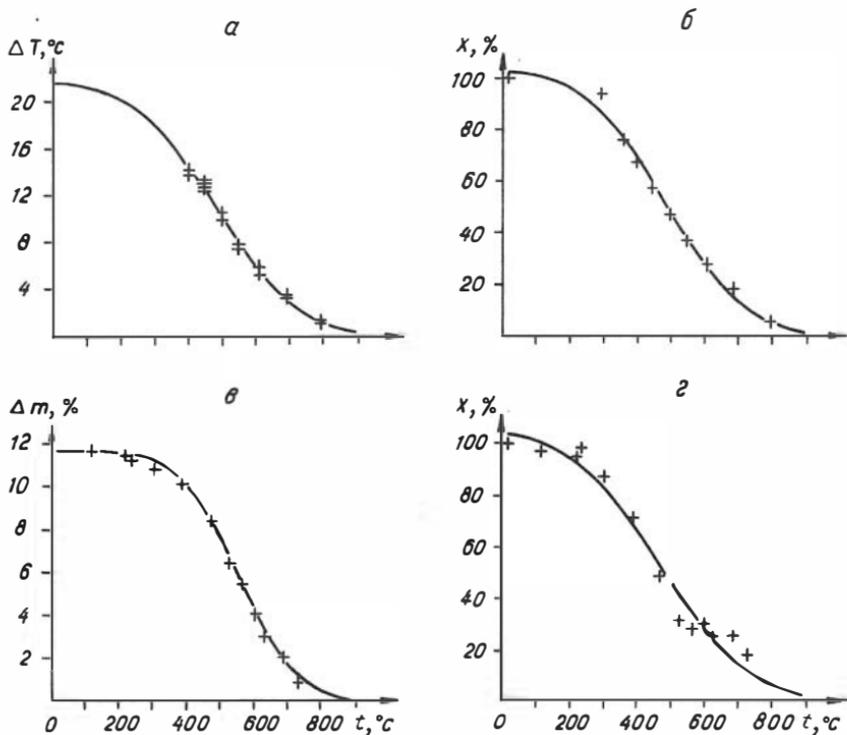


Рис. 20. Экспериментальные (+) и аппроксимационные (сплошная линия) зависимости от температуры прокаливания: подъем температуры при регидратации (а), параллельные им рентгеновские результаты (б), количество воды в туфе (в), параллельные им рентгеновские результаты (г).

ет добавку в величину внутрикристаллической сорбции и смещает значение температуры разрушения T_0 в сторону более высоких температур.

По нашему мнению, приведенный пример использования описания термического разрушения одного и того же образца цеолита по данным измерения степени сохранности различных свойств убедительно свидетельствует о возможности согласования результатов измерения термостабильности, полученных различными способами. Однако мы видим и возможные проблемы при использовании этого подхода. Самая большая трудность связана с фазовыми переходами при дегидратации.

Кинетика регидратации при фазовых переходах в цеолитах не изучалась. Впрочем, с кинетикой дегидратации при фазовых переходах дело обстоит не намного лучше. Пример изучения кинетики дегидратации приведен в гл. 4 при оценке теплоты фазового перехода гейландит – гейландит В на образце Нидым, пример кинетики регидратации – в той же главе расчет времени сорбции в воде и на воздухе. Затруднение регидратации цеолита с фазовым переходом может создать чисто технические проблемы измерения степени сохранности структуры, а влияние частичного разрушения каркаса на кинетику регидратации с фазовым переходом – вообще белое пятно. Обоснованность этих и других опасений прояснится лишь после накопления экспериментального материала, а пока предложенное описание термического разрушения цеолита продемонстрировало свои возможности при согласовании различных методов на одном образце.

3.4. Использование результатов сорбционных измерений для определения термостабильности цеолитов

Для иллюстрации возможностей этого подхода при описании термостабильности различных образцов, определенной одним и тем же методом, воспользуемся данными работы /2/. В ней приведены результаты измерений сорбции воды на цеолитах, прокаленных при различных температурах с интервалом в 50 °С.

Рассчитанные значения температуры T_0 и дисперсии, а также сведения по термостабильности этих цеолитов в традиционном изложении приведены в таблице 8. Несовпадение значений температур, характеризующих термостабильность в традиционном изложении и предлагаемом нами, лишней раз показывают, что "... совершенно очевидна необходимость проведения дальнейших исследований. Наибольшего прогресса можно было бы достичь введением стандартного метода измерения термической стабильности" /24, с. 353/.

Кратко подводя итоги этой главы, можно сказать, что предложенный способ описания термического разрушения цеолитов

– основывается на физической модели разрушения, которая может непосредственно проверяться на предмет ее пригодности к конкретному объекту;

Таблица 8

Параметры термостабильности, рассчитанные по зависимостям величин сорбции от температуры прокаливания природных и синтетических цеолитов гидротермального и туфогенноосадочного происхождения

Цеолит	T_0 , °C	σ , °C	S_0 , %	Традиционное описание термостабильности /9/
1	2	3	4	5
Природные мономинеральные цеолиты				
Феррьерит	867	17	0,84	-
Стильбит	281	73	0,72	Изменение структуры при 120 °C, решетка деформируется при 400 °C
Эпистильбит	292	69	0,64	Стабилен по крайней мере до 250 °C
α -леонгардит	264	110	1,14	-
Стеллерит	301	75	0,89	Структура не изменяется до 300 °C. Регидратируется
Гармотом	502	32	0,17	При 250 °C новая структура
Ломонтит	364	75	0,53	Изменение структуры при 500 °C. Регидратируется при $t < 200$ °C
Брюстерит	337	17	0,96	Структура не изменяется до 300 °C. Регидратируется
Эдингтонит	416	23	0,35	При 500 °C рекристаллизуется в полевой шпат
Са-томсонит	415	82	1,28	При 520 °C структура деформируется. Не регидратируется при $t > 370$ °C
Ca, Mg-томсонит	347	34	0,91	
Сколецит	391	22	0,97	Структура при 490 °C разрушается. Не регидратируется при $t > 330$ °C
Мезолит	343	11	1,20	Структура при 440-490 °C разрушается
Натролит	591	45	0,20	При 565 °C новая структура. При 785 °C аморфизация. Регидратируется при 785 °C
Левин	793	54	1,55	(Левинит) стабилен при 340 °C

1	2	3	4	5
Гмелинит	640	13	0,94	Структура изменяется при $t > 300^\circ\text{C}$
Зрионит	822	22	1,34	Структура стабильна до 750°C
К-зрионит	819	109	1,08	-
Гейландит	325	50	0,45	При 250°C образуется гейландит В. Деформируется при $t > 360^\circ\text{C}$. Природа катиона влияет на стабильность
Шабазит	782	32	0,29	Структура не изменяется до 700°C . Природа катиона влияет на стабильность
Морденит	809	14	0,27	Структура не изменяется при 800°C
Филлипсит	277	20	0,69	При $160-200^\circ\text{C}$ новая структура. Регидратируется при $t < 250^\circ\text{C}$
Синтетические цеолиты				
NaA	692	40	0,37	(Цеолит А) структура стабильна до 700°C
NaX	769	21	0,83	(Цеолит X) структура не изменяется до 700°C . Стабильность зависит от природы катиона
Цеолитсодержащие туфы				
Хонгуруу				
852-11з	695	132	0,74	
852-66	667	184	0,70	
858-2з	474	93	0,80	
852-4з	770	95	1,05	
Цаган-Цаб (МНР)				
1-37-84	689	289	0,42	
293/84	822	116	0,64	
Тушлег (МНР)	680	289	0,42	

- позволяет перейти от чисто сравнительного (более термостойкий - менее термостойкий) описания термостабильности цеолитов к численным параметрам, характеризующим температурную зависимость сохранности структуры и свойств: T_0 и $\bar{\sigma}$;

- дает возможность сравнивать термостойкость цеолитов по различным свойствам.

ГЛАВА 4
ПРОБЛЕМЫ КЛАССИФИКАЦИИ ЧЛЕНОВ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО
РЯДА ГЕЙЛАНДИТ-КЛИНОПТИЛОЛИТ

4.1. История вопроса

Гейландит и клиноптилолит имеют одинаковую кристаллическую структуру, но различаются по химическому составу. С момента установления факта схожести структур этих минералов встал вопрос о праве на существование клиноптилолита как самостоятельного минерала /46/. При недостатке экспериментальных данных о вариациях состава и свойств разделение крайних членов минералогического ряда гейландит-клиноптилолит было оправдано большим пробелом в образцах, переходных от гейландита к клиноптилолиту /62/.

Крайние члены этого минералогического ряда различаются, в первую очередь, по наличию или отсутствию фазового превращения гейландит - гейландит В при дегидратации: структуры исходного и дегидратированного гейландитов различаются. Это различие проявляется в первую очередь в параметрах элементарной ячейки.

Комбинация рентгеновской дифрактометрии и дифференциального термического анализа предлагалась как основной диагностический метод /25, 62/. В диагностике также использовались различия между гейландитами и клиноптилолитами по показателю преломления /53, 62/, по термостабильности /62, 69/, по ионообменной емкости /7/. Исходно основой для выделения клиноптилолита как самостоятельного минерала, сходного с морденитом, был химический состав /69/. В дальнейшем, после установления факта изоструктурности гейландита и клиноптилолита, химический состав стал основой для идентификации членов этого минералогического ряда. И наиболее употребительная на сегодняшний день классификация основана на единстве химического состава и термостабильности /29, 35/. Принципиальное новшество этой классификации - промежуточный тип гейландита (гейландит 2), переходный от "истинного гейландита" (гейландит 1) к "истинному клиноптилолиту" (гейландит 3). Классификация пересматривалась /10/ с целью устранения неопределенностей идентификации по химическому составу.

Понятие термостабильности, фигурирующее в классификации, используется и при упоминании о фазовом переходе гейландит - гейландит В, и при упоминании о разрушении структуры. Общепризнанного способа определения термостабильности до сих пор не существует, способа описания термического разрушения цеолита - тоже. Работы, посвященные изучению фазового перехода гейландит В - гейландит, нам не известны. Тем не менее, утверждалось [10], что предложенная классификация членов минералогического ряда гейландит-клиноптилолит позволяет четко предсказать термическое поведение образца по его химическому составу.

4.2. Вариации химического состава

Деление цеолитов ряда гейландит-клиноптилолит на три группы было предложено одновременно в двух работах [29, 35]. Химический состав занимает в этой классификации важное место. В состав гейландита входят в различном соотношении одно- и двухвалентные катионы (наиболее распространенные - Na, K, Ca, Mg), компенсирующие избыточный отрицательный заряд тетраэдров AlO_4 . Отношение количества тетраэдров SiO_4/AlO_4 меняется в довольно широких пределах (от 2,5 до 5,5).

В работе [30] приводится сравнение вариаций химического состава гейландитов трех групп, предложенных ранее [29] и [35]. Зависимость термического поведения от соотношения количества кремниевых и алюминиевых тетраэдров и соотношения количества двух- (M^{++}) и одновалентных (M^+) катионов постулировалась в обеих работах.

Si/Al	[35/	[29/
Гейландит 1	2,90 - 3,52	2,85 - 3,73
Гейландит 2	3,57 - 4,31	3,45 - 4,35
Гейландит 3	4,12 - 5,10	5,10 - 5,20
$\Sigma M^{++}/\Sigma M^+$		
Гейландит 1	10,31 - 1,61	3,69 - 0,88
Гейландит 2	2,20 - 0,43	2,06 - 0,73
Гейландит 3	0,60 - 0,09	0,37 - 0,16

Как видно из этого сравнения, единства в определении границ

изменчивости состава гейландитов трех групп у авторов-основателей классификации нет. Причина этого – использование в обзоре различных образцов. Имеются также пробелы между границами изменчивости состава из-за отсутствия в распоряжении авторов образцов с химическим составом, попадающим в этот интервал (в работе /29/ изучен 21 образец, в /35/ – 14 образцов). К примеру, куда отнести гейландит с соотношением $Si/Al = 3,55$ по классификации работы /35/ или 4,80 по классификации /29/? Или с соотношением $\Sigma M^{++}/\Sigma M^{+} = 0,50$ по той же классификации? В таких случаях цеолит ряда гейландит-клиноптилолит будет идентифицирован на основании результатов изучения его поведения при термической дегидратации. Более того, если цеолит по химическому составу не попадает, к примеру, в группу 3 (“истинный клиноптилолит”), а попадает в группу 2, но фазового превращения при термической дегидратации не претерпевает вплоть до разрушения, то придется пересмотреть классификацию и расширить пределы изменчивости состава для гейландитов группы 3.

Именно такая ситуация рассматривается в работе /30/. Для обр. 82 отношение $Si/Al = 4,32$, отношение $\Sigma M^{++}/\Sigma M^{+} = 2,06$, для обр. 86 эти величины равны соответственно 3,87 и 0,39.

По обоим параметрам обр. 82 должен быть гейландитом 2, а обр. 86 по величине Si/Al попадает в гейландиты 2, а по величине $\Sigma M^{++}/\Sigma M^{+}$ – в клиноптилолиты. На основании рентгенографических измерений при высокой температуре оба образца однозначно отнесены к клиноптилолитам: фазовый переход в гейландит В отсутствует, структура сохраняется после прокаливания при 700°C.

Попытка избавиться от неопределенности отнесения гейландита к той или иной группе предпринята Г.П.Валуевой /10/. Она постулировала зависимость термической стабильности цеолита от соотношения Ca/Al и количества атомов Al в элементарной ячейке.

