

А К А Д Е М И Я П А У К С С С Р

Т Р У Д Ы
ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

ВЫП. 120. ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ СЕРИЯ (№ 35). 1949

А. И. ЦВЕТКОВ, В. П. ИВАНОВА
и К. М. ФЕОДОТЪЕВ

МАТЕРИАЛЫ ПО ТЕРМИЧЕСКОМУ ИССЛЕДОВАНИЮ
МИНЕРАЛОВ

I



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МАТЕРИАЛЫ ПО ТЕРМИЧЕСКОМУ ИССЛЕДОВАНИЮ МИНЕРАЛОВ**ПРЕДИСЛОВИЕ**

Термический анализ в приложении его к породообразующим и иным минералам, в особенности к минералам глин и другим водным силикатам, а также к карбонатам, боратам, сульфатам, гидроокислам и проч., с давних пор вошел весьма прочно в повседневную практику наших исследований. Наряду с громадным научным интересом означенный метод анализа имеет столь же большое народнохозяйственное значение, являясь необходимым при определении минералогического состава глинистых пород, бокситов и других пелитовидных отложений. Термоанализы также сопровождают разведочные работы и облегчают решение задач по подсчету запасов. В этом отношении мы идем впереди зарубежных стран. Инициатива и первые исследовательские успехи принадлежали здесь нашему знаменитому академику Н. С. Курнакову и ближайшим его ученикам: академику Г. Г. Уразову, профессору А. С. Гинзбергу и др. Впоследствии к ним присоединились весьма многие последователи и ученики учеников Н. С. Курнакова.

Наиболее плодотворно поработали и продолжают работать в этой области, с одной стороны, научные сотрудники Института общей и неорганической химии Академии Наук СССР, а с другой — объединенные в своих общих исследовательских усилиях и интересах научные сотрудники Лаборатории высоких температур ВСЕГЕИ и Лаборатории экспериментальной петрографии Института геологических наук Академии Наук СССР.

Относительно недавно, всего несколько лет тому назад, руководящие работники первой из упомянутых групп специалистов — профессора Л. Г. Берг, А. В. Николаев и Е. Я. Роде, выпустили под названием «Термография» интересную книгу, в которой обобщили свой опыт в области термического анализа минеральных и отчасти синтетических веществ разного рода. Из пяти отдельных глав этой книги три первых, занимающих приблизительно ее половину, посвящены преимущественно общим вопросам термического анализа: его методики, аппаратуры, теории процессов и проч. В четвертой главе, специальной, приводятся довольно многочисленные и отчасти весьма показательные примеры из личной практики авторов по термоанализу тех или иных конкретных веществ; в небольшой заключительной главе, наконец, речь идет о применениях

термического анализа для качественного и количественного фазового анализа и для ориентации в вещественном составе химико-аналитических осадков.

Все это, конечно, интересно и важно, но всего этого отнюдь не достаточно с точки зрения интересов минералогии и петрографии, нуждающихся не только в примерах, но и в более систематических данных по термоанализу породообразующих и иных минералов, важных в теоретическом или практическом отношении. В соответствии с этим специалисты ИГи АН СССР и ВСЕГЕИ задумали настоящее издание, в котором предполагается охватить все эти минералогические материалы как по литературным источникам, так и оригинальными термоаналитическими исследованиями. Издание наше, вследствие огромности названных материалов, естественно, разбивается на ряд отдельных выпусков, с тем чтобы в окончательном итоге получилась действительно исчерпывающая термоаналитическая характеристика большинства минералов.

В первом выпуске объединены, помимо методического введения, оригинальные термоаналитические данные авторов по хлоритам, гидратам глинозема, боратам и безводным карбонатам.

Академик *Д. С. Белянкин*

21 октября 1948 г.

А. И. Ц В Е Т К О В

**ВВЕДЕНИЕ В МЕТОДИКУ ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИХ
ИССЛЕДОВАНИЙ****ВВЕДЕНИЕ**

Термин «термический анализ» в физико-химической литературе известен с 1903—1905 гг. С этого времени под термическим анализом подразумевается один из методов физико-химического анализа, изучающий фазовые превращения в системах в зависимости от температуры по сопровождающему их поглощению или выделению тепла. Этот тепловой эффект реакций качественно может быть легко обнаружен при непрерывном и плавном нагревании или охлаждении изучаемого объекта как резкое нарушение заданного температурного режима в момент превращения. Одновременно определяется и характер теплового изменения (поглощение или выделение) и температура, при которой оно происходит.

Результаты такого рода испытаний, представленные графически в тех или иных координатах, хорошо известны как кривые нагревания (охлаждения), а метод их получения — как метод регистрации кривых нагревания (охлаждения), или как метод термического анализа.

Термический анализ, получивший к настоящему времени высокую степень совершенства, особенно успешно и широко применяется при изучении разнообразных превращений в металлах и их сплавах, где, сравнительно с неметаллическими системами, превращения в общем проходят быстрее и сопровождаются надежно улавливающимися тепловыми эффектами. В отношении исследования продуктов минерального происхождения (отдельные минералы, руды, разнообразные неметаллические полезные ископаемые) он в настоящее время также получил всеобщее признание. Здесь, однако, весьма часты случаи, когда при охлаждении превращение не имеет места вследствие необратимости или не регистрируется в силу явлений переохлаждения, почему в приложении к минералам особенно частое применение получили кривые нагревания. Прежде всего, они здесь оказываются ценным диагностическим средством. Определяющими моментами при этом являются: характер теплового превращения и его величина, если последняя так или иначе оценивается, и температура превращения. Последняя при определенных физико-химических условиях может рассматриваться как вполне определенная константа вещества.

По сравнению с такими хорошо известными методами, как кристалло-оптический, рентгеновский и химический, кривые нагревания минеральных и тем более хорошо окристаллизованных веществ не дают, конечно, особых преимуществ в точности определения, выгодно отличаясь от них лишь быстротой и простотой технического осуществления. Но они получают безусловно ведущую роль при определении фазового состава в механических тонкодисперсных минеральных смесях (глины, бокситы, некоторые карбонатные породы, железные руды и др.), когда решение задачи отмеченными выше другими методами становится сомнительным или вообще невозможным. Успешное применение кривых нагревания при этом требует наличия эталонных термических характеристик отдельных минералов, так как по ним собственно и производится расшифровка состава смеси. Таким образом, термическое диагностирование отдельных минералов и с этой стороны приобретает характер необходимости.

Главное значение термического анализа в минералогии, однако, как следует по самому смыслу его, состоит в изучении природы процессов, протекающих в минеральных материалах в зависимости от температуры. Это очень обширная область исследования как по количеству изучаемых объектов, так и по разнообразию возникающих вопросов, имеющих часто большое практическое значение.

Руководящая роль термического анализа заключается здесь в установлении самого факта превращения. Дальнейшая расшифровка типа процесса, с более далеко идущими иногда выводами о его природе, осуществляется по сопутствующим ему явлениям с помощью комплексного использования различных методов, применяемых в минералогии.

Таким в сущности путем изучаются в минералах процессы окисления, восстановления, дегидратации, термической диссоциации, полиморфных превращений, кристаллизации из аморфного состояния, плавления и др. Особенно плодотворными оказались на практике эти комплексные исследования (опирающиеся на термический анализ) при изучении водосодержащих минералов, представляющих весьма обширный класс природных образований. Для этих минералов таким путем удается определить в них тип воды (гигроскопическая, кристаллизационная, цеолитная, конституционная) и подойти к решению вопросов химической их конституции и генезиса.

Такого же рода попытки, и не безуспешные, далеко идущих обобщений относительно тонкой структуры вещества делаются сейчас на основании термического изучения и других типов превращений, но пока что не в таких широких масштабах. Несомненно, что подобного рода работы в дальнейшем получат надлежащее развитие.

Далее заслуживает быть отмеченным явление массового в последние годы применения термического анализа для решения задач общегеологических и прикладной геологии. Выяснение закономерностей фациальной приуроченности отдельных минералов, установление их минералогического парагенезиса в региональном масштабе, корреляция осадочных пород и построение сводных разрезов, контроль при разведке месторождений таких полезных ископаемых, как глины, бокситы, цементное сырье и др., — вот примерная область применения термических исследований, где они получают прочные позиции.

В связи с этим особенное значение приобретают вопросы сравнимости термограмм. Не случайно, что именно в последние годы в Советском Союзе, а также и за границей, появляется все большее количество работ, посвященных вопросам методики термического анализа. Центром тяжести этих работ, как правило, является стремление к стандартизации термограмм, при одновременном повышении их точности и выработке возможно

более точных критериев их оценки не только с качественной стороны, но и для количественного определения фаз, в случае их смесей.

Сказанным, конечно, далеко не исчерпываются все возможные разделы применения термического анализа в области дисциплин геологического цикла. Он дает ключ к решению множества возникающих здесь вопросов, но при этом обуславливает необходимость широкого комплексного подхода к решаемой задаче на основе рационального и полного применения также и других методов. Из них, в первую очередь, следует назвать методы кристаллооптический, рентгеновский и химический.

Термический анализ в его современном выражении, т. е. как регистрация процесса нагревания (охлаждения) в больших диапазонах температур (до 1000°C и выше), возник сравнительно недавно. Основанием для его возникновения послужил способ термоэлектрического измерения температуры с помощью так называемых термоэлементов (термопар).

Первая практически вполне годная для измерений высоких температур термопара была изготовлена Лешателье (Le Chatelier, 1886) и впервые применена им при изучении термической диссоциации известняка и, далее, при изучении минералов глин (Le Chatelier, 1887), чем и было положено начало приложений метода регистрации кривых нагревания к минеральным материалам.

Для изготовления термопары Лешателье применил проволоку из чистой платины и сплава платины с родием. Так как температура плавления чистой платины 1771° , а ее сплава с родием еще выше, то с помощью такой термопары можно с достаточной точностью измерять как низкие температуры, так и очень высокие, и, кроме того, следить за изменением температуры. Регистрация процессов нагревания (охлаждения) первое время осуществлялась визуально, но в дальнейшем была автоматизирована.

Лешателье (Le Chatelier, 1887) был предложен прибор для автоматической записи температуры как функции времени, а Робертс-Аустеном (Roberts-Austen, 1891, 1893, 1895, 1897, 1899) впервые введена автоматическая фоторегистрация кривых и применена дифференциальная термопара, гораздо более чувствительная к малым тепловым эффектам, чем термопара Лешателье.

В дальнейшем фоторегистрирующие самописцы получили преобладающее применение, поскольку световая запись процессов является более надежной, не влияющей на чувствительность отмечающего термоток гальванометра, чего нельзя сказать про аппараты с пишущими перьями. С начала текущего столетия и до настоящего времени наиболее широко применяются фоторегистрирующий пирометр академика Н. С. Курнакова (1904) и прибор Лешателье — Саладена (Le Chatelier, 1904, 1912) — последний преимущественно за границей.

В начале двадцатого столетия метод регистрации кривых нагревания (охлаждения) получил дальнейшее мощное развитие в России благодаря работам Н. С. Курнакова. Н. С. Курнаков (1904) вскрыл новые, исключительные по значению, познавательные возможности этого метода, показав, что кривые плавкости представляют в сущности единственный способ определения химического состава кристаллических веществ без механического выделения их из агрегата различных соединений, закристаллизовавшихся при охлаждении системы. Несколько позднее такие же выводы были сделаны Тамманом (Tammann, 1903, 1905) и им же введен в науку термин «термический анализ». Академику Н. С. Курнакову (1924_{1,2}, 1925, 1926) принадлежит ряд руководящих работ по вопросам соотношений между физико-химическими изменениями вещества и геометрическими элементами диаграмм состояния, и благодаря главным

образом его трудам метод термического анализа занял ведущее положение при изучении диаграмм состояния, особенно металлических систем.

Предложенный Н. С. Курнаковым (1904) фоторегистрирующий пирометр, позволяющий автоматически записывать во времени процессы нагревания и охлаждения, оказался по конструкции настолько совершенным, что технически не устарел до настоящего времени и имеет преобладающее применение и по сей час в работах советских исследователей по термическому анализу.

В Советском Союзе, начиная с 20-х годов текущего столетия, термический анализ широко применялся при изучении природных продуктов — минералов и их смесей. При этом в ряде лабораторий усиленно разрабатывалась методика термических исследований применительно к этим объектам, в результате чего возник ряд вариантов получения кривых нагревания.

К настоящему времени термический анализ минеральных образований занимает прочное место в практике соответствующих лабораторий Советского Союза, тогда как за границей, преимущественно в Америке, он начал более или менее широко применяться лишь в последние годы.

Методы записи дифференциальных кривых и описание пирометров академика Н. С. Курнакова и Лешателье — Саладена

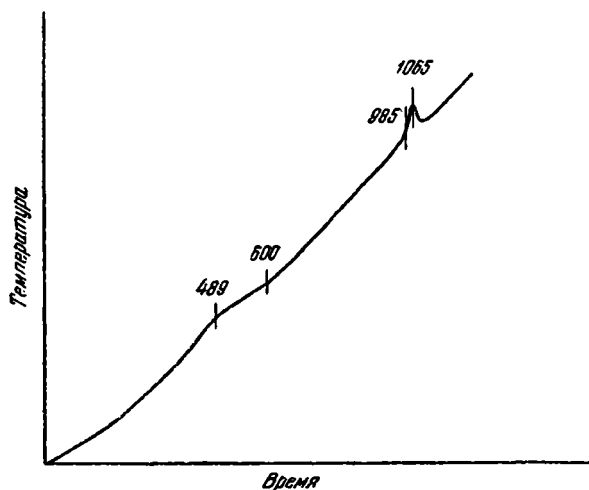
Практически регистрация тепловых эффектов при нагревании наиболее просто может быть осуществлена измерением температуры изучаемого объекта через равные и по возможности короткие отрезки времени. Графическое построение процесса в координатах время (абсцисса)— температура (ордината) дает кривую нагревания, наглядное представление о тепловых превращениях материала в заданном температурном интервале. Если испытываемый материал не обнаруживает тепловых превращений и вместе с тем нагревается равномерно, то запись процесса выразится прямой линией. Наоборот, при поглощении тепла в результате какого-либо процесса (эндотермическое превращение) запись, идущая вначале прямолинейно, отклонится в сторону абсциссы, образуя пологую ступеньку, иногда с горизонтальным центральным участком, а при выделении тепла (экзотермическое превращение) — в сторону ординаты, причем в зависимости от скорости процесса угол подъема может увеличиться до 90° , и кривая будет параллельна ординате. Иными словами, при поглощении тепла температура образца отстает от температуры нагревающего пространства, а при выделении — обгоняет ее (фиг. 1).

В таком виде регистрация кривых нагревания впервые была осуществлена Лешателье (Le Chatelier, 1886).

В настоящее время имеется ряд способов графического выражения кривых нагревания. Из них в минералогии подавляющее применение получила дифференциальная запись по Робертс-Аустену (Roberts-Austen, 1891, 1893, 1895, 1897, 1899) и Лешателье—Саладену (Le Chatelier, 1904, 1912), причем в русской практике более распространен первый способ по варианту, предложенному А. А. Байковым (1910). Другие способы графического изображения кривых нагревания, например Осмонда (в координатах: температура — величина, обратная скорости нагрева) или Розенгейна (температура — производная разности температур эталона и образца по температуре), применения в минералогии практически не получили и не будут здесь рассматриваться.

Суть дифференциального метода регистрации кривых нагревания по Робертс-Аустену заключается в том, что изучение термического поведения материала производится сравнительно с эталоном — веществом, нагреваемым совместно с образцом и не испытывающим в интересующем интервале температур никаких тепловых превращений. Осуществляется это с помощью специальной дифференциальной термопары.

В отличие от термопары Лешателье, горячий спай которой погружен в исследуемое вещество, а холодный находится при постоянной температуре и через соединительные провода включен в регистрирующий прибор, в дифференциальной термопаре нагреваются оба спаи (один в образце, другой в эталоне), а регистрирующий прибор включен в один из термоэлектродов. Иначе, дифференциальную термопару можно рассматривать как две термопары с горячими спаями в эталоне и образце, включенными в регистрирующий прибор навстречу друг другу. При термоэлектрической идентичности обеих пар, в условиях



Фиг. 1. Кривая нагревания (время — температура) с эндотермическим (489—600°) и экзотермическим (985—1065°) эффектами (каолин).

равномерного нагревания образца и эталона, регистрирующий прибор не обнаружит тока вследствие взаимной компенсации противоположных по направлению и равных по величине термотоков обеих пар.

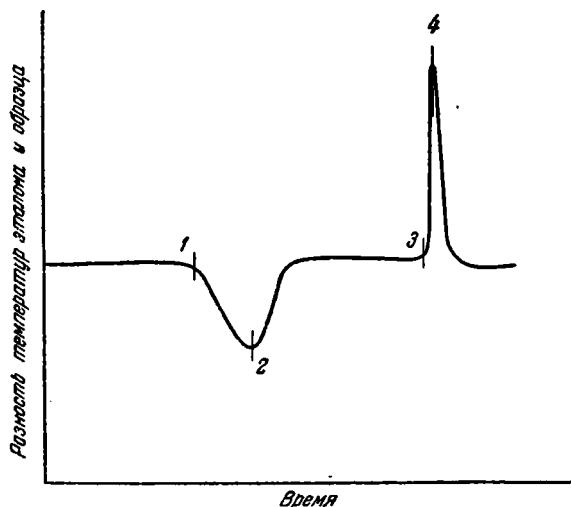
В случае неравнозначности температур эталона и образца, — а это случится в момент тепловой реакции, — регистрирующий прибор отметит ток, причем направление последнего будет зависеть от того, отстала температура образца от эталона (эндотермическая реакция) или, наоборот, превысила ее (экзотермическая реакция). Результирующий термоток будет тем больше, чем больше разница между температурами эталона и образца. Таким путем получается количественное выражение этой разности температур, причем соответствующая кривая может быть представлена в координатах: время (абсцисса) — разность температур эталона и образца (ордината) (фиг. 2).

При записи на пирометре академика Н. С. Курнакова (1904; Байков, 1910) одновременно с дифференциальной кривой регистрируется вторая кривая (температура — время), служащая для определения начальных и конечных температур тепловых превращений в материале.

Общий вид пирометра Курнакова и принципиальная схема его даны на фиг. 3 и 4.

Самопишущий аппарат Курнакова представляет собой барабан (с часовым механизмом или моторчиком Уоррена для вращения), на который наворачивается светочувствительная бумага. Диаметр барабана около 10 см при длине 20 см, так что размер листа фотобумаги примерно 20×30 см. Барабан может вращаться с различными скоростями, что достигается переключением зубчатых передач. Обычные скорости: один полный оборот

в 30 минут, 2 часа, 3 часа, 6 часов, реже 12 и 24 часа. Отдельные приборы имеют 2—3 скорости. При отключении от зубчатых передач барабан свободно поворачивается и может быть поставлен в любое исходное положение. Он помещен в раскрывающийся ящик из листового железа, в передней стенке которого имеется щель шириной 3—5 мм, ориентированная по диаметральной горизонтальной плоскости барабана и в точности



Фиг. 2. Дифференциальная кривая (время—разность температур) каолина.

1, 2 — начало и максимальное развитие эндотермического эффекта; 3, 4 — начало и конец экзотермического эффекта.

по его длине. Параллельно щели расположена шкала, разделенная на миллиметры. Щель может закрываться специальной крышкой. Непосредственно за щелью, по всей длине ее, внутри ящика укреплена короткофокусная цилиндрическая линза так, что ее фокус лежит на поверхности барабана.

В осевой плоскости барабана со стороны, противоположной вращающему механизму, расположена коробка с двумя осветительными лампами. Лампы с патронами на подвижных шарнирах, позволяющих менять их положение. Светящиеся нити ламп расположены вертикально. Против каждой из

ламп в передней стенке коробки имеется вертикальная щель с приспособлением для изменения ее ширины.

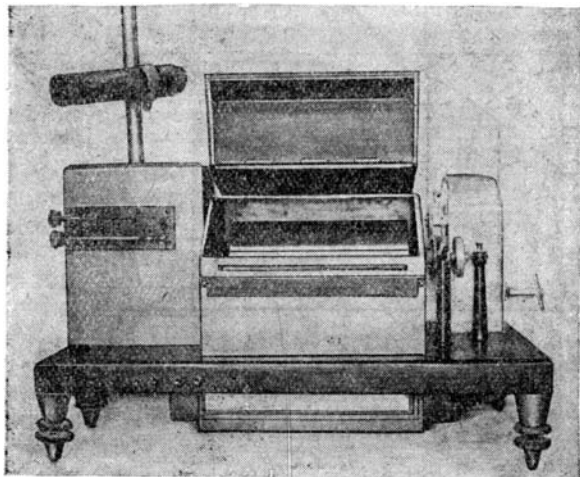
Установка смонтирована на массивной чугунной доске с ножками, оканчивающимися опорными установочными винтами. Под доской по длине барабана расположена вторая шкала из молочного стекла с обозначением делений в обратном изображении, освещаемая скрытыми позади ее красными лампами. Система электропроводки обеспечивает включение и выключение отдельных электроприспособлений прибора независимо один от другого.