Обзор всех образцов работы /30/ с добавлением семи новых изложен в статье /11/. Если обозначить через X количество атомов Al на 72 атома кислорода каркаса, а через Y – отношение Ca/Al , то классификация гейландитов на основе химического состава будет выглядеть так:

Гейландит 1	$Y + 0,115 X > 1,15$
Гейландит 2	$1,15 > Y + 0,115 X > 1,03$
Гейландит 3	$1,03 > Y + 0,115 X$

Термическое поведение гейландитов трех групп не канонизировано и допускает разночтения по причине малой изученности различий температурной зависимости их свойств. Для примера приведем авторские описания термического поведения для каждой из групп.

Гейландит 1

После нагревания до соответствующей температуры ($\sim 400^\circ\text{C}$) существует только фаза В. После прокаливания при 550°C никаких дифракционных отражений не обнаруживается. Фаза В стабильна при комнатной температуре /29/.

Характеризуется полным разрушением при 450°C за 15 часов. Фаза I образуется при температурах $212\text{--}250^\circ\text{C}$. Фаза В образуется во всех образцах этой группы /35/.

Имеет фазовый переход в гейландит В при температуре $200\text{--}250^\circ\text{C}$, необратимый при комнатной температуре. Разрушается при температуре ниже 450°C /11/.

Гейландит 2

После нагревания до соответствующей температуры ($\sim 400^\circ\text{C}$) обнаруживаются как фаза Я, так и фаза В (и/или I). Дифракционные линии этих образцов после нагревания до температуры около 550°C все еще отчетливы. При охлаждении до комнатной температуры фаза В стремится превратиться вновь в Я (или I) /29/.

Характеризуется частичным разрушением при 450°C за 15 часов. Часть исходного отражения (020) сохраняется при температурах, больших чем 450°C . Образуются фазы I и В. Фаза В появляется при температурах, не меньших, чем 255°C /35/.

Если фаза В образуется при $350\text{--}450^\circ\text{C}$, то при комнатной температуре эта фаза возвращается в исходную. Разрушение структуры имеет место при температуре выше 500 , но ниже 700°C /11/.

Гейландит 3

Может наблюдаться только фаза Я вне зависимости от того, как высока температура прокаливания. Эти образцы имеют наибольшую невосприимчивость к нагреванию (750°C) /29/.

Характеризуется общей стабильностью при 450°C в течение 15 часов. Межплоскостные расстояния неизменны при всех температурах /35/.

Не имеют перехода в фазу В и устойчивы при нагревании до 700°C /11/.

Различия в приведенных выше формулировках весьма существенны. Кроме разницы в численных значениях температур и упоминания фазы I в формулировках работ /29/ и /35/, что само по себе тоже немаловажно, гейландит 2 по описанию /11/ не обязан переходить при термической дегидратации в фазу В. Упор делается на температуру разрушения структуры, а не на фазовый переход. Это принципиальное различие.

В этой же статье /11/ для иллюстрации возможностей вновь предложенной диагностики использованы семь образцов гейландитовых туфов, два из которых - Дзегви (ГССР) и Ай-Даг (АзССР) - отнесены к типу гейландит 2 /13/. О фазовом превращении гейландит - гейландит В в этих образцах при термической дегидратации ничего не сообщалось.

Состав элементарной ячейки дегидратированного гейландита Дзегви $\text{Na}_{2,12} \text{K}_{0,68} \text{Ca}_{4,25} \text{Mg}_{0,46} \text{Al}_{8,25} \text{Si}_{28,25} \text{O}_{72}$. Для образца Ай-Даг в химическом анализе /11/ опечатка: количество атомов Са не 1,16, а 1,66 /13/ $\text{Na}_{1,84} \text{K}_{0,79} \text{Ca}_{4,66} \text{Mg}_{0,02} \text{Al}_{8,67} \text{Si}_{28,12} \text{O}_{72}$. Для образца Дзегви X (количество атомов Al на 72 атома O) = 8,25, Y (отношение Са/Al) = 0,152; Y + 0,115 X = 1,10. Для образца Ай-Даг X = 7,63, Y = 0,218; Y + 0,115 X = 1,10. По классификации Г.П.Валуевой оба образца относятся к гейландиту 2.

Нами были проведены съемки этих образцов в высокотемпературной рентгеновской камере FR-5036 (Гинье-Ленне). Съемки проводились в вакууме, нагревание до 800°C со скоростью 2°C/мин. На полученных рентгенограммах никаких признаков фазовых превращений не обнаружено. Все рефлексы сохраняются до 800°C, хотя интенсивность их уменьшилась. По классификациям /29/ и /35/ оба эти образца относятся к гейландитам 3 (гейландит В не образуется).

В /13/ указано, что образцы Нидым и Пегас при нагревании переходят в фазу В, но "возвращаются в исходное состояние при выдержке на воздухе в течение 1-2 часов...". По классификации /29/ эти образцы должны быть отнесены к группе гейландит 2, по классификации /11/ они отнесены к группе гейландит 1.

Там же сообщается об образце Хонгуруу-2, который при нагревании переходит в фазу В, но возвращается в исходное состояние даже после нагревания до 700°C. Г.П.Валуева /11/ считает этот образец гейландитом 3.

· Нами была проведена съемка этого образца в высокотемпературной рентгеновской камере FR-503G в тех же условиях, что и образцов Дзегви и Яй-Даг. Образец Хонгуруу-2 при дегидратации переходит в фазу В и в дальнейшем не претерпевает никаких структурных изменений при нагревании вплоть до 800°C. Каких-либо существенных изменений интенсивности рефлексов при этой температуре не обнаружено. По классификациям /29/ и /35/ этот образец однозначно идентифицирован быть не может.

Такая путаница в отнесении образцов ряда гейландит-клиноптилолит различными классификациями вызвана стремлением объединить в одной универсальной формулировке сразу несколько свойств при недостаточной изученности их взаимосвязи, и даже недостаточной изученности самих этих свойств.

Основные положения классификации цеолитов минералогического ряда гейландит-клиноптилолит сводятся к единству трех свойств:

- а) химический состав образца;
- б) фазовые переходы гейландит - гейландит В и гейландит В - гейландит;
- в) термическое разрушение структуры.

Такое объединение подразумевает, во-первых, связь химического состава с фазовыми переходами, во-вторых, знание механизмов переходов гейландит \longleftrightarrow гейландит В, в-третьих, связь структурных переходов с разрушением. Систематическое изучение связи химического состава гейландита со структурным переходом в фазу В не проводилось. Изучались образцы гейландита и клиноптилолита, в которых один тип катионов полностью замещался на другой /6В/. Обнаружено, что кальциевая форма клиноптилолита не превращается в фазу В, а разрушается при 550 °С, обмен кальция на калий в гейландите делает структуру более устойчивой к нагреванию, ионный обмен на натрий не влияет на термостабильность.

Мы провели исследования ионообменных форм гейландитового и клиноптилолитового туфов с 80%-ным содержанием цеолита. Катионный состав исходных и замещенных образцов (количество атомов на элементарную ячейку) приводится ниже. Образец 858-2з исходно претерпевает фазовое превращение (гейландит), образец 853-4з - без фазового превращения (клиноптилолит).

	Na	K	Ca	Mg
853-4з исх.	2,19	0,74	0,26	0,75
Na-форма	2,94	0,56	0,12	0,54
K-форма	0,17	2,53	0,08	0,46
Ca-форма	1,19	0,66	0,84	0,66
Mg-форма	0,75	0,54	0,15	1,63
858-2з исх.	0,11	1,12	1,32	1,20
Na-форма	3,09	0,94	0,09	0,38
K-форма	0,05	3,24	0,27	0,54
Ca-форма	0,12	0,08	1,95	0,30
Mg-форма	0,11	0,29	0,40	2,02

Из приведенных данных видно, что полная замена катионов не происходит. Несмотря на это, свойства образца меняются. Измерения показали, что замена катионов в существенно кальциевом гейландите на K приводит к исчезновению фазового перехода и повышению термостабильности; при замене на Na переход не исчезает, но смещается в область более низких температур, и сжатие структуры при переходе выражено существенно слабее, чем у исходного гейландита; после замены на Mg при повышенных температурах структура резко сжимается и одновременно разрушается. Замена катионов в существенно натриевом клиноптилолите на Ca приводит к появлению фазового перехода; замена на K приводит к повышению термостабильности, структура практически не сжимается при нагревании; при замене на Mg происходит сжатие с одновременным разрушением, аналогичное магниевой форме гейландита.

При отсутствии систематизированной информации о термостабильности мы не имеем оснований оспаривать вывод о том, что "путем катионного обмена невозможно получить гейландит и клиноптилолит с идентичными свойствами" /19, с. 471/. Такой вывод заранее обрекает на неудачу любые попытки установить однозначное соответствие между химическим составом и термическим поведением образца гейландита.

4.3. Структура гейландитов

Представления о гейландите и клиноптилолите как о различных минералах нашли свое отражение и в структурных исследованиях. В

монографии [9] пространственная группа симметрии гейландита указана Cm, клиноптилолита - I2/m. Утверждались и большие различия в параметрах элементарной ячейки для этих минералов. Дальнейшие исследования показали структурную идентичность

Таблица 9

Химический состав и параметры элементарной ячейки гейландитов

Образец Источник	Соонабарабран Kuruma Agoura				
	/59/	/43/	/50/	/50/	
Состав элементарной ячейки (на 72 O)	Ba	-	0,1	-	-
	Ca	3,5	2,2	1,90	1,16
	Sr	0,4	0,1	-	-
	Mg	-	-	0,17	0,25
	Na	-	1,4	1,76	1,80
	K	0,9	-	1,05	1,68
	Al	9,3	7,9	6,72	6,33
	Si	26,8	28,5	29,20	29,81
	H ₂ O	26,1	24,5	23,7	20,1
	Si/Al	2,88	3,61	4,35	4,71
$\Sigma M^{++}/\Sigma M^{+}$	4,33	1,71	0,74	0,41	
$\Psi+0,115X$	1,45	1,19	1,06	0,91	
Группа в соответствии с классификацией по химическому составу	/29/	1	1-2	2	3 ?
	/35/	1	2	2-3	3
	/11/	1	1	2	3
Группа симметрии	Cm		C2/m	C2/m	C2/m
	a, Я	17,73	17,77	17,660	17,662
	в, Я	17,82	17,95	17,963	17,911
	с, Я	7,43	7,435	7,400	7,407
	β, \circ	116,33	116,46	116,47	116,40
	U, Я ³	2103	2123	2101	2099

Примечание. Здесь и далее данные для образцов взяты из: Соонабарабран - /43/, Курума и Агoura - /50/.

гейландита и клиноптилолита. В настоящее время при расшифровке структуры пространственная группа симметрии этих минералов принимается за $C2/m$, хотя в /43/ и оговаривается, что "пространственная группа клиноптилолита скорее всего Cm или даже ниже".

В литературе имеются данные о координатах атомов (включая молекулы воды) четырех природных гейландитов (табл. 9). Эти образцы представляют гейландиты всего спектра: от группы 1 (обр. 1) до группы 3 (обр. 4), классифицируя на основании химического состава по работам /29/ и /11/. Как видно из таблицы 9, значительные изменения химического состава практически не влияют на структурные характеристики цеолита. Параметры элементарной ячейки и ее объем не коррелируют с величинами, определяющими, если следовать классификациям, термическое поведение гейландитов. Координаты атомов в статье /59/ рассчитывались в группе симметрии Cm , в остальных работах расчеты приведены для группы симметрии $C2/m$. Положения атомов всех трех образцов, посчитанные в группе симметрии $C2/m$, близки. Отличия особенно малы для атомов каркаса

Таблица 10

Позиции тетраэдрических катионов в структуре гейландитов

Позиция	Соонабарабран	Кигума	Агoura
T1 x	0,179	0,179	0,179
y	0,170	0,170	0,169
z	0,095	0,094	0,096
T2 x	0,211	0,212	0,213
y	0,410	0,411	0,411
z	0,500	0,503	0,504
T3 x	0,209	0,208	0,208
y	0,191	0,191	0,190
z	0,717	0,715	0,715
T4 x	0,065	0,066	0,066
y	0,299	0,299	0,298
z	0,412	0,413	0,415
T5 x	0	0	0
y	0,213	0,216	0,217
z	0	0	0

T и O, несколько большие они для молекул воды, однако и в этом случае для всех позиций W однозначно определяются аналогичные в каждой структуре.

В таблице 10 приведены координаты позиций тетраэдрических катионов в структуре гейландита. Сходство позиций, как видно из таблицы, очень хорошее. Заселенность всех позиций одинакова - 1,0, кратность позиций во всех образцах полностью совпадает.

Координаты молекул воды в структуре гейландита указаны в табл. 11. Обозначения позиций (W_i) заимствованы из /50/, где структура определялась рентгенографическим способом. В работе

Таблица 11

Координаты молекул воды в структуре гейландитов

Позиция	Соонабарабран	Курима	Агoura
W1 x	0,221	0,218	0,211
y	0,5	0,5	0,5
z	-0,174	-0,005	-0,033
W2 x	0,079	0,087	0,084
y	0	0	0
z	0,890	0,897	0,888
W3 x	0,076	0,079	0,078
y	0,418	0,419	0,421
z	0,968	0,964	0,964
W4 x	0	0	0
y	0,5	0,5	0,5
z	0,5	0,5	0,5
W5 x	0,029	0	0
y	0,095	0,088	0,095
z	0,497	0,5	0,5
W6 x	0,098	0,083	0,073
y	0	0	0
z	0,280	0,267	0,249
W7 x	0,096	0,094	0,096
y	0	0	0
z	0,809	? *	0,756

* В работе /50/ вместо цифры в координате z позиции W7 пробел.

/43/ структура изучалась нейтронографическим способом, поэтому определялись отдельно позиции атомов кислорода и водорода для каждой молекулы воды. Координаты W1 соответствуют координатам атома кислорода O(11), W2 - O(12), W3 - O(13), W4 - O(14), W5 - O(15), W6 - O(16), W7 - O(12') (см. табл. 11). Для позиции атома кислорода O(16') (заселенность 0,14) аналога в статье /50/ нет. Позиция W5 в /43/ имеет вдвое большую кратность и вдвое меньшую заселенность, чем в /50/. Кратность остальных позиций совпадает, но есть отличия в заселенности (табл. 12).