Для осуществления фотозаписи применяются два зеркальных гальванометра: в один включена термопара, записывающая кривую температура — время, в другой — дифференциальная термопара для записи кривой время — разность температур. Гальванометры установлены так, что отраженные зеркалами изображения нитей соответствующих осветителей, после прохождения лучами собирающих сферических линз у гальванометров и цилиндрической линзы самописца, фокусируются в виде ярких световых точек от первого гальванометра с края барабана, от второго — посредине его. При нагревании образца и эталона, т. е. при увеличении термотока в системе первого гальванометра, его зеркальце поворачивается и изображение источника света на барабане соответственно скользит вдоль его оси. В моменты тепловых реакций, когда возникает ток также в системе дифференциального гальванометра, соответствующий ему зайчик, в зависимости от направления тока (эндотермическая или экзотермическая реакция), отклоняется в ту

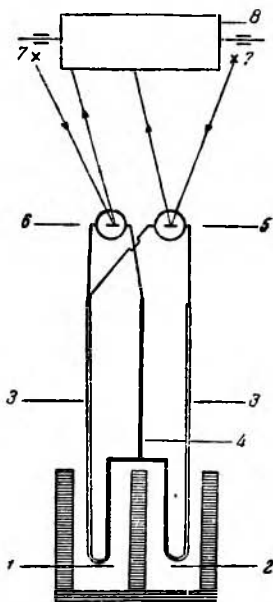
или иную сторону от нулевого положения. При отсутствии реакций зайчик здесь должен оставаться в исходном нулевом положении.

Таким образом, на получаемой термограмме абсцисса времени задается направлением вращения барабана, а ордината температуры и разности температур — его образующей.

Прибор работает в темном помещении, наблюдение же за ним возможно с помощью зрительной трубы, пропущенной через стенку и направленной



Фиг. 3. Общий вид пирометра Курнакова.



Фиг. 4. Принципиальная схема пирометра Курнакова.

— образец; 2 — эталон;
3 — платиновый термоэлемент;
4 — платинородиевый термоэлемент;
5 — дифференциальный гальванометр;
6 — температурный гальванометр;
7 — осветитель; 8 — барабан самописца.

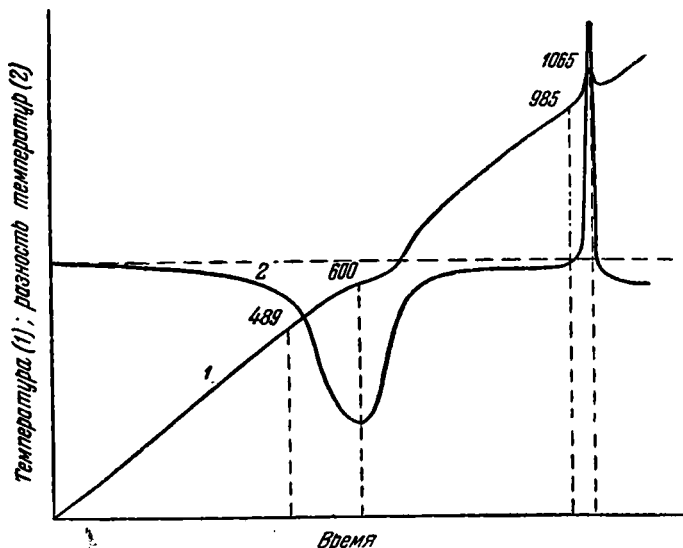
ной на зеркальце температурного гальванометра, дающей обратное изображение делений шкалы, соответствующих положению светового зайчика на барабане.

На типовой термограмме каолина (фиг. 5) температурная кривая (1) плавно повышается до 489°. При этой температуре начинается дегидратация каолина, продолжающаяся до 600°.

Так как эта реакция сопровождается поглощением тепла, то на температурной кривой получился изгиб в сторону абсциссы. Одновременно дифференциальная кривая (2), идущая до того горизонтально, при дегидратации дала резкий клювовидный изгиб вниз. Термоэлектродвижущая сила дифференциальной термопары непрерывно увеличивалась параллельно развитию превращения, а затем постепенно уменьшалась до нуля. Точка предельного отклонения отмечает момент наибольшей разницы температур между эталоном и образцом.

Аналогичный, но противоположный по знаку эффект получился при 985—1065° при высокотемпературном превращении каолина. Температурная кривая (1) дала резкий скачок вверх и соответственно ему, но в гораздо большем масштабе, дала изгиб теперь уже вверх дифференциальная кривая (2), очень быстро затем вернувшаяся в исходное положение.

Дифференциальные кривые по способу Лешателье — Саладена регистрируются автоматически с помощью прибора Лешателье — Саладена.



Ф и г. 5. Типовая термограмма каолина, записанная на пирометре Курнакова.

1 — температурная кривая (время—температура); 2—дифференциальная кривая (время — разность температур).

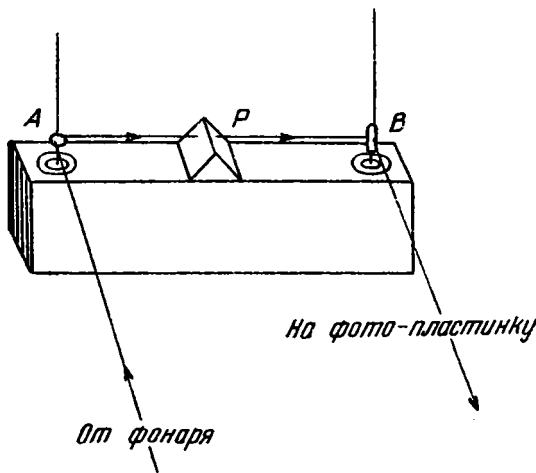
Основой прибора (фиг. 6) являются два зеркальных гальванометра *A* и *B*, имеющие общую магнитную систему. Между ними помещена призма полного внутреннего отражения *P*.

Гальванометр *A* имеет круглое зеркальце, гальванометр *B* — удлинненное по вертикали.

К гальванометру *A* подключается дифференциальная термопара, к гальванометру *B* — температурная.

Луч от источника света направляется на зеркальце гальванометра *A* и, отразившись от него, попадает на зеркальце гальванометра *B*, пройдя предварительно через призму *P*. От последнего он отражается на светочувствительную пластинку или бумагу.

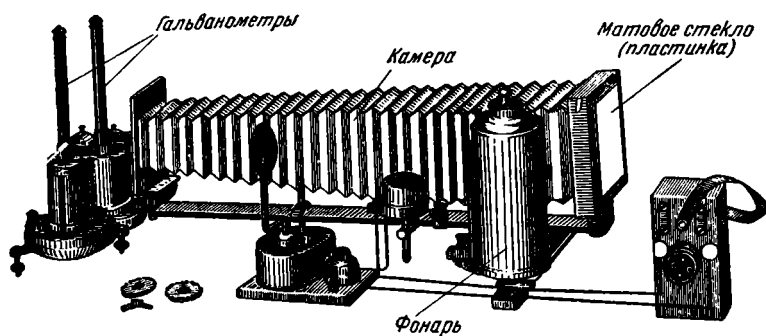
При повороте зеркальца гальванометра *A* отраженный от него луч при входе в призму перемещается в горизонтальном направлении, а при выходе из нее — в вертикальном. Это его вертикальное перемещение сохраняется и на светочувствительной пластинке после отражения от гальванометра *B*. Назначение призмы в том только и заключается, чтобы изменить направление движения луча с горизонтального на вертикальное.



Ф и г. 6. Схема пирометра Лешателье — Саладена.

При повороте зеркальца гальванометра *B* луч на фотопластинке перемещается по горизонтали.

Таким образом, отразившись последовательно от обоих гальванометров, луч на фотопластинке получает возможность перемещаться и в вертикальном, и в горизонтальном направлениях. Так как в гальванометр *A* включена дифференциальная термопара, а в гальванометр *B* —



Ф и г. 7. Общий вид пирометра Лешателье — Саладена.

температурная, то на термограмме абсцисса будет задана температурой, а ордината — разностью температур эталона и образца.

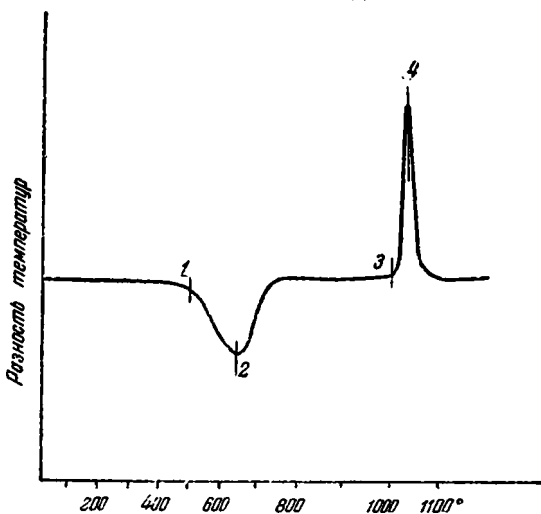
Для обеспечения работы на свету прибор снабжен раздвижной светонепроницаемой камерой. Общий вид его дан на фиг. 7.

Будучи лишен движущихся механизмов и не требуя специального темного помещения, прибор Лешателье — Саладена обладает известными удобствами, и лишь необходимость применения специальной конструкции гальванометров, надо думать, ограничила его распространение.

Типовая термограмма того же каолина, кривая которого изображена на фиг. 5, в записи на приборе Лешателье — Саладена будет иметь вид, как на фиг. 8. Детальных пояснений она не требует.

Нагревательные приборы для термоанализа

Основным условием получения хороших и четких термограмм следует считать плавность нагревания материала, безразлично — каким путем это осуществляется. Любые средства, обеспечивающие это условие, будь то газовая горелка с соответствующим приспособлением, или совершенная электропечь с автоматической регулировкой нагрева, одинаково



Ф и г. 8. Термограмма каолина в координатах температура — разность температур.

1, 2 — начало и максимальное развитие эндотермического эффекта; 3, 4 — начало и конец экзотермического эффекта.

могут достигнуть цели. Однако с точки зрения затраты труда и необходимости получения сравнимых результатов при массовом получении кривых нагревания совсем не безразлично, каким способом производится нагревание. Только такие устройства, которые дают возможность без особых усилий многократно воспроизводить заданный температурный режим, подойдут для данной цели. Этому условию в наибольшей степени удовлетворяют электропечи.

Широкое применение для термоанализа получили печи сопротивления с проволочным или ленточным металлическим обогревателем. Для обмотки применяются в случае низких температур (до $900-1000^\circ$) специальные сплавы, например нихром, фехраль и др. До температур порядка 1500° — платина.

Малый объем применяемых для исследования материалов, обычно не более нескольких кубических сантиметров, обуславливает сравнительно малые габариты печей и незначительный расход электроэнергии для нагревания. Форма рабочего пространства может быть различной, но на практике оказались особенно удобными печи шахтные, трубчатые и тигельные.

Размеры рабочего пространства и расположение обмотки должны обеспечивать отсутствие температурного градиента в пространстве, занятом образцом, а для избежания подсосывания холодного воздуха и образования конвекционных потоков печь во время работы необходимо плотно закрывать.

Материалом для жаровой арматуры служат шамот, фарфор или корунд.

Для уменьшения теплоотдачи печь надежно термоизолируют или засыпным материалом (кварцевый песок, трепел, окись магния, окись алюминия, дробленый шамот, асбестит и др.), или фасонными керамическими изделиями, например из пористого шамота. Наружная металлическая арматура в виде сплошного кожуха надежно предохраняет печь от подсосывания воздуха. На кожухе укреплены клеммы для присоединения концов обмотки печи. Общий вид такой печи и ее схема даны на фиг. 9 и 10.

В лабораторных условиях нередко возникает необходимость в изготовлении такого рода печей собственными средствами. Это не представляет особого труда, поскольку в отечественной литературе разнообразные вопросы, связанные с расчетом лабораторных печей, как для средних, так и для высоких температур, освещены достаточно полно (Михайлов, 1930; Кульбуш, 1927; Знамеровский, 1931; Сибилев, 1934; Веселовский и Шманенков, 1936).

Прежде всего определяется энергетика печи. Для этого удобно воспользоваться кривой (фиг. 11) удельной мощности печи (в ваттах на квадратный сантиметр поверхности рабочего пространства) в зависимости от температуры (Знамеровский, 1931).

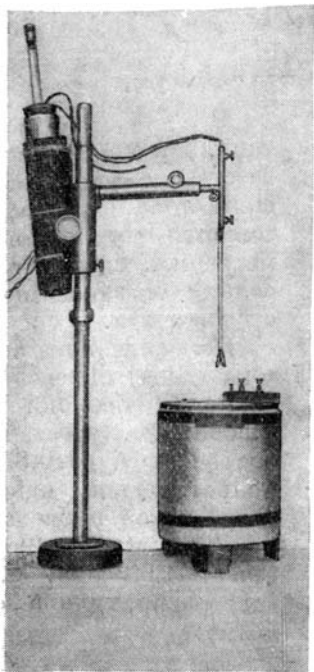
Если рабочее пространство цилиндрической формы, то, беря его полную поверхность, найдем общую мощность печи W :

$$W = \left(\frac{\pi d^2}{4} + \frac{\pi d^2}{4} + \pi dl \right) w = \pi d \left(\frac{d}{2} + l \right) w \text{ ватт,}$$

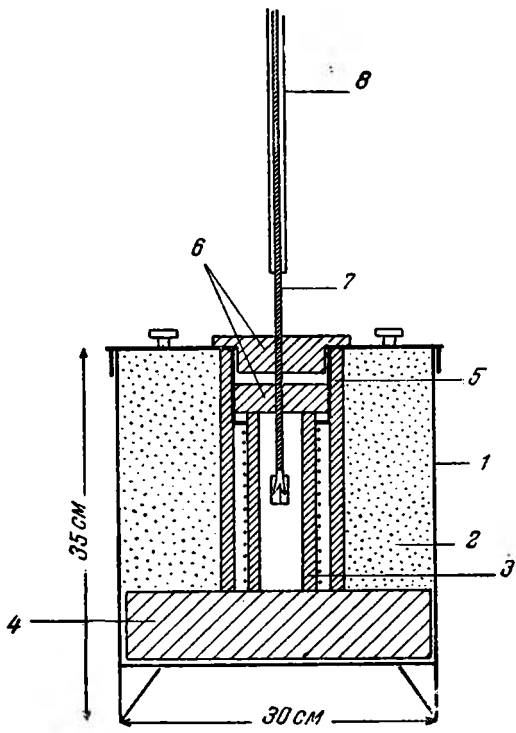
где d — диаметр цилиндра в сантиметрах; l — длина цилиндра в сантиметрах; w — удельная мощность (по кривой фиг. 11).

Следует отметить, что значения кривой выведены опытным путем для лабораторных печей при толщине теплоизоляционного слоя из асбестита или асбестовой ваты в 70—80 мм. Поэтому с уменьшением теплоизоляции

или при необходимости ускоренного разогрева нужно брать несколько повышенную удельную мощность.



Фиг. 9. Общий вид электропечи для термоанализа.



Фиг. 10. Схема печи для термоанализа. 1 — металлический кожух; 2 — термоизоляционная засыпка; 3 — жароупорная подина; 4 — жароупорная подина; 5 — защитный шамотный цилиндр; 6 — разрезные крышки; 7 — фарфоровая арматура термопары; 8 — металлическая арматура.

Зная мощность печи и напряжение тока в сети, легко определить необходимую силу тока и сопротивление печи:

$$I = \frac{W}{V}; \quad R = \frac{V}{I}.$$

Далее, в зависимости от материала нагревателя по силе тока выбирается нужный диаметр проволоки, а ее длина находится делением общего сопротивления обмотки на сопротивление одного метра проволоки выбранного сечения при заданной температуре:

$$l = \frac{R}{r_t} = \frac{R\pi d^2}{\rho_t \cdot 4} = \frac{R\pi d^2}{\rho_0(1 + \alpha t) \cdot 4},$$

где ρ_t — удельное сопротивление материала при t° ; $\rho_t = \rho_0(1 + \alpha t)$; α — температурный коэффициент сопротивления; t — максимальная температура нагревателя.

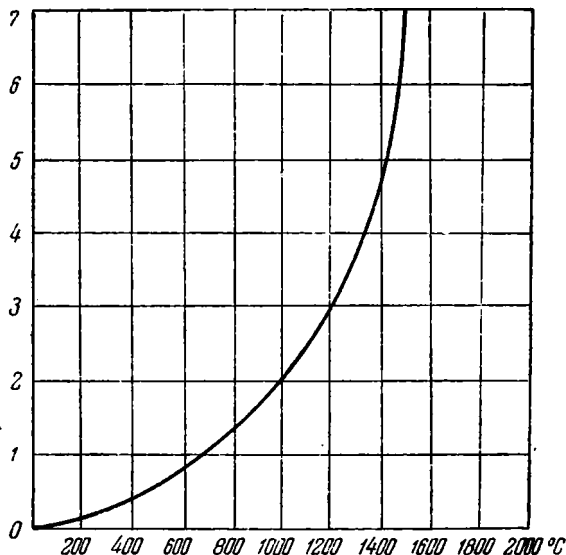
Приведем пример. Необходимо построить трубчатую платиновую печь с диаметром рабочего пространства 4 см при длине 42 см и максимальной температуре 1300°. Напряжение в сети — 110 вольт.

Удельная мощность печи по кривой фиг. 11 отвечает 4 ватт/см². Общая мощность

$$W = \pi d \left(\frac{d}{2} + l \right) w = 3.14 \cdot 4 \left(\frac{4}{2} + 42 \right) 4 = 2210 \text{ ватт.}$$

$$\text{Отсюда } I = \frac{2210}{110} = 20 \text{ ампер; } R = \frac{110}{20} = 5.5 \text{ ом.}$$

ватт/см²



Фиг. 11. Кривая удельной мощности печи, в ваттах, в зависимости от температуры.

Таблица 1

Допустимые силы тока для платиновой проволоки

Ø мм	амперы
0.1	1.50
0.2	2.68
0.3	5.00
0.4	7.60
0.5	10.60
0.6	14.00
0.7	17.70
0.8	21.50
0.9	25.70
1.0	30.20

Длина каждой секции:

$$l = \frac{R}{r_{1300}} = \frac{11}{2.64} = 4.16 \text{ м,}$$

В нижеследующих табл. 1 и 2 даны соответственно допустимые силы тока и величина сопротивления одного метра платиновой проволоки в зависимости от диаметра.¹

По найденной силе тока (20 А) определяем диаметр проволоки согласно табл. 1; достаточное сечение будет 0.8 мм. Сопротивление одного метра такой проволоки при 1300° (табл. 2) отвечает 1.03 ома. Следовательно, длина обмотки:

$$l = \frac{R}{r_{1300}} = \frac{5.5}{1.03} = 5.34 \text{ м.}$$

Так как удельный вес платины $d = 21.4$, то общий вес обмотки:

$$D = \frac{\pi d^2 \cdot l \cdot d}{4} = \frac{3.14 \cdot 0.0064 \cdot 534 \cdot 21.4}{4} = 41.25 \text{ г.}$$

Ту же мощность печи можно, однако, обеспечить, если взять проволоку не 0.8 мм, а 0.5 мм, но сделать обмотку двухсекционной. При этом очевидно, что для сохранения установленного сопротивления печи, сопротивление каждой секции должно быть по сравнению с ним в два раза большим, т. е.

$$5.5 \times 2 = 11 \text{ ом.}$$

¹ Обширные сведения относительно электротехнических характеристик разнообразных проводников приводятся у Веселовского и Шманенкова (1936).

Сопротивление одного метра платиновой проволоки¹

∅ мм	1000°	1100°	1200°	1300°	1400°	1500°
0.1	53.54	57.75	61.95	66.16	70.37	74.58
0.2	13.38	14.43	15.48	16.53	17.58	18.03
0.3	5.94	6.41	6.88	7.35	7.82	8.29
0.4	3.34	3.61	3.88	4.15	4.39	4.66
0.5	2.14	2.31	2.47	2.64	2.81	2.98
0.6	1.48	1.60	1.72	1.84	1.96	2.08
0.7	1.08	1.17	1.26	1.35	1.44	1.53
0.8	0.83	0.90	0.96	1.03	1.09	1.16
0.9	0.66	0.71	0.76	0.81	0.86	0.91
1.0	0.53	0.57	0.62	0.66	0.70	0.74

а суммарная для обеих секций:

$$4.16 \times 2 = 8.32 \text{ м.}$$

Вес платины

$$D = \frac{3.14 \cdot 0.0025 \cdot 832 \cdot 21.4}{4} = 34.94 \text{ г.}$$

Если же взять проволоку диаметром 0.3 мм, то обмотка должна быть четырехсекционной и, как нетрудно убедиться, общий вес ее будет 18.16 г.

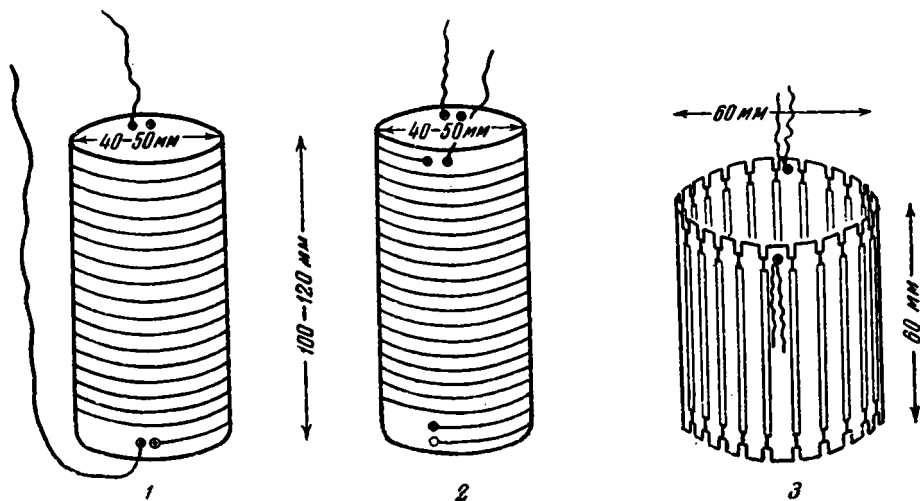
Таким образом, применяя секционирование обмотки, можно значительно снизить расход платины, что весьма существенно. Однако идти на очень сильное уменьшение диаметра проволоки рискованно, так как она становится очень чувствительной к механическим влияниям, в результате чего печь быстро выйдет из строя. На практике платиновая проволока тоньше 0.3 мм для обмоток лабораторных печей обычно не применяется.