Таблица 12

Кратность (р) и заселенность (п) позиций молекул воды

Позиция	Соонабарабрам	Курума	Агoura
W1 п	1,0	0,75	0,38
р	4	4	4
W2 п	0,6	0,45	0,44
р	4	4	4
W3 п	0,9	1,0	1,0
р	8	8	8
W4 п	1,0	1,0	1,0
р	2	2	2
W5 п	0,3	0,74	0,76
р	8	4	4
W6 п	0,72	0,91	0,83
р	4	4	4
W7 п	0,4	0,34	0,42
р	4	4	4

Содержание воды в гейландите (как, впрочем, и во всех других цеолитах) зависит от катионного состава самого цеолита и от внешних условий. Различия в заселенностях позиций молекул воды в разных гейландитах отражают этот факт. Интересно в этой связи отметить, что отличная от единицы заселенность наблюдается не для одной позиции, что характеризовало бы молекулы воды, находящиеся там, как "слабосвязанную воду". Неполная заселенность позиций молекулы воды в гейландите скорее правило, чем исключение.

Координаты обменных катионов в структуре гейландитов

Позиция	Соонабагабран	Кигума	Агoura
M1 x	0,157	0,143	0,143
y	0	0	0
z	0,670	0,667	0,667
M2 x	0,042	0,039	0,039
y	0,5	0,5	0,5
z	0,207	0,208	0,210
M3 x		0,256	0,241
y	Отсутствует	0,5	0,5
z		0,084	0,049
M4 x		0	0
y	Отсутствует	0	0
z		0,5	0,5

В таблице 13 приведены координаты обменных катионов. Позиции M3 и M4 (в них находятся соответственно атомы К и Mg) в гейландите Соонабагабран отсутствуют, первые две совпадают с позициями в других гейландитах. Отсутствие позиции - это нулевая заселенность ее. Координаты всех позиций катионов хорошо

Таблица 14

Кратность (р) и заселенность (n) позиций обменных катионов

Позиция	Соонабагабран	Кигума	Агoura
M1 n	0,6	0,6	0,42
р	4	4	4
M2 n	0,52	0,46	0,35
р	4	4	4
M3 n	Отсутствует	0,37	0,44
р		4	4
M4 n	Отсутствует	0,04	0,10
р		2	2

хорошо согласуются для различных образцов. Кратности позиций полностью совпадают (табл. 14). Отличия наблюдаются в заселенности позиций.

Проведено сравнение структур гейландитов, уточненных в разных пространственных группах (Cm /59/ и $C2/m$ /50/ Agoua). Каждой позиции тетраэдрического катиона T кратности 8 пространственной группы $C2/m$ соответствуют две эквивалентные ей позиции Si, Al кратности 4 в пространственной группе Cm , за исключением позиции T5, находящейся на оси второго порядка и имеющей кратность 4. Ей соответствует позиция Si5, имеющая ту же кратность.

Параметры ЗЯ этих гейландитов отличаются не более чем на 0,5%. В табл. 15 представлены результаты расчета расстояний между эквивалентными позициями этих двух структур. Расстояния между позициями тетраэдрических катионов не превышают 0,12 Å, т.е. координаты позиций атомов каркаса очень близки.

Таблица 15

Расстояния между эквивалентными позициями структуры гейландитов, уточненных в разных пространственных группах

Позиция $C2/m$	Позиция Cm	Расстояние, Å	Заселенность (кратность)	
			$C2/m$	Cm
1	2	3	4	5
T1	Si, Al(1)	0,12	1(8)	1(4)
	Si, Al(7)	0,11		1(4)
T2	Si, Al(2)	0,07	1(8)	1(4)
	Si, Al(9)	0,11		1(4)
T3	Si(3)	0,11	1(8)	1(4)
	Si(6)	0,05		1(4)
T4	Si, Al(4)	0,10	1(8)	1(4)
	Si(8)	0,12		1(4)
T5	Si(5)	0,11	1(4)	1(4)

1	2	3	4	5
W1	НОН(1)	0,08	0,38(4)	1 (2)
	НОН(2)	0,74		1 (2)
W2	НОН(8)	0,10	0,44(4)	0,32 (2)
	НОН(10)	0,09		0,18 (2)
W3	НОН(3)	0,34	1(8)	1 (4)
	НОН(5)	0,11		1 (4)
W4	НОН(4)	0,28	1 (2)	1 (2)
W5	НОН(9)	0,41	0,76 (4)	0,30 (4)
W6	НОН(6)	0,24	0,83(4)	1 (2)
	НОН(7)	1,16		0,30 (2)
W7	НОН(11)	1,56	0,42 (4)	0,15 (2)
M1	Ca1	0,14	0,42(4)	0,34 (2)
	Ca2	0,24		0,38 (2)
M2	Ca3	0,07	0,35 (4)	0,48 (2)

Для каждой позиции W_i кислорода воды в пр. гр. С2/м существуют эквивалентные позиции НОН в пр.гр. Ст. Для этих позиций совпадение координат несколько хуже, но позиции также достаточно близки. Наибольшие отклонения (1,2 и 1,6 Å) наблюдаются для позиций W6 и W7 от НОН(7) и НОН(11), имеющих в пр.гр. Ст малые заселенности (0,3 и 0,15, соответственно). Для позиций W7-НОН(11), кроме того, отличаются кратности - 4 и 2, соответственно.

Для позиций обменных катионов также имеется хорошее соответствие координат. Позиции Ca1 и Ca2 (пр.гр. Ст)

соответствуют позиции M1. Позиция Ca3 эквивалентна позиции M2, но кратность вдвое меньше.

Определялась centrosимметричность структуры по виду интегральной функции распределения интенсивностей /59/; вид функции ближе к неcentrosимметричному случаю, что и определило выбор пространственной группы симметрии Cm. Фактор расходимости R при уточнении структуры в пространственной группе Cm больше, чем C2/m (0,18 и 0,080, соответственно) /50/.

Таким образом, структуры гейландитов всех трех групп в исходном недегидратированном состоянии совпадают не только на уровне параметров элементарной ячейки, но и на уровне координат атомов каркаса, обменных катионов и молекул воды.

При дегидратации гейландитов происходит сжатие структуры. В работе /36/, основываясь на положении рефлекса (020), делалось утверждение о существовании четырех фаз в гейландите: фазе Я в негретом исходном образце соответствует межплоскостное расстояние 8,92 Å, фазе В (минерал прокален от 255 до 330°C) – 8,33 Å, фазе I (минерал прокален от 180 до 318°C) промежуточной – 8,75 Å, и последней фазе ИН (появляется при охлаждении до комнатной температуры от 117°C во время первого цикла прокаливания и от 273°C во время третьего цикла прокаливания) – 8,62 Å. Такое обилие фаз основано исключительно на количественном, причем дискретном, значении межплоскостного расстояния. Термодинамические свойства обнаруженных фаз позднее не изучались, условия фазовых переходов и фазовых равновесий – тоже. Показательно, что спустя 15 лет /13/ единственной характеристикой фаз I и В по-прежнему остается величина межплоскостного расстояния (точнее, угла отражения) рефлекса (020). Фаза с межплоскостным расстоянием 8,62 Å отражения (020) уже не упоминается.

Значения межплоскостных расстояний для рефлекса (020) при комнатной температуре изменяются для различных образцов от 8,90 до 9,01 Å /29/ и от 8,97 до 9,05 Å /35/. Очевидно, что определение гейландитов Я и I как самостоятельных фаз исключительно по фиксированным значениям межплоскостных расстояний соответственно 8,92 и 8,75 Å лишено смысла. Иначе гейландит со значением 9,05 Å придется на том же основании считать еще одной фазой, а что делать с другими значениями: 9,04, 9,03, 9,02 Å и т.д.?

Такого рода проблемы вызваны большими вариациями параметров

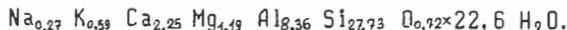
элементарной ячейки гейландита. Само по себе численное значение любого межплоскостного расстояния в структуре гейландита не должно рассматриваться как повод для выделения самостоятельной фазы.

Регистрация рентгеновских отражений от образцов гейландитов при изменении температуры, проведенная нами с помощью камеры FR-503G, свидетельствует о большой подвижности каркаса гейландита. Уход воды из образца сопровождается сжатием полостей внутри каркаса. Параметры элементарной ячейки и, соответственно, межплоскостные расстояния при этом уменьшаются. В качестве примера можно привести результаты исследований трех образцов

1. Гидротермальный гейландит (р. Нидым, Сибирская платформа)



2. Гейландитовый туф (р. Пегас, Кузбасс)



3. Гидротермальный клиноптилолит (Тедзами, ГССР)



Измерения проводились в вакууме. Линии рентгеновских отражений на первых двух образцах имеют разрыв. При 170°C у образца Нидым и при 250°C у образца Пегас наблюдается скачкообразное изменение параметров элементарной ячейки. Именно этот момент общепризнанно считается фазовым переходом (ФП) в гейландит В. До и после фазового перехода изменения параметров элементарной ячейки носят непрерывный характер. В образце Тедзами все изменения параметров элементарной ячейки происходят непрерывно. Рентгеновские отражения для него сохраняются до 900°C. Межплоскостные расстояния, посчитанные по отражению (020), для всех этих образцов меняются с температурой. Представления об этих изменениях могут дать значения в трех характерных точках: при комнатной температуре, при температуре ФП до и после самого перехода.

Нидым	8,97 Å	комнатная температура
	8,76 Å	T = 170°C до ФП
	8,35 Å	T = 170°C после ФП
Пегас	9,05 Å	комнатная температура
	8,86 Å	T = 250°C до ФП
	8,47 Å	T = 250°C после ФП
Тедзами	9,09 Å	комнатная температура
	8,83 Å	T = 250°C
	8,75 Å	T = 900°C

Скачкообразные изменения значений межплоскостных расстояний рефлекса (020) при ФП сравнимы по величине с изменениями значений в процессе дегидратации: 0,41 и 0,21 Å для образца Нидым, 0,39 и 0,19 Å для образца Пегас. Полное изменение для не имеющего ФП образца Тедзми - 0,34 Å.

В работе /43/ исследована структура частично обезвоженного гейландита. Нагревание было проведено таким образом, чтобы ФП еще не произошел. Количество молекул воды в элементарной ячейке уменьшилось с 24,5 до 13,4. Значение межплоскостного расстояния рефлекса (020) уменьшилось с 8,98 до 8,87 Å. Пространственная группа симметрии осталась той же. Координаты атомов каркаса практически не изменились. Уменьшилась заселенность позиций молекул воды, две позиции, соответствующие W5 и W7, исчезли, появилась дополнительная позиция O(13'), но количество молекул в позициях O(13) и O(13') (4,8) меньше исходного O(13) (? , 2). Появилась новая позиция катиона, не имеющая аналогов в других структурах гейландитов (кратность 2, заселенность 0,24).

Как видно, частично обезвоженный гейландит практически не отличается от исходного и выделение его в самостоятельную фазу бессмысленно.

4.4. Фазовый переход

Наиболее достоверные знания об образующейся фазе В - новая фаза имеет меньшую элементарную ячейку, чем исходная. Структурные изменения сводятся к уменьшению углов Т-О-Т между тетраэдрами в топологически эквивалентной структуре /61/. В качестве принципиального отличия структур фазы А и фазы В предлагался разрыв связей Т-О /28/. Основой для этого послужило утверждение о стабильности фазы В в гейландите и нестабильности ее в клиноптилолите. Вопрос о фазе В в клиноптилолите оставим в стороне, это проблема названий. Обратимся к особенностям структуры фазы В и разрушению мостиков Т-О-Т. Тут очевидное заблуждение. Во-первых, рентгеновские дифрактограммы фазы В не позволяют судить о том, стабильна она будет при комнатной температуре или нет, по крайней мере, до сих пор фаза В рентгеновски (структурно) на стабильную и нестабильную не подразделялась. Во-вторых, стабильность фазы В для одного и того же образца меняется в зависимости от температуры

прокаливания, в конечном счете от разрушения. Кроме того, известны образцы, в которых переход гейландит - гейландит В обратим, что никак не может быть совмещено с утверждением о разрыве мостиковых связей при переходе. Разрыв связей Т-О - это разрушение, присущее всякой структуре цеолита, а не характерная особенность фазы В в гейландите.

Для термодинамической характеристики ФП необходимо выяснить род (1 или 2), температуру (T_{Φ}) и изменение энтальпии и энтропии ($\Delta H, \Delta S$). Для термодинамического описания знание конкретного механизма ФП необязательно.

Данные о значении температуры ФП, приведенные в литературе, очень противоречивы: 255 - 330 °С /29/, выше 202 ± 3 °С /35/, 200 - 250 °С и 350 - 450 °С (для разных групп гейландитов) /11/, 110 °С /13/. Такой разнотой, по нашему мнению, свидетельствует о зависимости ФП не от температуры, а от какого-то другого параметра. Действительно, температура ФП меняется не только от образца к образцу, но и у одного и того же образца в зависимости от условий дегидратации.

Образец Нидым при дегидратации в вакууме перешел в фазу В при 110 °С /13/, при непрерывном нагревании на воздухе со скоростью 9 °С/мин ФП в этом же образце начался при 290 °С (максимум теплопоглощения при 335 °С, максимум скорости массопотери при 330 °С) /3/. Нами этот же образец измерялся в процессе стадийного нагревания на воздухе с изотермическими выдержками при заданных температу-

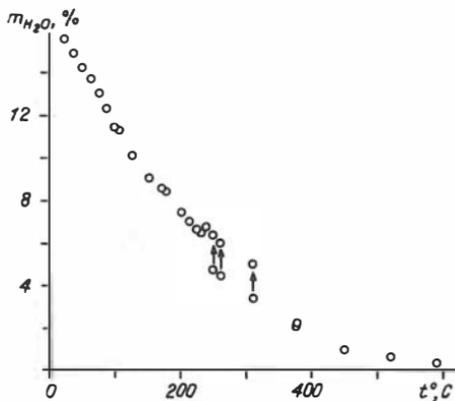


Рис. 21. Зависимость массы гейландита Нидым от температуры. Стрелками показано смещение точек для определения Δm .