Перед монтажом обмотка из платины отжигается или непосредственным пропуском тока через нее с помощью реостата прямо на воздухе, или в печи в окислительной или нейтральной атмосфере, но отнюдь не восстановительной. Температура отжига порядка 1000—1200°, время 1—2 часа. В результате платина становится эластичной и освобождается от наклепа, образовавшегося в проволоке при волочении. При укладке обмотки снаружи или внутри жаровой керамики удобно пользоваться винтовыми бороздками, сделанными по числу секций, с равномерным распределением витков по всей длине рабочего пространства. Бороздки наносятся или при изготовлении керамики, или непосредственно перед укладкой соответствующим резцом. Такой способ крепления обмотки устраняет необходимость в огнеупорной обмазке и делает обмотку легко доступной для ремонта.

В печах каскадного типа нагреватель располагается вертикально снаружи и внутри жарового цилиндра. Вследствие изгибания проволоки при нагревании на нее надеваются фарфоровые трубочки для устранения короткого замыкания витков.

¹ Табл. 2 рассчитана по формуле $r_t = \rho_0 (1 + \alpha t) \frac{l}{\pi d^2}$, при $\rho_0 = 0.09$ и $\alpha = 0.00367$ (Знамеровский, 1931).

Выводы на клеммы должны быть утолщены для предотвращения сильного разогревания. Для платиновых печей окончания их обычно делаются из серебряной проволоки соответствующего диаметра. Целесообразно вывести концы обмотки к клеммам, минуя теплоизоляционный слой. Это значительно облегчает доступ к нагревателю в случае необходимости



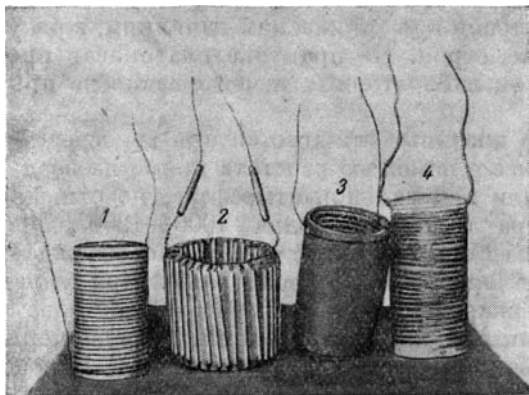
Фиг. 12. Схема типов нагревательных обмоток.

1 — наружная спиральная обмотка в одну нитку; 2 — бифилярная обмотка; 3 — двухсекционная каскадная обмотка.

его ремонта и, кроме того, позволяет почти непрерывно вести регистрацию кривых нагревания. Для последнего требуется лишь запасная термоизо-

лирующая арматура. После того как одна кривая записана, жаровой цилиндр с обмоткой вынимается из печи, быстро охлаждается на воздухе и вставляется в запасную холодную арматуру. Печь снова готова для записи кривой нагревания от комнатной температуры.

Некоторые ходовые типы обмоток показаны на фиг. 12, 13.



Фиг. 13. Жаровые цилиндры с обмотками различных типов.

1 — наружная в одну нитку; 2 — каскадная двухсекционная; 3 — внутренняя двухсекционная, по Куманину; 4 — наружная бифилярная.

фехралевых, допускают непосредственное включение их в сеть. Нагревание при этом происходит не равномерно, а по S-образной кривой, т. е. в начале и в конце нагревания подъем температуры соответственно ускоряется и замедляется. Первое обусловлено тепловой инерцией печи, второе — усиленной теплоотдачей ее при высоких температурах.

Регулировка нагрева

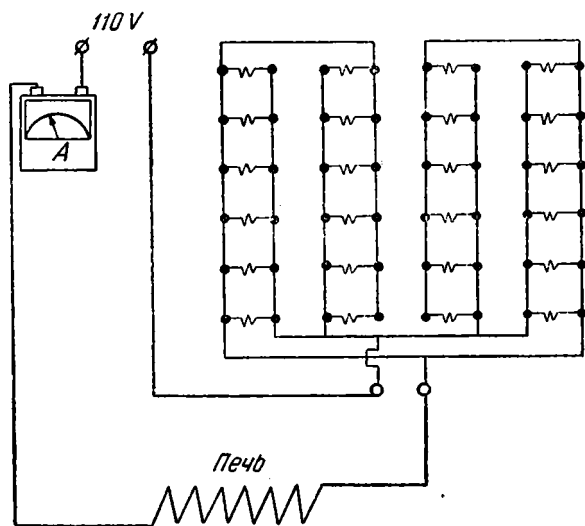
Печи с малым температурным коэффициентом сопротивления нагревателя, вроде нихромовых и

Печи с платиновой обмоткой непосредственно в сеть включать нельзя. Они рассчитываются, как мы видели, с учетом примерно пятикратного увеличения сопротивления обмотки при нагревании до 1300° , и потому при включении холодной печи в сеть сила тока превысит предельную для проволоки данного диаметра и печь перегорит. Для них обязательно включение пускового сопротивления.

Регулировочное устройство вообще необходимо для любой печи, если мы хотим получить прямолинейную запись нагревания. Равномерный подъем температуры достигается определенно подобранным режимом нарастания напряжения на клеммах печи и осуществляется с помощью реостатов или трансформаторов, управляемых как вручную, так и автоматически.

К наиболее распространенным и простым типам реостатов принадлежат проволочные реостаты — ступенчатые (рычажные) и со скользящим контактом (типа Рустрата). С их помощью можно обеспечить, в некотором приближении, нагрев по прямой, если только ограничивать увеличение силы тока малыми порциями.

Чаще, однако, применяются ламповые реостаты. При использовании лампового реостата для регулировки платиновой печи необходимо учесть, что с разогреванием печи лампы будут постепенно уменьшать силу тока в соответствии с увеличением сопротивления обмотки печи, включенной с ними последовательно. Это видно по постепенно ослабевающему накалу ламп. Поэтому при расчете потребного для реостата количества ламп их суммарная мощность должна быть больше мощности печи примерно в полтора раза. Обычно применяются лампы от 70 до 100 ватт. Время последовательного включения ламп для получения равномерного нагрева устанавливается эмпирически. Для ослабления интенсивности излучения применяются лампы темного стекла. Схема лампового реостата и включения его с печью в сеть дана на фиг. 14.



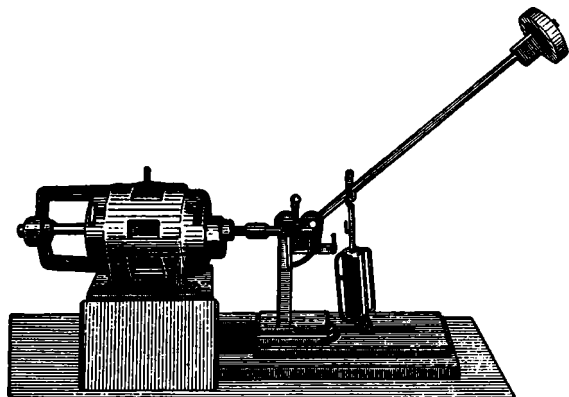
Фиг. 14. Схема лампового реостата и его включения.

Жидкостные реостаты, регулирующие силу тока толщиной слоя электролита между электродами или изменением концентрации раствора, хотя и могут быть легко сделаны автоматическими, но не получили широкого применения главным образом вследствие неприятных явлений разогревания раствора, иногда даже до кипения. Уменьшение разогревания возможно лишь за счет уменьшения мощности печи или увеличения размеров реостата, а это не всегда удобно.

Автоматизация нагрева с очень хорошими результатами достигается применением потенциал-регуляторов. Это трансформаторы, в которых напряжение вторичной обмотки плавно меняется в зависимости от положения ее относительно первичной обмотки. При параллельном положе-

нии обмоток оно максимальное, при повороте на 90° равно нулю. Потенциал-регулятор делается в виде мотора, первичной обмоткой которого служит статор, а вторичной — ротор. Для обеспечения плавного поворачивания ротора служат специальные автоматические устройства.

Различные типы потенциал-регуляторов, вполне удовлетворяющие требованиям получения прямолинейной записи кривых нагревания,



Ф и г. 15. Общий вид потенциал-регулятора.

разработаны в Институте общей и неорганической химии АН СССР и с достаточными основаниями пропагандируются в многочисленных работах его сотрудников (Курнаков, Берг, Николаев и Роде, 1940; Берг и Николаев, 1939; Берг и Цуринов, 1942). Общий вид такого потенциал-регулятора дан на фиг. 15.

Термопары

Определение температур с помощью термопары основано на измерении электродвижущей силы в ее цепи, возникающей вследствие неодинакового нагревания спаев.

Очевидно, что если один спай термопары держать при постоянной температуре, то величина электродвижущей силы будет зависеть исключительно от температуры другого спаев. Зная эту зависимость, можно, следовательно, поддерживая один спай при постоянной температуре, по измеренной электродвижущей силе находить температуру другого спаев, а значит и среды, в которой этот спай находится. В отечественной литературе исключительно подробные сведения о термопарах приведены Г. П. Кульбушем (1932).

Материалом для термопар могут служить различные пары металлов или их сплавов, обладающие постоянством термоэлектрических свойств и дающие достаточно высокую термоэлектродвижущую силу, плавно изменяющуюся с возрастанием температуры, при одновременной высокой электропроводности и малом температурном коэффициенте сопротивления термоэлектродов. Кроме того, к ним предъявляются требования хорошей жароупорности, химической инертности и др.

Многие металлы и сплавы удовлетворяют этим условиям в пределах сравнительно низких температур порядка $1000-1100^\circ$ и широко здесь применяются, но для измерения высоких температур подобрать материал для термопары более трудно. Только металлы платиновой группы оказываются вполне надежными для этой цели, почему, между прочим, термопара Лешателье из платины и сплава платины с родием и сохранила до

настоящего времени свое значение как незаменимый инструмент для измерения температур вплоть до 1700°C.

Таким образом, при записи кривых нагревания в интервале низких температур до 1000—1100° можно обходиться легко доступными термопарами из неблагородных металлов, и лишь при более высоких требованиях в смысле конечной температуры нужна более дорогостоящая платина-платинородиевая термопара.

В нижеследующей табл. 3 даны термоэлектродвижущие силы наиболее ходовых термопар при температурах холодного спае 0°C и 20°C в милливольтгах (мв).