рах. Определенная таким образом температура ФП лежит в интервале $240 \leq T_{\text{ФП}} \leq 250^\circ\text{C}$ (рис. 21).

Количество молекул H_2O в элементарной ячейке, при котором в /13/ начинается ФП, - 10,5. К сожалению, точность этого определения в работе не указана. В наших измерениях ФП начался при $9,7 \pm 0,5$ молекул на ЗЯ. Согласно нашим расчетам, в /3/ ФП начался при 10,9 молекул H_2O на ЗЯ. К сожалению, и в этом случае точность указать трудно. Мы оцениваем ошибку не менее 1: $10,9 \pm 1,0$.

Как видно из приведенных выше оценок, при всех изменениях условий дегидратации количество молекул H_2O на ЗЯ в момент начала ФП остается постоянным в пределах экспериментальной погрешности.

В процессе ФП количество молекул H_2O в ЗЯ гейландита меняется. По данным работы /13/ это количество составило 3 молекулы.

Скачкообразное изменение массы по нашим данным определялось методом наименьших квадратов, как описано в гл. 2. Среднее квадратичное отклонение экспериментальных точек от сглаженной кривой составило 0,14%: $\Delta m = 1,62 \pm 0,14\%$ или $2,5 \pm 0,2$ молекулы H_2O на элементарную ячейку.

Определить скачкообразные изменения массы по результатам дериватографических измерений /3/ сложнее. Условия нагревания очень неравновесные: большое количество образца, высокая скорость нагревания, большие градиенты температуры. В интервале температур $290 - 410^\circ\text{C}$ теряется масса образца за счет скачка при ФП, за счет ухода молекул H_2O из зерен гейландита, в которых фазовый переход еще не начался, наконец, за счет дегидратации гейландита в. На рисунке 22 схематично показан алгоритм оценки скачка массопотери при ФП. Площадь 1 соответствует регулярному уходу молекул воды, площадь 2 - скачкообразному, аномальному. Можно достаточно уверенно сказать, что площадь 2 составляет от трети до половины суммарной потери массы в интервале температур $290 - 410^\circ\text{C}$. Скачок массы в пределах $1,4 < \Delta m < 2,1\%$ или $2,6 \pm 0,5$ молекулы H_2O на ЗЯ.

При измерениях стадийным нагреванием на воздухе с изотермическими выдержками образец Нидым дегидратировался при 260°C за 160 ± 15 мин, при 250°C - за 575 ± 30 мин. За указанное время происходило изменение концентрации фазы А (гейландит, не испытавший фазового превращения) от 1 до 0, фазы В - от 0 до 1. Дегидратация считалась законченной, когда ошибка определения массы образца превышала изменение массы при изотермической десорбции.

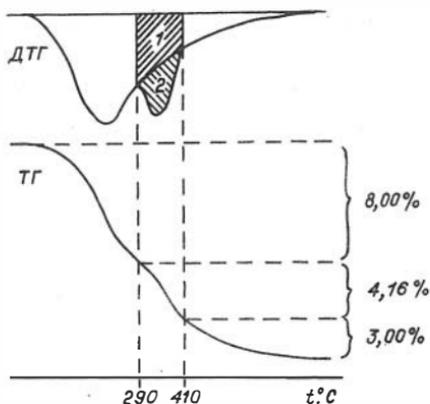


Рис. 22. Определение скачка потери массы при ФП по данным работы /3/.

Если ΔM - ошибка экспериментального определения массы, то условие окончания дегидратации

$$m \cdot \exp(-t/\tau) \leq \Delta M, \quad (4.1)$$

где m - масса воды, которая покидает образец в процессе дегидратации, t - время после начала дегидратации, τ - характерное время дегидратации. В случае ФП скачок массы равен 1,62% исходной массы навески для Нидима (см. гл. 2). Кинетическое уравнение, описывающее изотермическую десорбцию и ФП в частности

$$dm/dt = k \cdot m, \quad (4.2)$$

$$k_i = 1/\tau_i. \quad (4.3)$$

В данном случае можно использовать

$$k_i = n/t_i. \quad (4.4)$$

Из закона Аррениуса

$$k_i = k_0 \cdot \exp(-H/RT_i), \quad (4.5)$$

$$\ln \frac{t_2}{t_1} = -\frac{H}{R} \frac{\Delta T}{T_1 T_2}, \quad (4.6)$$

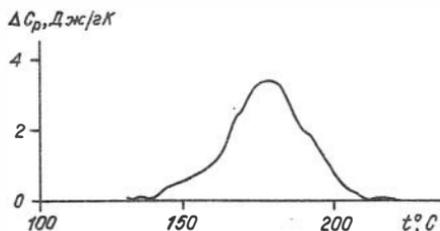
$$H = R \frac{T_1 T_2}{\Delta T} \ln \frac{t_2}{t_1}. \quad (4.7)$$

В нашем случае $T_1 = 523$ К, $T_2 = 533$ К и $\Delta H_1 = 296 \pm 37$ кДж/моль.

Дифференциальная теплота сорбции молекул H_2O дегидратированным гейландитом Нидим измерена в /13/. Для области содержаний, в которой проходит ФП, $\Delta H_{\text{диф.}} = 102 \pm 10$ кДж/моль (H_2O). По данным этой же работы ФП одного моля гейландита Нидим сопровождается десорбцией трех молей H_2O . Полная энтальпия ФП гейландита, рассчитанная по теплоте сорбции H_2O : $\Delta H_2 = 306$ кДж/моль. Точность определить нельзя из-за незнания точности потери массы при ФП.

Избыточная теплоемкость (ΔC_p) при ФП в образце Нидым нагреванием в вакууме (рис. 23) была измерена в /17/. Энтальпия пере-

Рис. 23. Избыточная теплоемкость гейландита Нидым при ФП. Дегидратация нагреванием в вакууме.



хода составила 108 ± 11 Дж/г (по массе исходного недегидратированного образца). Молекулярный вес недегидратированного гейландита Нидым (химическая формула приведена выше) — 2771,7 г/моль. При пересчете получаем $\Delta H_3 = 299 \pm 30$ кДж/моль.

Таким образом, значения теплового эффекта ФП, измеренные при различных температурах (20, 175, 250°C) различными методами (теплота сорбции H_2O ; теплота ФП при дегидратации, температурная зависимость скорости ФП), совпадают в пределах экспериментальной ошибки.

Обратный ФП гейландит В — гейландит происходит при низких температурах в присутствии молекул H_2O . При обычном охлаждении на воздухе ФП длится некоторое время, определяющееся скоростью диффузии молекул H_2O в воздухе и их концентрацией. Если при переходе гейландит — гейландит В из ЗЯ уходит определенное количество молекул воды, то при обратном переходе они должны вернуться в структуру.

Скорость сорбции воды цеолитом определяется частотой попадания молекул на поверхность и скоростью диффузии молекул внутри структуры. Для газовой фазы лимитирующим фактором скорости сорбции будет частота попадания молекул H_2O на поверхность. Проведенные нами расчеты показали, что образец массой 30 мг (такая навеска обычно используется для рентгеновских съемок и в сорбционных опытах /13/) может поглотить из воздуха 2 мг влаги (столько необходимо для завершения перехода из безводного гейландита В в частично дегидратированный гейландит) за время от 15 мин до 1 часа в зависимости от влажности воздуха. Оценка

проведена для диффузии в конвективных потоках скоростью 1 см/с при комнатной температуре.

В жидкой среде лимитирующим фактором скорости сорбции будет диффузия молекул внутри структуры цеолита. Оценку времени сорбции молекул H_2O цеолитом можно провести по уравнению изотермической кинетики /33/

$$\frac{Q_t - Q_c}{Q_\infty - Q_c} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_A n^2 \pi^2 t}{r_0^2}\right). \quad (4.8)$$

Здесь Q_0 - количество сорбата в начальный момент изотермической дегидратации, Q_∞ - предельное, равновесное количество сорбата при заданных внешних условиях, Q_t - текущее (на момент времени t) количество адсорбата, D_A - коэффициент диффузии молекулы сорбата внутри цеолита, r_0 - размер зерна цеолита. Значение $D_A = 2 \cdot 10^{-8}$ см²/с для гейландита взято из /33/, $r_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ см (размер зерен образцов, использованных в статье /13/ и для рентгеновских измерений, не превышает 40 мкм). Через 60 с после начала регидратации содержание H_2O в образце при этих условиях должно отличаться от равновесного не более чем на 5% разницы начального и равновесного.

Как видно из этих оценок, кинетика превращения гейландита В в гейландит при отсутствии разрушения определяется условиями регидратации. Без доступа влаги гейландит В восстановиться до гейландита в принципе не может. Влияние условий гидратации на кинетику обратного перехода хорошо иллюстрируется данными работы /13/. Образец Нидым возвращался в исходное состояние при выдержке на воздухе в течение 1 - 2 часов. Этот же образец, опущенный в воду в ходе опыта по регидратации, не обнаруживал заметных отличий в кинетической кривой по сравнению с образцом, не испытанным ФП, и регидратировался примерно за одну минуту.

На основании приведенных выше данных по результатам изучения ФП при термической дегидратации гейландита можно описать фазовый состав образца в равновесных условиях по содержанию в нем воды следующим образом.

Применим обозначение $[гейл]_{n_1} H_2O$ для гейландита с исходной структурой и с содержанием воды n_1 молекул на ЗЯ, обозначение $[гейлВ]_{n_2} H_2O$ - для цеолита со структурой гейландита В и с содержанием воды n_2 молекул на ЗЯ. Через $n_{\text{Ф}}$ обозначим минимальное количество молекул воды в элементарной ячейке гейландита, меньше

которого начинается фазовый переход в гейландит В, через n_B максимальное количество молекул воды в элементарной ячейке гейландита В. Процесс обезвоживания гейландита по содержанию воды в равновесных условиях можно разбить на три этапа:

1. [гейл] n_1 H₂O ; $n_{\infty} \leq n_1 < n_0$;
2. χ [гейл] n_{Φ} H₂O + (1- χ)[гейлВ] n_B H₂O ; $0 \leq \chi \leq 1$;
3. [гейлВ] n_2 H₂O ; $0 < n_2 \leq n_B$.

На первом этапе содержание воды в гейландите изменяется в зависимости от внешних условий (P_{H_2O} и T) непрерывным образом, при этом одновременно уменьшаются параметры ЗЯ. Этап завершается после достижения значения содержания воды n_{Φ} молекул на ЗЯ. Для гидротермального гейландита Нидым $n_{\Phi} = 9,7 \pm 0,5$. Максимальное содержание воды в образце (n_0) определяется по рентгеноструктурным данным, и единства мнений здесь пока нет: 28 /59/, 34 /43/, 30 /50/.

При дальнейшем уменьшении содержания воды в образце сосуществуют две фазы, гейландит и гейландит В. Соотношение этих фаз определяется из условия

$$\chi n_{\Phi} + (1-\chi)n_B = n ,$$

где n - среднее количество молекул H₂O в ЗЯ. После достижения равенства $n = n_B$ весь образец состоит из гейландита В, ФП завершился.

Дальнейшая дегидратация, третий этап, связан с уходом воды из гейландита В.

В случае неравновесности условий дегидратации (быстрое нагревание, изменение P_{H_2O} , затруднение диффузии) содержание воды в образце зависит от кинетических факторов. При быстром нагревании и затрудненной диффузии конечное время, необходимое для удаления $n_1 - n_B$ молекул H₂O из ЗЯ, "растягивает" ФП на интервал температур.

Сами по себе дегидратация гейландита, ФП и дегидратация гейландита В должны быть полностью обратимы. Зачастую это и наблюдается на практике. Необратимость появляется тогда, когда температура прокаливанию гейландита близка к температуре разрушения, а она, как рассматривалось выше, у каждого цеолита из месторождения своя. Нами был получен образец гейландита Нидым, прокаленный при 400°C, не проявивший на воздухе способности к

регидратации. Систематического изучения кинетики ФП гейландит В – гейландит в зависимости от температуры прокаливания, насколько нам известно, не проводилось.

Основные результаты этой главы можно сформулировать следующим образом:

- все существовавшие до сих пор классификации минералов ряда гейландит–клиноптилолит основаны на взаимосвязи химического состава, поведения при дегидратации и термической стабильности. Предполагаемые соотношения между этими свойствами справедливы не для всех цеолитов ряда гейландит–клиноптилолит. Не известны суть фазового перехода гейландит – гейландит В и условия его обязательного наличия. По этой причине любые попытки усовершенствовать классификации на тех же принципах обречены на неудачу;

- определены параметры фазового перехода гейландит – гейландит В на одном и том же образце для разных условий дегидратации и показана их инвариантность. Особо стоит подчеркнуть, что температура фазового перехода никак не характеризует его, а отражает лишь условия дегидратации образца;

- предложено описание фазового состояния гейландита на основе содержания воды в элементарной ячейке.

ГЛАВА 5
КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦЕОЛИТОВ
В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

5.1. Принципы количественного определения
- содержания цеолита в туфе

Прежде чем рассматривать точность количественных методов определения содержания цеолитов в горных породах, результат которых обычно дается в процентах, обратимся к вопросу о том, какие это проценты. Вопрос этот не лишен смысла, если вспомнить, что цеолиты – нестехиометрические соединения.