Термоэлектродвижущие силы термопар

Таблица 3

Температура горячего спае, °C	Константан—медь		Константан—серебро		Константан—железо		Нинель-нихром (84.8% Ni + 1.4% Cr)		(60% Au + 30% Pd + 10% Pt) — (Pt 10% Rh)		Платина-платинородий (10% Rh)	
	Температура холодного спае, °C											
	0	20	0	20	0	20	0	20	0	20	0	20
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
0	0		0		0		0		0		0	
20	0.81	0	0.80	0	1.04	0	0.70	0	0.59	0	0.11	0
100	4.15	3.37	4.12	3.25	5.20	4.16	3.70	3.04	2.95	2.36	0.64	0.77
200	8.87	8.18	8.78	8.10	10.45	9.41	7.8	7.21	6.60	6.12	1.43	1.36
300	14.13	13.51	13.96	13.34	15.7	14.66	11.8	11.13	11.10	10.73	2.31	2.24
400	20.04	19.49	19.87	19.33	21.90	19.99	15.1	14.36	15.60	15.23	3.24	3.18
500	26.19	25.76	26.06	25.54	26.10	25.04	18.4	17.66	20.10	19.73	4.22	4.16
600	32.56	32.04	32.55	32.06	31.30	30.26	21.9	21.20	25.40	25.07	5.22	5.16
700	—	—	39.60	39.14	37.0	36.06	25.5	24.83	30.70	30.37	6.26	6.20
800	—	—	46.97	46.54	43.3	42.45	29.2	23.54	36.05	35.73	7.33	7.27
900	—	—	54.49	54.07	49.5	48.63	33.0	32.36	41.30	40.97	8.43	8.38
1000	—	—	—	—	—	—	36.7	36.04	45.60	46.27	9.57	9.52
1100	—	—	—	—	—	—	40.6	39.97	51.95	51.63	10.74	10.69
1200	—	—	—	—	—	—	—	—	57.30	56.98	11.93	11.88
1300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13.13	13.08
1400	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14.33	14.28
1500	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15.55	15.50
1600	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16.75	16.70
1700	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	17.95	17.90

Приведенные в табл. 3 данные показывают, что термоэлектродвижущие силы термопар из неблагородных металлов весьма значительны по сравнению с таковыми для платина-платинородиевой термопары и, следовательно, эти термопары более надежны при регистрации малых тепловых эффектов.

Далее следует обратить внимание на то весьма важное обстоятельство, что термоэлектродвижущие силы при увеличении температуры холодных спаев от нуля до 20° (как дано в таблице), а также и при более высоких нарастают при равенстве температур горячих спаев неодинаково. Происходит это потому, что между термоэлектродвижущей силой термопары и температурой нет простой линейной зависимости. Поэтому в случае различия температур холодных спаев (градуировочной и эксплуатационной) ошибочно считать, что показания термопары уменьшены на число градусов перегрева холодного спае. На самом деле величина ошибки будет другой, и ее можно определить с помощью следующей формулы:

$$E(t - t_0) = E(t - t_1) + E(t_1 - t_0),$$

где t — температура горячего спая; t_0 — температура холодного спая при градуировке; t_1 — эксплуатационная температура холодного спая.

Это значит, что термоэлектродвижущая сила термопары при перегреве холодного спая уменьшена на величину, которую развивает та же термопара при горячем спае, нагретом для эксплуатационной температуры холодного спая, и холодном, при температуре градуировки, т. е.

$$E(t - t_1) = E(t - t_0) - E(t_1 - t_0).$$

Например, если медно-константановая термопара, градуированная при температуре холодных спаев 0° (см. табл. 3), в условиях рабочего измерения имела холодный спай при 100° и обнаружила термоэлектродвижущую силу 26.19 мв, то это отнюдь не значит, что в действительности горячий спай ее нагрет до $500 + 100$ (перегрев холодного спая) = 600° . Точное значение температуры найдем, если к наблюдаемой термоэлектродвижущей силе (26.19 мв) прибавим термоэлектродвижущую силу при горячем спае 100° и холодном 0° (4.16 мв):

$$26.19 + 4.16 = 30.35 \text{ мв.}$$

Это есть истинное выражение термоэлектродвижущей силы, отвечающее температуре горячего спая; последняя определится из данных табл. 3. В связи с тем, что точной температуры, соответствующей 30.35 мв, в таблице нет, определяют ее значение следующим образом: берут разность между найденной термоэлектродвижущей силой и соответствующей 500° ($30.35 - 26.19 = 4.16$ мв), разность между значениями термоэлектродвижущей силы для 500 и 600° ($32.56 - 26.19 = 6.37$ мв) и, определив их отношение, находят ту часть от 100° , которую необходимо прибавить к 500° для получения истинной температуры:

$$500 + \frac{4.16}{6.37} \cdot 100 = 565^\circ.$$

Из этого наглядного примера видно, как опасно с точки зрения точности определения температуры допускать различие в температуре холодного спая против градуировки, если не вносить соответствующую поправку.

Зависимость между термоэлектродвижущей силой (тэдс) термопары и температурой, как уже отмечалось, не имеет характера простой линейной зависимости. Она столь сложна, что не поддается точному выражению в виде простого математического уравнения. Единственным исключением является платина-платинородиевая термопара, для которой в интервале температур $300-1200^\circ\text{C}$ эта зависимость довольно точно выражается уравнением параболы

$$E_{t-0} = a + bt + ct^2,$$

где E — термоэлектродвижущая сила, развиваемая при температуре горячего спая t° и холодного 0° ; a , b и c — постоянные уравнения.

Пользуясь данными определения термоэлектродвижущей силы при трех различных температурах, можно установить численные значения постоянных (a , b и c) и, подставляя их в уравнение, найти величину термоэлектродвижущей силы для любой температуры в данном интервале, иными словами — составить градуировочную таблицу, или построить соответствующий график.

Выше 1200° и ниже 300° уравнение для этой цели неприменимо.

Расчет производится следующим путем; найдено:

$$1) E(1200-0) = 11.93 \text{ мв}$$

$$2) E(700-0) = 6.26 \text{ »}$$

$$3) E(300-0) = 2.31 \text{ »}$$

Составляем уравнения параболы для найденных значений термоэлектродвижущей силы:

$$1) E(1200-0) = 11.93 = a + b \cdot 1200 + c \cdot (1200)^2$$

$$2) E(700-0) = 6.26 = a + b \cdot 700 + c \cdot (700)^2$$

$$3) E(300-0) = 2.31 = a + b \cdot 300 + c \cdot (300)^2$$

Решая эти уравнения относительно a , b и c , находим:

$$a = -0.328$$

$$b = 8.24 \cdot 10^{-3}$$

$$c = 1.62 \cdot 10^{-6}$$

Уравнение параболы $E_{t-0} = -0.328 + 8.24 \cdot 10^{-3} t + 1.62 \cdot 10^{-6} t^2$ дает теперь величину термоэлектродвижущей силы для любой температуры t , стоит только величину последней подставить в формулу и произвести соответствующие математические действия.

Таким образом, термопара Лешателье кроме того, что позволяет измерять очень высокие температуры, имеет еще то преимущество, что в сравнительно большом температурном интервале (300—1200°) может быть точно градуирована всего по трем точкам.

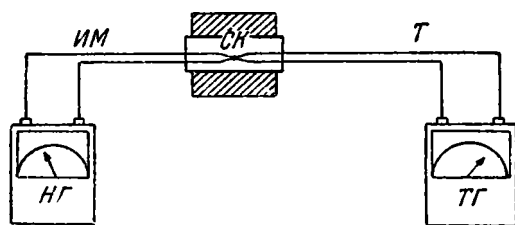
Все это, а также и то, что эта термопара не окисляется при высоких температурах и по отношению к большинству веществ химически инертна, и обусловило ее широкое применение, в частности и при регистрации кривых нагревания, несмотря на то, что термоэлектродвижущая сила, развиваемая ею, сравнительно с термопарами из неблагородных металлов, мала.

При необходимости термопару очень легко изготовить. Термопары, предназначенные для регистрации кривых нагревания, целесообразно изготовлять из проволок малого диаметра, чтобы уменьшить теплоотдачу из образца по термопаре и тем способствовать более четкой записи эффектов. Обычно применяются термоэлектроды диаметром в 0.5 или 0.3 мм. Дальнейшее уменьшение их диаметра становится невыгодным из-за малой механической прочности такой термопары. Вследствие дороговизны платиновых металлов термоэлектроды из этих материалов делаются сравнительно короткими — 1 м или 0.75 м. Большее их укорочение затрудняет термостатирование холодных спаев.

Перед изготовлением термопары материал должен быть тщательно отожжен для придания проволоке эластичности и устранения наклепа, образовавшегося в ней при волочении. Платина отжигается в окислительной атмосфере, материалы из неблагородных металлов — в нейтральной или в вакууме. Отжиг производится при температуре, близкой к предельной, для показаний соответствующей термопары. Но для платины, если она отжигается в виде мотка из проволоки, температура должна быть не свыше 1000—1200° для предотвращения возможного сваривания отдельных витков мотка друг с другом при более высоких температурах. Время отжига — несколько часов.

Приготовленный таким образом материал далее следует проверить на гомогенность, т. е. на отсутствие в данной проволоке по всей ее длине химической неоднородности. Наличие таковой обусловит при работе термопары появление дополнительных термоэлектрических токов, что поведет к ошибкам в показаниях температур.

Проверка осуществляется приключением к чувствительному нулевому гальванометру (стрелка прибора в исходном положении стоит по середине шкалы на нуле) обоих концов приготовленного термоэлектрода, середина которого скруткой соединена с горячим спаем отдельной градуированной термопары, и нагреванием до возможно более высокой температуры. По отклонению стрелки от нуля судят о степени негомогенности материала



Фиг. 16. Схема проверки термоэлектродного материала на гомогенность.

НГ — нулевой гальванометр; *ТГ* — температурный гальванометр; *ИМ* — испытуемый материал; *Т* — термопара; *Сж* — скрутка.

(фиг. 16). Если, например, для платины при нагревании до 800° обнаружен термоток в 0.02 мв, материал можно считать вполне пригодным, потому что для платина-платинородиевой термопары термоток в 1 мв приблизительно отвечает 100° С, а следовательно 0.02 мв составит ошибку всего в 2° , т. е. 0.25% на 800° . Для термопар из неблагородных материалов такое же значение термоэлектрической

негомогенности приведет к значительно меньшей ошибке в соответствии с большей величиной развиваемых ими термоэлектродвижущих сил.

Изготовление горячего спаи термопары производится сваркой или спайкой. Введение нового металла в горячий спай (в случае спайки) не приводит к ошибкам измерений, так как размеры спаи очень малы и все точки его находятся строго при одной температуре. Для платина-платинородиевой термопары горячий спай изготавливается прямой сваркой в вольтовой дуге или водородо-кислородном пламени. Термоэлектроды в месте горячего спаи скручиваются два-три раза, вносятся в пламя дуги, и когда на конце сплавится шарик, — а это происходит почти моментально, — быстро вынимаются из пламени. Дуга включается в сеть последовательно с реостатом для устранения короткого замыкания при зажигании и уменьшения потребляемой ею мощности. При сварке необходимо защищать глаза темными очками, а на руки желательно надевать резиновые перчатки, во избежание случайных ударов током, что может повести к порче работы.