Содержание в них воды, а следовательно и их масса, могут меняться с температурой и давлением паров H_2O . Сушка цеолитной породы, таким образом, может привести к "обеднению", а увлажнение – наоборот, к "обогащению" туфа цеолитом (если другие водосодержащие компоненты в породе отсутствуют).

Минералы глин, сопутствующие цеолиту в туфе, имеют еще более сильные зависимости массы от температуры и влажности. Осушка туфа в этом случае дает обратный эффект: "обогащение" цеолитом. Мы не берем на себя смелость рекомендовать промышленности такие методы обогащения, но обсуждение этого вопроса может способствовать уяснению специфических проблем определения количественного содержания цеолитов в горных породах. Аналогичные проблемы с еще большей значимостью существуют в определении количественного содержания монтмориллонита. Отраслевой методики для его количественного определения до сих пор, насколько нам известно, не существует.

Рассмотрим конкретный жизненный пример. В технологическую линию производства Пегасина – гейландитового туфа из месторождения в Кемеровской области – планируется включить блок глубокой осушки туфа. Остаточное содержание воды в готовой продукции намечается довести до 4% (в перспективе до 1%). Если на входе этой линии будет 70%-ный цеолитовый туф без минералов глин (в Пегасском месторождении их количество относительно невелико) с содержанием воды 10,5%, то на выходе мы получим продукт с содержанием цеолита

не выше 68%. Формально качество цеолитового туфа будет ухудшено: содержание гейландита понизилось. Я реально? Условия определения содержания цеолита в туфе на предмет температуры, влажности и т. д. не регламентированы. Какое значение содержания цеолита в туфе считать более правильным, 70 или 68%?

Аналогично для монтмориллонита. При изменении влажности от 30 до 90% при температуре 20 °С количество воды в монтмориллоните может меняться от 7 до 18%. Изменения массы цеолита при тех же условиях не превышают 1%. В зависимости от условий хранения (сырой подвал летом или теплая комната зимой) туф состава 60% гейландита и 40% монтмориллонита может меняться по содержанию гейландита на 3%.

Все вышесказанное говорит за то, что точность определения содержания цеолита в горных породах имеет некий смысловой предел. Содержание цеолита в породе, указанное с точностью до десятых долей процента, а такое авторам доводилось видеть, имеет не больше смысла, чем указанное с точностью до сотых или тысячных долей процента. Особенно сильное впечатление производит сравнение результатов измерений содержания клиноптилолита в одном и том же образце, проведенное одним и тем же методом, но в разных организациях, такого примерно вида: 73,4, 75,7 и 36,5%. Но здесь уже дополнительно работает точность методов, о чем будет сказано ниже.

Важнейшие свойства цеолита, которые позволяют в принципе проводить количественные определения содержания его в туфе, это: а) кристаллическая структура, б) подвижные катионы, в) внутрикристаллическая вода. Из них лишь кристаллическая структура является специфическим свойством, на чем и основана идентификация цеолита в туфе. Ионнообменные и сорбционные (H_2O) свойства в той или иной мере присущи и другим компонентам цеолитовых туфов.

Такие свойства, как, например, форма кристаллов, их оптические константы и химический состав для определения концентрации не годятся. Первые два свойства характерны лишь для отдельных кристаллов, но не для всего множества кристаллов цеолита в туфе, а химический состав вообще не делает различий между стеклом и кристаллической фазой. Энергетические характеристики – с ними связаны методы КР-, ИК- и ЯМР-спектроскопии – неводных подсистем цеолита по разным причинам не могут использоваться в методах

количественного определения содержания.

Проблема количественного определения цеолитов в породе встала при попытке использовать их свойства на практике. При этом интересными с практической точки зрения являются цеолитсодержащие туфы, и в первую очередь - гейландит-клиноптилолитовые (как наиболее распространенные). Поэтому в дальнейшем под понятием "цеолиты" или "цеолитовые туфы" мы будем иметь в виду, если специально не оговорено обратное, цеолиты ряда гейландит-клиноптилолит и гейландит-клиноптилолитовые туфы, соответственно.

5.2. Точность рентгеновских методов

Из традиционных методов РКФЯ /22/ для определения содержания цеолитов в горных породах используются метод внутреннего стандарта /23/, дифракционно-абсорбционный метод /15/ и гибридный метод (метод Торри) - метод постоянных коэффициентов и упрощенный дифракционно-абсорбционный метод /49/. Рассмотрим кратко их общность и специфичность.

Метод внутреннего стандарта /23/, предложенный Г.М.Тираковым и М.В.Карпенко для определения содержания гейландита в породе, основан на измерении интенсивностей выбранных рефлексов определяемой фазы (гейландита) и добавляемой в пробу в постоянной концентрации фазы внутреннего стандарта (в данной методике флюорит). Затем по зависимости

$$X = 1/K \cdot I/I_{ст}, \quad (5.1)$$

где I и $I_{ст}$ - интенсивности выбранных пиков гейландита и внутреннего стандарта, соответственно, можно рассчитать содержание X гейландита. Значение константы K устанавливается по нескольким искусственным смесям с известными концентрациями цеолита. Метод достаточно производителен и прост, но имеет несколько уязвимых мест. Необходимость добавления внутреннего стандарта, процедура перемешивания пробы, во-первых, усложняют процесс определения содержания и, во-вторых, могут снижать точность определения из-за ошибок взвешивания и неоднородности смеси. В качестве внутреннего стандарта необходимо выбрать вещество, имеющее отражения в той же области, что и выбранные для анализа рефлексы цеолита, и при этом пики стандарта не должны накладываться на пики минералов, содер-

жащихся в пробе. Следовательно, предварительно необходимо провести фазовый анализ пробы и решить, можно ли данный стандарт применять в данном случае. И, наконец, возникает проблема эталона, с помощью которого определяется значение константы K в уравнении (5.1). Для этого требуется эталон, в котором количество цеолита определено с большей точностью, чем та, на которую претендует данная методика.

Дифракционно-абсорбционный метод /15/ не требует введения стандарта в анализируемые пробы. Если мы имеем образец, содержание в котором цеолита нам известно (X_2), то по зависимости

$$X = \mu^* / \mu_2^* \cdot I / I_2 \cdot X_2 \quad (5.2)$$

(где I_2 - интенсивность выбранного рефлекса цеолита в эталоне; μ^* , μ_2^* - массовые коэффициенты поглощения изучаемой пробы и эталона, соответственно) мы можем определить содержание цеолита в пробе. Величину массового коэффициента поглощения μ^* можно определить как расчетным путем из химического состава образца, так и экспериментально /15/. Преимущество этого метода по сравнению с методом внутреннего стандарта - в пробу ничего не добавляется, что увеличивает воспроизводимость результатов и производительность метода (при наличии результатов химического анализа). Недостатком же является необходимость знания химического состава либо экспериментального определения величины μ^* , что, в свою очередь, резко снижает производительность (в два-три раза). Не снимается также проблема эталона.

И, наконец, третий метод - метод Торри /49/. Это наиболее сложный метод - он требует полного фазового анализа пробы, построения зависимостей отношения интенсивностей каждой пары минералов, которые могут присутствовать в пробе, от отношения их содержаний, и зависимостей абсолютной интенсивности фона от рентгеноаморфной фазы и наиболее интенсивных пиков глины от их абсолютных содержаний /49/. Это предполагает наличие эталонов на все фазы, так как построение подобных зависимостей без этого невозможно. Следовательно, проблема эталонов при использовании этого метода встает со всей остротой. Ошибка при оценке содержания любой фазы или неучет какой-либо фазы автоматически влечет за собой ошибку определения содержаний и всех других фаз, так как относительные содержания, определяемые по калибровочным зависимостям, нормированы на единицу.

Итак, общей проблемой для всех методов РКФА, используемых для определения содержания цеолита, является проблема эталона. Известно из практики, что первым источником несовпадения данных, полученных разными исследователями, является использование разных эталонов, по которым калибровались зависимости. Метода определения содержания цеолита в эталоне нет, использование мономинерального гейландита гидротермального происхождения невозможно из-за совершенной спайности кристаллов по плоскости (010) и преимущественной ориентации растертого образца при прессовании его в кювету для рентгеновской съемки. Из-за отсутствия стандартной методики на эталон и идет разнотой данных. Оценить ошибку определения содержания цеолита в эталоне практически невозможно, можно лишь говорить о величинах систематических отклонений результатов, полученных в разных лабораториях.

Так из чего же складывается ошибка определения содержания цеолита в породе? Во-первых, из ошибки определения содержания цеолита в эталоне и, следовательно, систематического отклонения в ту или иную сторону при определении содержаний с помощью этого эталона. Во-вторых, из погрешности взвешивания пробы и внутреннего стандарта, неоднородности получаемой смеси (метод внутреннего стандарта), погрешностей химического анализа или определения величины M^* (дифракционно-абсорбционный метод), неучета фаз малых содержаний или ошибки при определении содержания какой-либо фазы (метод Торни), т. е. из ошибок, присущих каждому методу в отдельности. В-третьих, из случайного разброса определений интенсивностей за счет аппаратных погрешностей. В-четвертых, из несоответствия состава цеолита в анализируемой пробе составу эталонного цеолита, т. е. ошибка из-за влияния химического состава на интенсивность пиков цеолита.

Рассмотрим каждый из этих четырех пунктов в отдельности и оценим величины ошибок, которые могут возникнуть по этим причинам.

Как мы уже говорили, не существует метода выбора эталона и оценки в нем содержания цеолита. Поэтому каждый исследователь делает это в меру своего разумения. Так, Г.М.Тираков, М.В.Карпенко /23/ предлагают проводить оценку содержания гейландита по химическому составу пробы и идеализированной формуле гейландита. Еще одно предложение - в качестве эталона клиноптилолитового туфа ис-

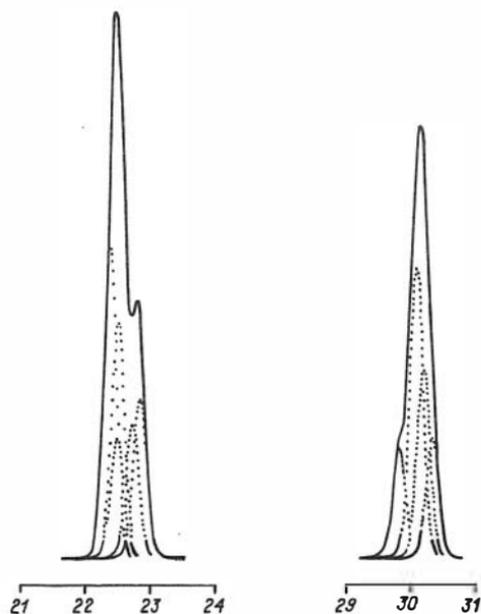
пользовать наиболее чистый образец, т.е. "свободный от фиксируемых доступными методами примесей и обладающий максимальными по сравнению со всеми другими исследованными клиноптилолитами значениями интенсивностей рефлексов" /15/. Видимо, содержание цеолита в этом случае принимается за 100%. Трудно не согласиться с этим подходом, но как быть, если такой образец не удастся обнаружить? Мы оценивали содержание цеолита в эталоне определением содержаний сопутствующих примесей методом добавки определяемой фазы /22/ (где это было возможно) или сравнением абсолютных интенсивностей пиков определяемой фазы с интенсивностями пиков эталонов (мономинеральных образцов); то, что осталось после этой процедуры, приписывали цеолиту. Результаты такого разнобоя в методах анализа эталона достаточно плачевны - сравнение результатов наших определений (любим методом) и результатов авторов методики /23/ показывает в среднем завышение наших результатов в 1,5-1,6 раза. Эта разница возникла за счет именно несовпадения эталонов. Доказательством этому служит сравнение констант К уравнения (5.1) для гейландита ($K = 1,48$ для пика с межплоскостным расстоянием $d = 3,96 \text{ \AA}$) и клиноптилолита ($K = 0,95$) /23/. У нас эти значения с точностью до ошибки измерения одинаковы (около 1). Отношение интенсивностей пиков с $d = 3,96 \text{ \AA}$ Na-клиноптилолита (имеющего максимальную интенсивность) и Ca-гейландита (гейландитом считают преимущественно кальциевую разновидность в ряду гейландит-клиноптилолит) равно 1,24 /15/. Такие несовпадения величин являются следствием произвола в выборе эталона.

Вторая причина ошибок - индивидуальные погрешности методов - дает вклад в разброс результатов, и величина ошибки может быть оценена вместе с третьей ошибкой - аппаратной, по величине дисперсии экспериментальных определений. В работе /23/ разброс составил 2,5-4 абс.%; в методике /15/ приведено значение 5,5 отн.% (по клиноптилолиту); мы оценили разброс наших определений (10-кратная съемка пиков образца с перенабивкой кюветы) в 2-5 отн.%. Итак, разброс за счет аппаратных и препаратных (т.е. возникающих при приготовлении образца) погрешностей составляет 2-5,5 отн.%.

Наконец, четвертая причина возможных ошибок - влияние химического состава на интенсивности пиков цеолита. Обычно для оценки количества клиноптилолита (гейландита) используют пики с $d = 3,96 - 3,90 \text{ \AA}$ (дублет) и $d = 2,98 \text{ \AA}$. Цеолиты ряда гейландит-клинопти-

лолит изоструктурны, координаты позиций атомов у них совпадают с высокой точностью (см. гл. 4). Отличия же в основном состоят в заселенностях позиций обменных катионов. В структуре гейландита (клиноптилолита) имеется четыре позиции катионов, в первых двух могут быть и кальций, и натрий, в третьей – калий и в четвертой – магний /50/. За счет первых двух позиций имеется неоднозначность отнесения химического состава к заселенностям этих двух позиций. Кроме этого, каждый из используемых для анализа пиков образован несколькими рефлексами сравнимой интенсивности – пик с $d = 3,96 \text{ \AA}$ является триплетом (рефлексы с $h, k, l = 1, 3, 1; 4, 0, 0; 3, 3, 0$); пик с $d = 3,90 \text{ \AA}$ – дублет ($h, k, l = 4, 2, 1; 2, 4, 0$); пик с $d = 2,98 \text{ \AA}$ – квадруплет ($h, k, l = 3, 5, 1; 1, 5, 1; 3, 5, 0; 1, 1, 2$). Вид этих рефлексов и результирующая зависимость в приближении формы гауссовой кривой индивидуального рефлекса показаны на рисунке 24. В результате мы имеем зависимость интенсивности пика $3,96 \text{ \AA}$ от химического состава, состоящую из суммы пяти уравнений для индивидуальных рефлексов с шестью варьируемыми параметрами, причем зависимость эта даже по одному из параметров немонотонна. Наведение каких-либо ана-

Рис. 24. Основные отражения клиноптилолита, используемые в количественных определениях РКФА, образуются наложением рефлексов с различными индексами (угол отражения в градусах).



литических зависимостей в данном случае весьма проблематично.

Таким образом, кроме неопределенности распределения катионов по позициям, имеется еще и достаточно сложная зависимость суммарной интенсивности пика от химического состава. Авторы работы /23/ попытались учесть эту зависимость введением разных значений коэффициента пропорциональности в уравнении (5.1) для гейландита и клиноптилолита. В методике /15/ вводятся поправки на химический состав с помощью регрессий для интенсивностей как функций количества катионов того или иного сорта. Трудно сказать, насколько это может улучшить или ухудшить результат, так как в зависимости от того, в какой позиции находится одно и то же количество ионов Na или Ca, результаты могут оказаться диаметрально противоположными. Так, для дублета с $d = 3,96 - 3,90 \text{ \AA}$ мы получили максимумы значений интенсивностей при заселенностях: $Na_1=0,30$; $Ca_1=0,69$; $Na_2=0,31$; $Ca_2=0,23$; $K=0,11$; $Mg=0,01$ и минимальное - при $Na_1=0,04$; $Ca_1=0,05$; $Na_2=0,90$; $Ca_2=0,08$; $K=0,06$; $Mg=0,97$, т.е. кроме явно видного вклада Mg, суммарные заселенности позиций 1 и 2 Na и Ca примерно равны, но в одном случае преимущественно заселена первая позиция, а в другом - вторая. Отношения кремния к алюминию в обоих случаях примерно одинаковы.

Сомнительно, что поправки на химический состав пробы непременно приведут к улучшению результатов.

Нами был проведен расчет распределения вероятности ожидаемой интенсивности в зависимости от значения интенсивности для пиков с $d=3,96-3,90 \text{ \AA}$ и $2,98 \text{ \AA}$ (рефлексы с индексами, соответственно, $1,3,1$; $4,0,0$; $3,3,0$; $\bar{4},2,1$; $2,4,0$ и $\bar{3},5,1$; $1,5,1$; $3,5,0$; $1,1,2$) по методу Монте-Карло. Для оценки распределения отбирались 4000 значений, полученных при соблюдении следующих условий: заселенности позиций (для M1 и M2 - суммарные по Ca и Na) не больше 1; сумма зарядов обменных катионов должна находиться в интервале $6-10,5$ (количество Al в элементарной ячейке, по данным химических анализов ряда гейландитов, клиноптилолитов и гейландит-клиноптилолит-содержащих туфов /10, 29, 35/).

Расчеты показали, что при соблюдении этих условий интенсивности пиков могут изменяться от 1 до 1,6 (относительно минимальной интенсивности), причем 75% всех значений лежат в интервале $\pm 10-11\%$ относительно среднего значения интенсивности.

Таким образом, можно утверждать, что за счет вариаций химического состава цеолита ошибка определения содержаний может быть около 10 отн.%, причем при условии, что эталон по своему составу находится близко к центру рассмотренного распределения. Если же он лежит ближе к краю, ошибка определения может возрасти вдвое.

Оценим суммарную возможную ошибку определения содержания цеолита в туфе. Суммарная ошибка складывается из ошибок, возникающих за счет каждого рассмотренного фактора, и равна сумме относительных значений этих ошибок.

Ошибка содержания цеолита в эталоне ($\Delta X_3 / X_3$) - как уже говорилось, оценивается только сравнением результатов, полученных разными исследователями, и вряд ли может быть оценена достаточно точно. Предполагаем, что она равна нулю (все пользуются одним эталоном).

Разброс экспериментальных значений интенсивностей за счет аппаратных и препаратных погрешностей ($\Delta I / I$ - для исследуемого образца и $\Delta I_3 / I_3$ - для эталонного) - 2-5,5 отн.%.
 $\Delta I / I = 2,5$
 $\Delta I_3 / I_3 = 5,5$

Ошибка за счет вариаций химического состава образца ($\Delta I_{ХА} / I$) - 10-20 отн.% (остановимся на значении 10% как наиболее вероятном).

Суммарная ошибка

$$\begin{aligned} \Delta X_4 / X_4 &= \Delta X_3 / X_3 + \Delta I / I + \Delta I_3 / I_3 + \Delta I_{ХА} / I = \\ &= 0 + 3,75 + 3,75 + 10 = 17,5. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Итак, в среднем суммарная ошибка может достигать 18 отн.%. Если же взять максимальные значения ошибок, эта величина составит ≈ 30 отн.% (без учета ошибки содержания цеолита в эталоне).

5.3. Катионный обмен

Результаты измерений ионообменных свойств могут быть двух типов: динамические и статические. Динамические характеристики катионного обмена на всех цеолитах зависят от структуры и состава каркаса, а при использовании неподготовленного специально природного образца еще и от состава обменных катионов. На рисунке 25 показаны результаты измерения ионообменной емкости породы в зави-

симости от содержания цеолита (по данным Я.В.Горбунова). Из графика видно отсутствие корреляции между количеством цеолита и об-

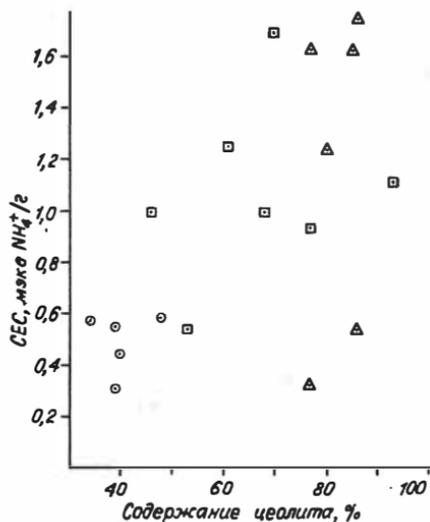


Рис.25. Ионообменная емкость туфа различных месторождений в зависимости от содержания цеолита ряда гейландит-клиноптилолит. \odot - Шивиртуй (Забайкалье), \triangle - Хонгуруу (ЯАССР), \square - Цаган-Цаб (МНР).

менной емкостью не только для разных месторождений, но и для туфов одного месторождения. Я.В.Горбунов установил и возможную причину отсутствия такой корреляции: величина ионообменной емкости туфа оказалась зависящей от катионного состава.

Уровень теоретической разработки кинетики ионного обмена на цеолитах не позволяет сформулировать принципы, на основании которых можно было бы основывать количественную связь параметров кинетики ионного обмена породы с содержанием в ней цеолита.

Дополнительные трудности возникают из-за способности к ионному обмену минералов глин, сопутствующих цеолитам в туфах. Предельные значения ионообменной емкости в принципе не могут использоваться для количественного определения содержания цеолитов и минералов глин из-за того, что по одному параметру определить соотношение двух слагаемых невозможно.

Практически важное свойство - ионный обмен - из-за которого в частности и добывается это природное сырье, оказалось непригодным для определения количественного содержания цеолита в горных породах. Нет сомнения, что ионообменные свойства цеолитовых туфов бу-

дуг изучаться, будут отрабатываться методики определения ионообменных емкостей, но мы сомневаемся в целесообразности разработки методики определения содержания цеолита в туфе по величине ионообменной емкости, поскольку на практике важно не содержание само по себе, а свойство туфа, которое можно определить по содержанию полезных компонентов.

5.4. Цеолитная вода

Количество молекул воды в элементарной ячейке цеолита зависит от внешних параметров, температуры и давления паров H_2O , и в обычных условиях среды обитания человека варьируется от 21 до 25, что соответствует примерно от 14 до 16% исходной массы чистого цеолита ряда гейландит-клиноптилолит. Для определения содержания цеолита в туфе, таким образом, достаточно определить количество цеолитной воды и соотнести его с количеством, соответствующим 100%-ному цеолиту. Проблемой в этом случае оказывается определение количества цеолитной воды. Если бы в туфе не содержалось других минералов, теряющих массу при нагревании, разница массы туфа до и после прокаливания при высоких температурах была бы достаточной. К сожалению, это на практике не реализуется.

Способы "идентификации" и количественного определения цеолитной воды разработаны, опробованы на практике и часть их уже утверждена в качестве отраслевой методики. Мы остановимся на основных: ПЦЛ, ЯМР и ТГ.

Важнейшая особенность практически важных цеолитов - обратимость ухода воды при нагревании до не слишком высоких температур (ниже температуры разрушения). При помещении в водную среду дегидратированный цеолит быстро набирает воду, выделяя при этом такое количество тепла, что происходит заметный разогрев водно-цеолитной смеси. Тепловой эффект регидратации минералов глин существенно меньше. Это явление положено в основу термохимического метода определения содержания цеолита в горных породах - метод ПЦЛ (портативная цеолитная лаборатория) /5, 6, 19/. Подъем температуры (ΔT), измеряемый в этом методе, связан с количеством цеолита (X) через удельную теплоту регидратации (q) и теплоемкость изме-

рительной системы (С):

$$q \cdot m \cdot X = C \Delta T, \quad (5.4)$$

где m - масса воды, поглощенная чистым цеолитом при регидратации. Вариации химического состава, как по катионам, так и по отношению кремния к алюминию, могут менять значения q и термостабильность. Последнее приводит к изменению формулы

$$q \alpha m X = C \Delta T, \quad (5.5)$$

где α - доля неразрушившегося цеолита. Значение α может меняться от 1 до 0,76 для температуры прокаливания 350 °С, как видно из гл. 3. Вариации значений α ($\pm 15\%$) и q ($\pm 15\%$) приводят к вариациям содержания цеолита при одном и том же значении ΔT : ± 30 отн. %.

Для уменьшения этой ошибки используется калибровка ПЦЛ по эталону. Для каждого месторождения берется свой эталон, что уменьшает пределы вариации q и α : отличия цеолитов из различных образцов одного и того же месторождения значительно меньше, чем цеолитов из разных месторождений. К сожалению, введение эталона приносит ошибку определения концентрации цеолита в эталоне, что обсуждалось в разделе 5.2.

Ошибка определения содержания цеолита при измерении

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{\Delta m_T C_T + \Delta m_n C_n + \Delta m_B C_B}{m_T C_T + m_n C_n + m_B C_B} + \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T}. \quad (5.6)$$

Здесь не учитываются вариации свойств (слагаемые $\Delta q/q$ и $\Delta \alpha/\alpha$). Этот случай соответствует измерениям эталонных смесей, когда один и тот же образец разбавляется нейтральным веществом, например кварцевым песком.

Индексы "т" относятся к тиглям, "н" - к безводной породе, "в" - к воде. Используя опубликованные технические характеристики комплекта ПЦЛ /19/, можно определить слагаемые ошибки измерения содержания цеолита:

$\Delta m_T = \pm 0,5$ г - разброс в массе тиглей;

$\Delta m_n = \pm 0,35$ г - разброс за счет уходящей при дегидратации массы;

$\Delta m_B = \pm 0,2$ г - ошибка определения уровня воды в мензурке;

$\Delta(\Delta T) = \pm 0,2$ °С - ошибка определения температуры по ртутному термометру.

Значения $\Delta m/m$ зависят от условий дегидратации (см. гл. 2): при одной и той же температуре прокаливания потеря массы будет

зависеть от влажности в помещении. Оценочно она не должна превышать 0,02. Для подъема температуры 15 °С относительная ошибка определения содержания цеолита будет на уровне 6%, для 10 °С - 7%, для 5 °С - 9%.

Кроме того, возможна систематическая ошибка за счет регидратации содержащегося в породе монтмориллонита. Подъем температуры при регидратации монтмориллонита в измерениях на нашем комплекте ПЦЛ при разработке методики не превышал 4 °С. Если 100%-ный цеолит вызывает подъем температуры на 15 °С, то при 80%-ном содержании цеолита в пробе систематическая ошибка может достигать 5 абс.%, при 60%-ном - 10 абс.%, при 40%-ном - 16 абс.%, причем всегда в сторону завышения. Из этой оценки видно, что при калибровке ПЦЛ эталоном с высоким содержанием цеолита значения концентраций, близкие к эталонному, будут определяться с высокой точностью (на уровне случайной ошибки ± 6 отн.%), а при измерениях проб с низкими содержаниями цеолита результаты будут завышаться, если в туфе присутствует монтмориллонит.

Количественное определение цеолитов в горных породах методом ЯМР основано на измерении числа протонов. Разделение "цеолитных" и "нецеолитных" составляющих проводится сравнением формы экспериментального спектра со спектрами, признанными эталонными. Этот момент является, по-видимому, самым большим потенциальным источником ошибок. Если уж количество воды и гидроксидов в цеолитах и минералах глин не может быть эталонировано, то еще меньше надежды, что это будет сделано с формой ЯМР-спектра. На рисунке 26 показано отличие вида таких спектров для двух катионзамещенных форм гейландита - кальциевой и калиевой. Типичный катионный набор природных минералов ряда гейландит-клиноптилолит: Na, K, Ca, Mg. Эталонировать вид спектров всех катионных форм, как чистых так и в различном соотношении, нам представляется маловероятным. Еще меньше надежды на создание полного каталога всех возможных форм ЯМР-спектров минералов глин.