Термоэлектроды из неблагородных металлов можно сваривать под слоем буры и тонкого кварцевого песка. Термопары из никель-нихрома и железо-константана при таком способе дают очень хорошие спаи. Сварка производится в водородо-кислородном пламени или в вольтовой дуге.

Медно-константановые термопары удобнее спаивать серебром. Место горячего спаи обматывается несколько раз тонкой серебряной проволокой и проплавляется на горелке с дутьем под слоем буры с канифолью.

Образовавшийся во время сварки и пайки шлак при погружении еще горячего спаи воду растрескивается и легко счищается с термопары.

Готовая термопара армируется электроизоляционным материалом так, чтобы остался незащищенным небольшой участок термоэлектродов с горячим спаем ($5-7$ см), который обычно непосредственно погружается

в исследуемое вещество при записи кривой нагревания. Для армировки лучше всего применять двухканальные фарфоровые трубки соответствующего диаметра, а если таковых нет, — изолировать каждый термоэлектрод в отдельности тонкими трубочками из фарфора, кварца, стекла (в зависимости от условий работы) или асбестовым шнуром. При этом необходимо стремиться делать изоляцию возможно более легкой, в целях предохранения термопары от механических повреждений. Концы к холодному спаю, для обеспечения их подвижности, оставляют свободными от жесткой изоляции и изолируют тонкими каучуковыми трубками. Для предохранения их от резких перегибов и переломов в месте выхода из жесткой арматуры, целесообразно на последней закрепить эластичную круглую металлическую пружину, частично охватывающую выходы мягких концов. К холодным концам термоэлектродов приключаются соединительные провода из меди.

При изготовлении дифференциальной термопары соблюдаются все отмеченные выше предосторожности. В этом случае особенно важно иметь гомогенный материал, нацело исключая возможность образования паразитических токов, так как назначение дифференциальной термопары именно в том и состоит, чтобы улавливать возможно малые колебания температуры между ее горячими спаями.

В целях экономии платиновых металлов, отчасти также для придания термоизмерительной аппаратуре большей компактности, дифференциальная термопара делается комбинированной. В нее включается третий термоэлектрод, в результате чего становится возможным одновременно производить измерение и температуры в образце, и разности температур между образцом и эталоном.

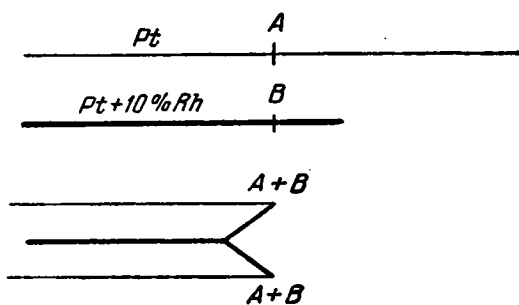
Термоэлектрическая идентичность горячих спаев достигается попарным свариванием концов проволоки, получившихся при соответствующих разрезах термоэлектродных материалов, как показано на фиг. 17.

При армировке дифференциальной термопары один из ее термоэлектродов может быть оставлен без изоляции. Общий вид армированной дифференциальной термопары в комбинации с температурной дан на фиг. 9.

Приготовленная термопара перед эксплуатацией градуируется и далее в процессе работы должна время от времени проверяться в этом отношении. Обычно проверка температурных показаний термопары производится после снятия 15—20 термограмм, при этом достаточно одной проверочной точки, если результат совпадает с соответствующим наблюдением предыдущей градуировки. Если во время работы произошел сброс термоэлектрода, после его сварки показания термопары необходимо проверить.

Градуировка термопар

Сущность градуировки термопар состоит в том, что регистрируются кривые нагревания (охлаждения) веществ с заведомо точно известными температурами тепловых эффектов.



Фиг. 17. Схема последовательности построения комбинированной дифференциальной термопары.

Эта регистрация может осуществляться как визуально, так и автоматически, с помощью самописца. Более точно градуировка производится при посредстве специальных приборов-потенциометров, дающих возможность по известной температуре теплового эффекта точно установить соответствующую ей величину термоэлектродвижущей силы термопары.

Получение нескольких реперных температурных точек, располагающихся более или менее равномерно по всему интервалу температур, отвечающему данной термопаре, обеспечивает возможность построения градуировочной кривой для этой термопары в координатах: показания прибора — температура.

Для платина-платинородиевой термопары, в частности по сказанному выше, для построения градуировочной кривой в интервале 300—1200° достаточно трех опорных измерений; для продолжения кривой выше и ниже этого интервала нужны дополнительные определения.

Так как градуировка определяет точность всей последующей работы с данной термопарой, ясно, что она должна производиться с наивозможной тщательностью. Необходимыми требованиями являются:

1. Полное совпадение температур горячего спая и градуировочного материала в моменты фиксируемых реакций.

2. Температурное постоянство холодного спая при всех градуировочных измерениях.

3. Наивозможная близость экспериментальных условий градуировки с таковыми при работе термопары в эксплуатационной обстановке.

Методические указания относительно градуировки, кроме Г. П. Кульбуша (1932), достаточно подробно приводят также в своей книге Н. В. Агеев и Д. Н. Шойхет (1936).

В качестве градуировочных материалов применяются химически чистые элементы и соединения, для которых точно известны температуры характерных превращений, например плавления (затвердевания), кипения, полиморфных превращений, принимаемые за эталонные температуры. Этим целям служат, главным образом, металлы и соли.

В табл. 4 приводятся температуры критических точек некоторых градуировочных материалов.

Эти материалы должны быть чистыми не только в исходном положении, но и не загрязняться в процессе градуировки. В частности, при употреблении металлов приходится заботиться о предотвращении их угара и окисления при нагревании. Для этого применяются графитовые тигли (электродный уголь) с засыпкой поверхности расплава металла также слоем угля. Конечно, ни в коем случае недопустимо нагревание такого тигля в платиновой печи с открытой обмоткой во избежание порчи последней вследствие обуглероживания. Поскольку большинство градуировочных металлов имеет температуры плавления ниже 1000°, удобно пользоваться нихромовыми печами с внутренней обмоткой. Для предотвращения быстрого обгорания угольного тигля его полезно вставить в керамический тигель соответствующих размеров и пространство между стенками засыпать углем.

Форма тигля, количество металла и скорость нагревания (охлаждения) существенно влияют на доброкачественность получаемой регистрационной кривой.

Наиболее рациональной формой тигля признана цилиндрическая, как лучше всего обеспечивающая тепловое равновесие между металлом и термопарой, причем глубина тигля, а значит и металлической ванны, должна быть больше его диаметра. Обычно применяются тигли с внутренним диаметром 2—3 см, при глубине 5—8 см. Тем самым объем металла

Температуры характерных превращений некоторых общепотребительных градуировочных материалов

Вещество	Причина теплового эффекта	Температура, °С	Материал тигля	Покрытие	Защитный чехол для термопары	Атмосфера
Олово	Плавление	231.8	Графит, фарфор, стекло	Графит, параф.	Фарфор, стекло	Восстан. или воздух
Свинец	»	327.3	Графит, уголь	Графит, уголь	Фарфор	Восстан.
Цинк	»	419.4	То же	То же	То же	То же
Сурьма	»	630.5	»	»	»	»
Серебро	»	960.5	»	»	»	»
Золото*	»	1063	Графит, фарфор	Без покрытия	»	Воздух
Медь	»	1083	Графит, уголь	Уголь	»	Восстан.
Никель	»	1455	Фарфор, магн.	Стекло, BaCl ₂	»	Вакуум
Палладий	»	1553	Перемычка в горячем спае			Воздух
KCl	»	770	Платина	Воздух	Без чехла	»
NaCl	»	800.4	»	»	»	»
Na ₂ SO ₄	»	884.7	»	»	»	»
Na ₂ SO ₄	Полиморфное превращение	241	»	»	»	»
K ₂ SO ₄	Плавление	1069.1	»	»	»	»
K ₂ SO ₄	Полиморфное превращение	583	»	»	»	»

задается порядка 20—30 куб. см. Скорость нагревания (охлаждения) должна быть небольшой, примерно 5° в минуту. При таких условиях обеспечивается достаточная для градуировки длина горизонтальной площадки теплового эффекта на реперной кривой.

Обычно градуировку по металлам производят при охлаждении, так как теплопередача от жидкого металла к термопаре лучше, чем от твердого.

Кусковой металл предварительно наплавляется в тигле в достаточном количестве, затем засыпается сверху слоем угольной пудры, и тигель закрывается угольной же крышкой с отверстием для термопары. Последняя вводится в металл отнюдь не непосредственно, а обязательно в защитном чехле. Защитные чехлы применяются из фарфора и кварцевого

или иного стекла, в зависимости от определяемой температуры, и имеют форму запаянной с одного конца трубки.

Чем меньше диаметр защитной трубки и чем тоньше ее стенка, тем лучше осуществляется теплообмен между спаем термопары и металлом и тем меньше приток или отвод тепла к спаю или от него вследствие неравенства температур между нагревающей печью и металлом.

Трубка вставляется в металл медленно — так, чтобы к моменту соприкосновения с ним она достаточно хорошо прогрелась. Это делается в предотвращение растрескивания трубки, что, если не будет своевременно замечено, приведет к гибели части термоэлектродов от соприкосновения с жидким металлом.

Холодные спаи термопары тщательно термостатируются. Одним из способов поддержания постоянства их температуры, вполне удовлетворительным для практики термического анализа, является применение сосуда Дюара, наполненного тающим льдом, если градуировка производится при 0° холодных спаев, или водой при определенной температуре, чаще всего при 20°С (примерная температура лабораторного помещения). Сосуд закрыт пробкой с пропущенной через нее в термостатирующую среду пробиркой. В последней и размещены холодные спаи.

Регистрирующим прибором служит стрелочный или зеркальный гальванометр, включаемый в цепь термопары последовательно.

После того как установка подготовлена к градуировке, печь введением реостата переводят на медленное охлаждение (в случае определения высокотемпературных точек), или полностью выключают (если температура застывания металла низкая) и регистрируют кривую охлаждения на участке, включаящем интересующий нас тепловой эффект.

При стрелочном гальванометре отсчет показаний прибора производится визуально, примерно через каждые 30 секунд или через минуту. Построенная по этим данным кривая позволяет уточнить показания прибора (в градусах или милливольтгах), отвечающие горизонтальной площадке термического эффекта, а значит и градуировочной температуре.