При разработке отраслевой методики точность метода ЯМР определялась по смесям гейландит - монтмориллонит - кварцевый песок. Спектры чистых протонсодержащих компонентов - и гейландита и монтмориллонита - заносились в память ЭВМ для последующего сравнения со спектрами смесей этих же компонентов. Нет нужды говорить, что результаты количественного определения содержания ком-

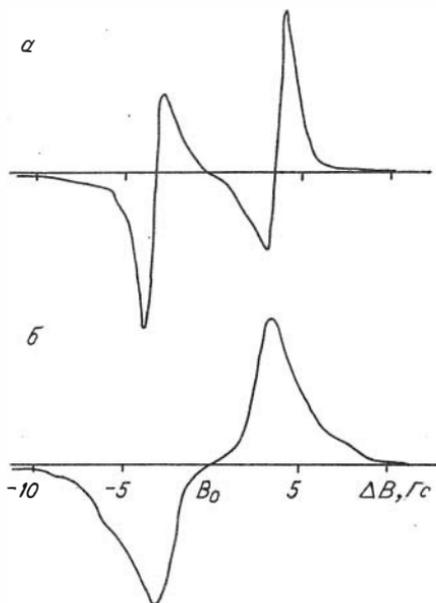


Рис.26. ЯМР-спектры катионзамещенных кальциевой (а) и калиевой (б) форм гейландита /4/.

понентов в этом случае оказались превосходными: средняя ошибка для десяти смесей 2,1 абс.%. Эта ошибка связана, в основном, с прибором и подготовкой образца. Методика требует использования эталона, и ошибка определения содержания в нем также должна быть учтена в итоговой ошибке метода.

Расчет содержания цеолита проводится по формуле

$$\chi = I_{\text{ц}} / m I(F) \cdot (m_{\text{с0}} I(F)_{\text{с0}} / I_{\text{с0}}) \cdot \chi_{\text{с0}}, \quad (5.7)$$

где $I_{\text{ц}}$ - интегральная интенсивность спектра исследуемого образца, $I(F)$ - интегральная интенсивность спектра ^{19}F эталона при съемке исследуемого образца, m - масса исследуемого образца, χ - содержание цеолита в исследуемом образце, а индексы "с0" обозначают те же величины, но относящиеся к измерению стандартного образца /4/. На основании данных, любезно предоставленных С. Г. Козловой, можно оценить максимальную ошибку измерения содержания цеолита при точном соответствии эталонного спектра измеряемому. При соотношении шум/сигнал 1 к 50, при разбиении интервала интегрирования на 32 точки (минимальное значение в программе обработки) и при эффективном значении сигнала $I_{\text{max}} / 2,5$ ошибка определения составит не

более 3,6 абс. % за счет отношения $I_{\alpha}/I(F)$. Ошибку в 1 отн. % дает взвешивание образца массой 1 г с точностью ± 10 мг. Ошибка сомножителя в скобках (5.7) определена по методике 0,2 отн. %, ошибка определения содержания цеолита в эталоне не связана с методом ЯМР. Окончательно абсолютная ошибка определения содержания цеолита методом ЯМР без ошибки эталона не должна превышать 4,5 % для всех содержаний.

В принципе, метод ЯМР может быть разработан и в варианте абсолютного метода, не требующего эталона количественного содержания цеолита. В этом случае абсолютному значению числа протонов надо поставить в соответствие число протонов в чистом цеолите, естественно, с некоторой точностью. Абсолютная ошибка такого определения не должна превысить ошибку определения по существующей методике: приборная воспроизводимость ЯМР-метода самая высокая из всех методов на сегодняшний день, а ошибка эталона будет исключена.

Рассмотренные методы ПЦЛ и ЯМР основаны на разделении воды на "цеолитную" и "нецеолитную" соответственно по теплоте регидратации и форме ЯМР-спектра. Различия в температурной зависимости массопотери лежат в основе термогравиметрического метода определения содержания цеолита и монтмориллонита в горной породе. Метод разработан недавно, сообщался нами на совещании в ПГО "Запсибгеология", но публикации по нему отсутствуют. Поэтому считаем целесообразным привести краткое изложение сути метода.

Методика основана на свойстве цеолитов и минералов глин терять воду в большом количестве при нагревании до высоких температур. При комнатной температуре цеолиты ряда гейландит-клиноптилолит содержат от 14 до 16 % воды. Содержание воды зависит от катионного состава: увеличение доли двухвалентных катионов увеличивает количество воды при комнатной температуре и атмосферном давлении, увеличение доли одновалентных - уменьшает. С ростом температуры количество воды в цеолите также уменьшается. При нормальных условиях ($t=25$ °С, $P=1$ атм, влажность около 50 %) нагревание цеолита на один градус приводит к потере 0,04 % от исходной массы (см. гл. 2).

При нагревании в атмосфере при всех температурах цеолит содержит некоторое равновесное количество воды, определяющееся динамическим равновесием процессов сорбции и десорбции. Зависимость

содержания воды от температуры для клиноптилолита – гладкая кривая, для гейландита – аналогичная кривая, но со скачком содержания воды при фазовом переходе гейландит – гейландит В. Даже при самых высоких температурах цеолит содержит некоторое равновесное количество воды. Полностью безводным он становится лишь после разрушения. Количество воды в цеолитах ряда гейландит-клиноптилолит при 500 °С на воздухе оценивается в 1% от исходной массы образца. /9, стр. 471/.

Из сопутствующих цеолитам в туфе минералов наибольшее значение для ТГ-метода имеют минералы глин, представленные, в основном, монтмориллонитом. Минералы глин содержат воду, адсорбированную в межслоевом пространстве. Вся эта вода может быть удалена длительным высушиванием в атмосфере при температуре чуть выше 100 °С. Теоретическая химическая формула монтмориллонита имеет вид $(OH)_4Si_8Al_4O_{20} \cdot n(\text{межслоевой})H_2O$, а теоретический состав без межслоевого материала: SiO_2 – 66,7%; Al_2O_3 – 28,3%; H_2O – 5% /74/.

При прокаливании до 1000 °С экспериментально определенная нами полная потеря массы воздушно-сухих образцов ряда месторождений глин составила 8-12%, потеря массы при температурах выше 500 °С – 4-5%.

Если обозначить содержание цеолита в туфе через X , а монтмориллонита через Y , то общая потеря массы туфом при прокаливании до 900 °С составит

$$P_1 = a_1 X + b_1 Y, \quad (5.8)$$

а при прокаливании до 500 °С

$$P_2 = a_2 X + b_2 Y. \quad (5.9)$$

Пределы изменения значений X и Y задаются условием

$$X + Y \leq 1, \quad (5.10)$$

а коэффициенты в первых двух уравнениях соответствуют потере массы чистым компонентом в указанном интервале температур (в %): $a_1=15$, $b_1=10$; $a_2=14$; $b_2=5$.

Если определены общие потери в интервалах температур от комнатной до 500 °С (P_2) и до 900 °С (P_1), то

$$Y = (P_1 - P_2 a_1 / a_2) / (b_1 - b_2 a_1 / a_2), \quad (5.11)$$

$$X = (P_1 - Y b_1) / a_1. \quad (5.12)$$

Ошибка определения содержания цеолита в туфе зависит от точности измерений потери массы и соотношения определяемых компонентов в породе. Оценку точности проведем по техническим характеристикам

тикам термовесов ТГ-50 комплекса "Меттлер ТЯ-3000". Цена деления весов - 1 мкг. Измерялись навески 50-60 мг. Скорость нагревания - 15 К/мин. Температурный интервал измерений - от 20 до 950°C. Приборная ошибка измерений массы ± 25 мкг ($\pm 0,05\%$) во всем температурном интервале. Реальная воспроизводимость измерений потери массы цеолита $\pm 0,25\%$, это обычные пределы изменения массы цеолита при изменении температуры и влажности в помещении.

Главный фактор ошибки измеренного содержания компонента в туфе - неопределенность коэффициентов a_1 , a_2 , b_1 и b_2 , причем надежность значений двух последних коэффициентов особенно низка.

Термогравиметрический метод определения содержания цеолита в горной породе, в отличие от всех других методов, не использует стандарта. Коэффициенты, по которым рассчитываются численные значения, выбираются на основании анализа свойств водосодержащих компонентов, типичных для большинства месторождений гейландит-клиноптилолитовых туфов. Неопределенность коэффициентов в формулах для расчета содержаний компонентов обусловлена большой изменчивостью свойств компонентов, особенно монтмориллонита. В принципе, детальное исследование пределов изменчивости монтмориллонита, встречающегося именно на данном месторождении, может сузить границы изменения коэффициентов, используемых для расчета. В этом, однако, нет практической необходимости, так как точность всех других методов количественного определения содержания цеолита оказывается почти такой же, как и у неутсченного ТГ-метода.

Относительная точность определения содержания цеолита в туфе рассчитывается по формуле

$$\Delta X/X = \Delta a_1/a_1 + \Delta P_1/a_1 X + \Psi/X \cdot \Delta b_1/b_1 \quad (5.13)$$

и зависит от содержания монтмориллонита.

Абсолютная погрешность определения для различных содержаний в туфе цеолита и монтмориллонита приведена в таблице 16.

Формулы для расчета содержания выведены на основании анализа общих для всех минералов ряда гейландит-клиноптилолит свойств, аналогично и для монтмориллонитов. Естественно, прежде чем применять эти формулы, мы должны быть уверены, что в туфе есть именно данный цеолит и монтмориллонит. Для другого вида цеолита численные значения в формулах будут иные.

Термогравиметрический метод используется нами с 1985 г. Полу-

Таблица 16

Абсолютная ошибка измерения содержания цеолита в пробе (в %) при различных содержаниях монтмориллонита и цеолита

Монтмориллонит, %	Цеолит, %									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
0	1	1	2	3	3	4	5	5	6	7
10	2	3	3	4	5	5	6	7	7	
20	3	4	5	5	6	7	7	8		
30	5	5	6	7	7	8	9			
40	6	7	7	8	9	9				
50	7	8	9	9	10					

ченные с его помощью результаты всегда хорошо коррелируют с результатами определения содержаний другими методами.

Подводя итоги рассмотрения методов количественного определения содержания цеолитов в горных породах, можно сделать вывод, что даже без учета ошибки содержания цеолита в эталоне точность определения не может быть выше ± 10 отн. % за счет особенностей объекта исследования. Широкие вариации состава и распределения обменных катионов по позициям, различная степень раскристаллизации исходного материала создают проблему сравнения образцов не только разных, но и одного месторождения. Присутствие минералов глины как непременных спутников цеолитов в туфах еще больше снижает точность ряда методов.

Основная цель данной главы – дать информацию исследователям и практикам, работающим с цеолитами, но не соприкасающимся непосредственно с проблемами количественного определения цеолита в породе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Якулов А.К., Ягабелян А.К., Устинов Е.А., Гребенников С.Ф. Равновесная адсорбция азота, кислорода и их смеси на цеолитах // ЖПХ. 1987. Т.60, № 8. С. 1707-1710.
2. Белицкий И.А. Регидратация природных цеолитов // Геология и геофизика. 1971. № 11. С. 12-21.
3. Белицкий И.А., Букин Г.В., Топор Н.Д. Термографическое исследование цеолитов // Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Т.7. Новосибирск, 1972. С.255-309.
4. Белицкий И.А., Габуда С.П., Горбунов Я.В. и др. Количественное определение цеолитов в горных породах методом ядерного магнитного резонанса. Новосибирск, 1988. 27 с. (Препр./Институт геологии и геофизики СО АН СССР; № 10).
5. Белицкий И.А., Горбунов Я.В., Дребушак В.Я. и др. Термохимическое количественное определение цеолитов в горных породах. Отраслевая методика: Инструкция № 235-Ф. М.: ВИМС, 1987. 8 с.
6. Белицкий И.А., Горбунов Я.В., Дребушак В.Я. и др. Количественное определение содержания цеолитов в горных породах. Термохимический метод. Новосибирск, 1988. 28 с. (Препр./Институт геологии и геофизики СО АН СССР; № 11).
7. Беренштейн Б.Г., Челищев Н.Ф. Идентификация и количественная оценка содержания клиноптилолита в породах // Методы диагностики и количественного определения содержания цеолитов в горных породах. Новосибирск, 1985. С. 47-50.
8. Бетехтин Я.Г. Курс минералогии. М.: Госгеолтехиздат, 1956. С. 494.
9. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
10. Валуева Г.П. Зависимость термостойкости цеолитов структуры гейландита от их состава // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1981. № 9. С. 147-148.
11. Валуева Г.П. О возможности диагностики членов изоморфного ряда гейландит-клиноптилолит // Методы диагностики и количественного определения содержания цеолитов в горных породах. Новосибирск. 1985. С. 50-55.
12. Валуева Г.П., Белицкий И.А., Никуличева О.Н. Термохимическое исследование регидратации частично или полностью обезвоженно-

- го натролита //Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1977. Вып. 1. С. 70-76.
13. Валуева Г.П., Белицкий И.А., Сереткин Ю.В. Теплоты регидратации и фазовых превращений для природных цеолитов со структурой гейландита // Природные цеолиты. София, 1986. С. 48-53.
 14. Власов В.В., Иглина О.Г. Рентгенографическое изучение термостабильности цеолитов основных месторождений СССР //Рентгенография минерального сырья и кристаллохимия минералов. М.: 1979. С. 33-49.
 15. Власов В.В., Шляпкина Е.Н., Урасин М.А. Количественный фазовый анализ цеолитсодержащих пород: Инструкция N 3-Р,Т. Казань: ВНИИГеолнеруд, 1980. 39 с.
 16. Грим Р. Минералогия и практическое использование глин. М.: Мир, 1967. С. 33.
 17. Дребущак В.А. Диагностика цеолитов ряда гейландит-клиноптилолит по данным дифференциальной сканирующей калориметрии // Методы диагностики и количественного определения содержания цеолитов в горных породах. Новосибирск, 1985. С. 96-99.
 18. Минералогическая энциклопедия /Под редакцией К.Фрея. Л.: Недра, 1985. С. 318-320.
 19. Опыт экспрессного определения содержания цеолитов в горных породах с использованием портативных цеолитных лабораторий ПЦЛ-1 и ПЦЛ-2 /Белицкий И.А., Дробот И.В., Валуева Г.П. и др. Новосибирск: ИГИГ СО АН СССР, 1979. 80 с.
 20. Протодьяконов И.О., Сипаров С.В. Механика процесса адсорбции в системах газ - твердое тело. Л.: Наука, 1985. 298 с.
 21. Лилоян Г.О., Новикова О.С. О кинетике дегидратации синтетических цеолитов //Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1966. Т. 2, N 7. С. 1298-1301.
 22. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / Под ред. В.А.Франк-Каменецкого. Л.: Недра, 1975. С. 58-133.
 23. Тираков Г.М., Карпенко М.В. Количественное дифрактометрическое определение содержания гейландита в цеолитсодержащих горных породах. Отраслевая методика: Инструкция N 221-Ф. М.: ВНИМС, 1985. 9 с.
 24. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Под ред. Дж.Рабо. М.: Мир, 1980. Т.1. 506 с.
 25. Шуменко С.И. Черты сходства и различия между клиноптилолитом

- и гейландитом в связи с их диагностикой //Клиноптилолит. Тбилиси, 1977. С. 47-50.
26. Alberti A., Davoli P., Vezzalini G. The crystal structure refinement of a natural mordenite // Z.Krist. 1986. Bd. 175, N 3/4. S. 249-256.
 27. Alberti A., Vezzalini G. How the structure of natrolite is modified through the heating-induced dehydration // Neues Jahrb.Miner., Mh. 1983. H.3. P. 135-144.
 28. Alberti A., Vezzalini G. Topological changes in dehydrated zeolites: Breaking of T-O-T bridges //Proceedings of the 6-th International zeolite conference. 1983. Vol. 2. Guilford. P.834.
 29. Alietti A. Polymorphism and crystal chemistry of heulandites and clinoptilolites // Amer.Mineral. 1972. Vol. 57. P. 1437-1462.
 30. Alietti A., Brigatti M.F., Poppi L. Natural Ca-rich clinoptilolites (heulandites of group 3); new data and review // Neues Jahrb.Miner., Mh. 1977. H. 11. P. 493-501.
 31. Aristov B.G., Bosacek U., Kiselev A.U. Dependence of adsorption of krypton and xenon by crystals of zeolite LiX and NaX // Trans.Faraday Soc. 1967. Vol. 63. P. 2057.
 32. Artioli G., Smith J.V., Kvick A.K. Multiple hydrogen position in the zeolite brewsterite ($Sr_{0.55}, Ba_{0.05}$) $Al_2Si_6O_{16} \cdot 5 H_2O$ // Acta Cryst. 1985. Vol. C41. P. 492-497.
 33. Barrer R.M. Intracrystalline diffusion // Molecular sieve zeolites-II. Amer.Chem.Soc. Washington, 1971. P. 1-36.
 34. Barrer R.M., Bratt G.C. Non-stoichiometric hydrates. I. Sorption equilibria and kinetics of water loss for ionexchanged near-faujasites // J.Phys.Chem.Solids. 1960. Vol. 12, N 2. P. 130-145.
 35. Boles J.R. Composition, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites // Amer.Mineral. 1972. Vol. 57. P. 1463-1493.
 36. Breger I.A., Chandler J.C., Zubovic P. An infrared study of water in heulandite and clinoptilolite // Amer.Mineral. 1970. Vol. 55. P. 825-840.
 37. Calligaris M., Mezzetti A., Nardin G., Randaccio L. Crystal

- structures of the hydrated and dehydrated forms of a partially cesium-exchanged chabazite // *Zeolite*. 1986. Vol. 6. P. 137-141.
38. Chao K.-J., Lin J.-C., Wang Y., Lee G.H. Single crystal structure refinement of TPA ZSM-5 zeolite // *Zeolite*. 1986. Vol. 6. P. 35-38.
 39. Dubinin M.M., Astakhov U.A. Description of adsorption equilibria of vapors on zeolites over wide ranges of temperature and pressure // *Molecular sieve zeolites - II* / Amer.Chem. Soc. Washington, 1971. P. 69-85.
 40. Elsen J., King G.S.D., Mortier W.J. Influence of temperature on the cation distribution in calcium mordenite // *J.Phys.Chem.* 1987. Vol. 91. N 22. P. 5800-5805.
 41. Felsche J., Luger S., Baerlocher Ch. Crystal structure of the hydro-sodalite $\text{Na}_6[\text{Al Si}_4\text{O}_{14}]_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ and of the anhydrous sodalite $\text{Na}_6[\text{Al Si}_4\text{O}_{14}]_6$ // *Zeolite*. 1986. Vol.6. P. 367-372.
 42. Grossmann A., Fiedler K. Potentialtheorie und Adsorption bei Kleinen Drucken // *Phys.Chem. (DDR)*. 1967. Bd. 236. S. 38.
 43. Hambley T.W., Taylor J.C. Neutron diffraction studies of natural heulandite and partially dehydrated heulandite // *J.Solid State Chem.* 1984. Vol. 54. P. 1-9.
 44. Hembly R.J., Jackson M.D., Gorgon R.G. Theoretical study of the structure, lattice dynamics, and equation of state of perovskite-type MgSiO_3 and CaSiO_3 // *Phys. and Chem.Minerals.* 1987. Vol.14. P. 2-12.
 45. Hemingway B.S., Robie R.A. Thermodynamic properties of zeolites: low-temperature heat capacities and thermodynamic functions for phillipsite and clinoptilolite. Estimates of the thermochemical properties of zeolitic water at low temperature // *Amer.Mineral.* 1984. Vol. 69. P. 692-700.
 46. Hey M.H., Bannister F.A. Studies on the zeolites. Part VIII, "Clinoptilolite", a silica-rich variety of heulandite // *Miner.Mag.* 1934. Vol.23. P. 556-559.
 47. Highcock R.M., Smith G.W., Wood D. Structure of the new zeolite Theta-1 determined from X-ray powder data // *Acta Cryst.* 1985. Vol.C41. P. 1391-1394.
 48. Joswig W., Bartl H., Fuess H. Structure refinement of scole-

- cite by neutron diffraction // Z.Krist. 1984. Bd. 166. S. 219-223.
49. Kazuo Torii, Masami Hotta, Makoto Asaka. Quantitative estimation of mordenite and clinoptilolite in sedimentary rocks (1) // J.Jap.Ass.Mineral., Petrol. and Geol. 1979. Vol.74, N 7. P. 251-264.
 50. Kazutoshi Koyama, Takeuchi Y. Clinoptilolite the distribution of potassium atoms and its role in thermal stability // Z.Krist. 1977. Bd. 145. S. 216-239.
 51. Koizumi M., Kirijama R. Thermal and X-ray studies on stilbite and heulandite // Miner.J.(Japan). 1954. P. 334-343.
 52. Kwick A., Artioli G., Smith J.U. Neutron diffraction study of the zeolite yugawaralite' at 13 K // Z.Krist. 1986. Bd. 174. S. 265-281.
 53. Mason B., Sand L.B. Clinoptilolite from Patagonia. The relationship between clinoptilolite and heulandite // Amer.Mineral. 1960. Vol. 45, N 3-4. P. 341-350.
 54. McCusker B., Baerlocher Ch., Rab Nawaz. Rietveld refinement of the crystal structure of the new zeolite mineral gobbinsite // Z.Krist. 1985. Bd. 171. S. 281-289.
 55. Mazzi F., Galli E. The tetrahedral framework of chabazite // Neues Jahrb.Mineral., Mh. 1983. H. 10. P. 461-480.
 56. Mazzi F., Galli E., Gottardi G. Crystal structure refinement of two tetrahedral edingtonites // Neues Jahrb.Mineral., Mh. 1984. H. 6. P. 373-382.
 57. Meier W.M. The crystal structure of mordenite (ptilolite) // Z.Krist. 1961. Bd. 115. S. 439-450.
 58. Meier W.M., Ulliger H. Die Methode der Abstandsverfeinerung zur Bestimmung der Atomkoordinaten Idealizierter Gerüststrukturen // Z.Krist. 1969. Bd. 129. S. 411-423.
 59. Merkle A.B., Slaughter M. Determination and refinement of the structure of heulandite // Amer.Mineral. 1968. Vol.53. P. 1120-1138.
 60. Milligan W.O., Weiser H.B. Mechanism of the dehydration of zeolites // J.Phys.Chem. 1937. Vol.41. P. 1029.
 61. Mortier W.J., Pearce J.R. Thermal stability of the heulandite-type framework: crystal structure of the calcium/ammo-

- nium form dehydrated at 483 K // Amer.Mineral. 1981. Vol.66, N 3-4. P. 309-314.
62. Mumpton F.A. Clinoptilolite redefined // Amer.Mineral. 1960. Vol. 45, N 3-4. P. 351-369.
 63. Peacor D.R. High-temperature, single-crystal X-ray study of natrolite // Amer.Mineral. 1973. Vol. 58, N 7-8. P. 676-680.
 64. Peterson D.L., Redlich O. Sorption of normal paraffins by molecular sieves type 5 A // J.Chem.and Eng.Data. 1962. Vol. 7, N 4. P. 570-574.
 65. Petrov O.E., Filizova L.D, Kirov G.N. Cation distribution in the clinoptilolite structure: 8a-exchanged sample // Докл. Бонр.АН. 1984. Т. 36, N 6. С. 603-606.
 66. Pluth J.J., Smith J.U., Kwick A. Neutron diffraction study of the zeolite thomsonite // Zeolite. 1985. Vol. 5. P. 74-80.
 67. Schaller W.T. The mordenite-tilolite group; clinoptilolite, a new species // Amer.Mineral. 1932. Vol. 17. P. 128-134.
 68. Shepard A.O., Starkey H.C. Effect of cation exchange on the thermal behavior of heulandite and clinoptilolite //U.S.Geol. Survey Prof. Paper. 1963. Paper 475-D. P. D89-D92.
 69. Slawson C.B. The thermo-optical properties of heulandite // Amer.Mineral. 1925. Vol. 10. P. 305-331.
 70. Smith J.U., Bailey S.W. Second review of Al-O and Si-O tetrahedral distances // Acta Cryst. 1963. Vol 16. P. 801-811.
 71. Structure and bonding in crystals. 1. Ed. by M.O Keefe and A.Navrotsky // N.Y.: Acad.press. 1981. P. 205.
 72. Taylor D., Dempsey M.J., Henderson C.M. The structural behavior of the nepheline family: (2) Distance least squares modelling of Sr and Ba aluminates, MAl_2O_4 // Bull.Mineral. 1985. Vol. 108. P. 643-652.
 73. The physics and chemistry of minerals and rocks. Ed. by R.G.Strens / N.Y.: John Wiley. 1976. P. 443-458.
 74. Van Reeuwijk L.P. The thermal dehydration of natural zeolites. Wageningen, Netherlands, Madedelingen Landbouwhogeschool. 1974. 88 p.

О Г Л А В Л Е Н И Е

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА	3
ГЛАВА 1. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЦЕОЛИТОВ	
1.1. Подсистемы в структуре цеолитов	5
1.2. Алгоритм расчета	10
1.3. Расчет структуры α -метанатролита	11
ГЛАВА 2. ДЕГИДРАТАЦИЯ ЦЕОЛИТОВ	
2.1. Классификация цеолитов по виду термической кривой .	18
2.2. Уравнение состояния воды в цеолите	21
2.3. Применение уравнения состояния для изучения дегидра- тации природных цеолитов	25
2.4. Дегидратация непрерывным нагреванием	35
ГЛАВА 3. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ ЦЕОЛИТОВ	
3.1. Что понимается под термостабильностью	42
3.2. Описание термического разрушения	43
3.3. Исследование термостабильности различными методами .	46
3.4. Использование результатов сорбционных измерений для определения термостабильности цеолитов	51
ГЛАВА 4. ПРОБЛЕМЫ КЛАССИФИКАЦИИ ЧЛЕНОВ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО РЯДА ГЕЙЛАНДИТ-КЛИНОПТИЛОЛИТ	
4.1. История вопроса	55
4.2. Вариации химического состава	56
4.3. Структура гейландитов	61
4.4. Фазовый переход	71
ГЛАВА 5. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦЕОЛИТОВ В ГОР- НЫХ ПОРОДАХ	
5.1. Принципы количественного определения содержания цеоли- та в туфе	79
5.2. Точность рентгеновских методов	81
5.3. Катионный обмен	87
5.4. Цеолитная вода	89
ЛИТЕРАТУРА	97

Темат. план выпуска самостоят. изданий
СО АН СССР на 1989 год, поз.26 (моногра-
фии)

Сергей Николаевич Дементьев
Валерий Анатольевич Дребушак
Крйй Владимирович Сереткин

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ИЗУЧЕНИЮ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ЦЕОЛИТОВ

Ответственный редактор

Крйй Петрович Савинцев

Утверждено к печати
Институтом геологии и геофизики СО АН СССР

Редактор З.В. Белоусова

Технический редактор Н.Н. Александрова

Подписано к печати 12.09.89. МН 02349.

Бумага 60x84/16. Печ.л.6,5. Уч.-изд.л.5,9.

Тираж 400. Заказ 365. Цена 45 коп.

Институт геологии и геофизики СО АН СССР
Новосибирск, 90. Ротапринт.