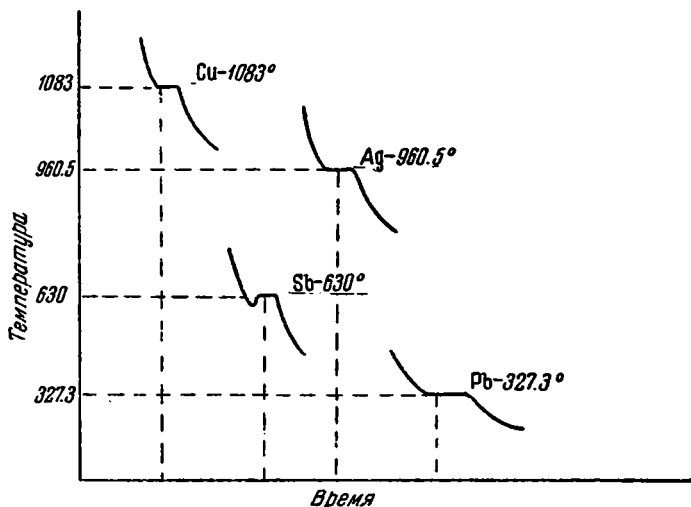
При зеркальном гальванометре кривая охлаждения записывается обычно с помощью самописца; и здесь эквивалентом градуировочной температуры служит величина отклонения луча от нулевого положения, отвечающего температуре холодных спаев термопары, до горизонтальной площадки на температурной кривой.

В тех случаях, когда градуировочный металл дорог, например золото или палладий, и иметь надлежащих размеров металлическую ванну затруднительно, — возможен и применяется такой вариант: горячий спай термопары разрезается и в него сваркой вводится короткая 4—5 мм перемычка из проволоки градуировочного металла; при медленном нагревании горячего спаи регистрируется момент прекращения тока в термоспайе в результате разрыва ее цепи при переплавлении введенной в спай проволоки. При этом обычно удается фиксировать начало остановки температуры, отвечающее плавлению, и уже затем прекращение тока. Этот момент остановки и отвечает температуре плавления данного металла.

Конечно, перемычка должна быть достаточно длинной, чтобы при плавлении цепь разорвалась, а не продолжала существовать за счет висящей на концах термоэлектродов капли жидкого металла. В то же время она должна быть достаточно короткой, чтобы гарантировать равенство температур обоих спаев проволоки с термоэлектродами. На фиг. 18 приведена градуировочная термограмма по нескольким металлам.

После того как термопара проградуирована по надлежащему количеству точек и составлена градуировочная кривая, достаточно иметь в даль-

нейшем при оценке температур тепловых эффектов на термограмме исследуемого вещества отметку нулевой линии, отвечающей, как указывалось, температуре холодных спаев. Последняя вычерчивается лучом гальванометра при выключенной термопаре. Расстояние от этой нулевой линии до перегиба температурной кривой, соответствующего началу реак-



Ф и г. 18. Градуировочная термограмма по металлам.

ции, определит ординату, а значит и температуру на градуировочной кривой.

Весьма заманчиво пользоваться для градуировки термопар химически чистыми солями, которые не нуждаются в создании специальной восстановительной или нейтральной атмосферы и, кроме того, освобождают от необходимости пользоваться защитными трубками.

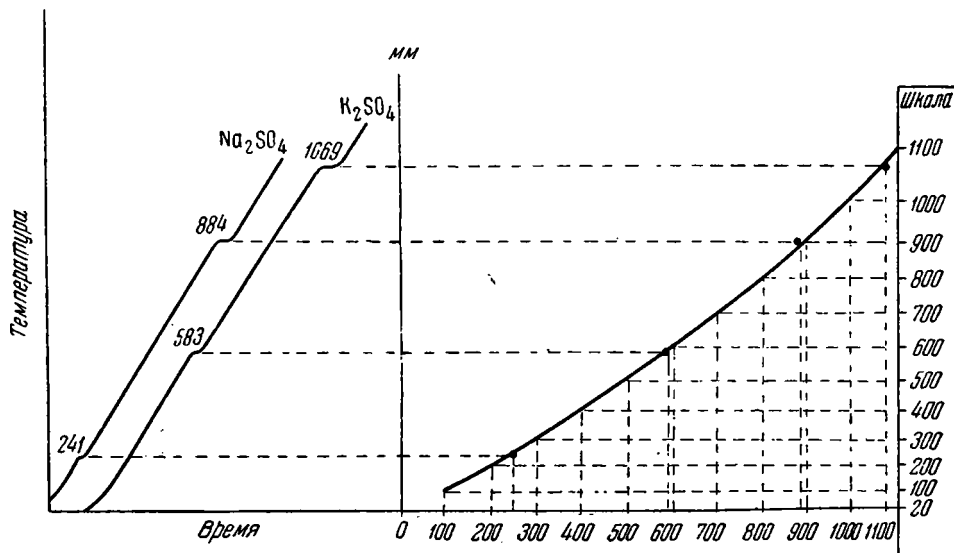
Так как теплопроводность солей сравнительно с металлами невелика, необходимо уменьшать их навеску до 3—4 г, что обеспечивает лучшую выразительность получаемой градуировочной кривой. Некоторые соли, кроме температуры плавления, имеют характерные полиморфные превращения и дают таким образом возможность по одной кривой получать две опорные температурные точки. Если еще производить регистрацию кривой нагревания, а не охлаждения, то вся совокупность экспериментальных условий градуировки по солям будет полностью совпадать с таковой повседневной работы по записи кривых нагревания минералов, что увеличит точность температурных определений последней, а кроме того поведет к упрощению работы и экономии времени.

Наиболее удобными градуировочными солями для температур до 1100° являются, пожалуй, Na_2SO_4 и K_2SO_4 . Их очень легко получить в предельно чистом виде перекристаллизацией. Каждая из них дает по две реперных точки (инверсия и плавление: Na_2SO_4 — 241 и 884° и K_2SO_4 —583 и 1069° соответственно), и, наконец, эти точки расположены более или менее равномерно по указанному интервалу температур. Таким образом, для градуировки достаточно всего лишь двух кривых нагревания, и они могут быть записаны на самописце последовательно на одном листе бумаги.

Эти соли предварительно растираются и прокальваются на горелке для предотвращения растрескивания и частично выбрасывания материала из тигля в процессе градуировки. Нагревание их лучше вести в плати-

новом тигле, причем термопара незащищенным спаем погружена в соль не менее чем на две трети глубины слоя. Глубокое погружение обеспечивает лучшую запись тепловых эффектов и вместе с тем гарантирует от того, что горячий спай окажется выше зеркала соли, когда последняя расплавится. При комбинированной термопаре дифференциальная кривая обычно не записывается, для чего зеркальце соответствующего гальванометра закрывается экраном, а чтобы оно сильно не отклонялось, второй горячий спай термопары удобно также поместить в тигель с солью.

Градуировочная кривая строится по четырем точкам в координатах; температура (абсцисса) — расстояние в миллиметрах от нулевой линии до горизонтальных площадок на кривых (ордината). Далее, для удобства повседневных температурных расчетов термограмм удобно изготовить температурную шкалу. Это осуществляется нанесением на бумажную или



Фиг. 19. Способ построения температурной шкалы по Бергу и Цуринову.

целлулоидную ленту температурных делений градуировочной кривой, отвечающих пересечению последней с одной из сторон ленты, при перемещении ее вдоль абсциссы так, что начальная линия шкалы, соответствующая температуре холодных спаев, все время совпадает с абсциссой. Таким путем этой рабочей температурной линейке можно придать любую дробность градуировки.

В дальнейшем при расчете термограмм достаточно совместить начальную линию шкалы с нулевой линией термограммы, чтобы получить непосредственный отсчет температуры для точки пересечения температурной кривой с длинной стороной шкалы.

Наглядной иллюстрацией построения градуировочной шкалы по солям служит фиг. 19 по Л. Г. Бергу и Г. Г. Цуринову (1942). Конечно, таким способом может строиться температурная шкала и при описанной выше градуировке по металлам.

Нередко на практике реперные температуры для наглядности наносятся на термограмму непосредственно.

Одним из первоначальных способов является нанесение на тот же лист кривых охлаждения нескольких химически чистых металлов, что, в сущности, представляет непосредственно следующую за каждым опытом

градуировку термопары. Способ этот весьма убедителен и эффектен, однако лишь при единичных записях кривых нагревания (охлаждения). При массовом применении термоанализа он становится явно нецелесообразным в смысле расхода времени и потому сейчас заменяется другими, не менее наглядными, но не требующими или почти не требующими дополнительной затраты времени. Все эти способы основаны на том, что температурные показания термопары в одинаковых экспериментальных условиях ее работы сохраняются достаточно долго.

Возможно, например, при градуировке термопары, наряду с включенным зеркальным гальванометром, параллельно приключить стрелочный гальванометр, шкала которого расценивается в соответствии с его показаниями, отвечающими температурам постоянных точек. При записи термограмм в дальнейшем, согласно составленной для этого гальванометра градуировочной таблице, выключают на мгновение осветитель зеркального гальванометра, записывающего температурную или дифференциальную кривые, или оба вместе через каждые 50 или 100°. В результате на регистрационных кривых окажутся просветы, отвечающие этим температурам и служащие реперными точками.

Можно, наоборот, через равные температурные промежутки включать освещение, если оно достаточно ярко, в темной комнате, где находится самописец, или специальную лампу, расположенную перед самописцем. Цилиндрическая линза прибора сфокусирует эти вспышки на фотобумаге в виде тонких линий, расположенных перпендикулярно абсциссе времени. Их пересечение с регистрируемыми кривыми (температурной и дифференциальной) определит температуры в данных точках.

Возможны и иные варианты нанесения температурных данных на термограмму, но все это не имеет существенного значения, конечно, при условии, если основная градуировка термопары проведена надлежащим образом.

Регистрирующие гальванометры

При записи кривых нагревания применяются магнитно-электрические гальванометры системы Дебре д'Арсонваля различных конструктивных типов.

Для визуальных наблюдений удобны стрелочные гальванометры; при автоматической записи термограмм на пирометре Курнакова или Лешателье — Саладена необходимы зеркальные.

Работа гальванометра Дебре д'Арсонваля основана на взаимодействии между подвижным проводником, по которому течет ток, и постоянным магнитным полем. Проводник делается в виде рамки из большого количества витков тонкой изолированной проволоки, а магнитное поле осуществляется с помощью постоянного магнита. Постоянный ток, проходящий через рамку, в зависимости от его величины и направления, заставляет ее поворачиваться в магнитном поле на тот или иной угол. Отклонение фиксируется перемещением по дуговой шкале стрелки, связанной с рамкой (в конструкциях стрелочного типа), или поворотом зеркальца (в зеркальных гальванометрах). Подвижность рамки обеспечивается двояким путем. В одних гальванометрах она подвешивается на упругой нити, служащей подводом тока. Нить скручивается при повороте рамки и возвращается в исходное положение с прекращением приложения тока. Эти гальванометры требуют точной установки по уровню, чтобы свободно висящая рамка при вращении не задевала за магнит. Таким образом устроена подвижная система зеркальных гальванометров и некоторых типов стрелочных.

В других, широко распространенных, но менее чувствительных гальванометрах рамка опирается на керны, а ее возврат в исходное положение достигается упругим действием специальных спиральных пружин, скрепленных с рамкой и служащих проводниками тока.

Гальванометры изготавливаются с корректирующим приспособлением, позволяющим ставить рамку в то или иное исходное положение.

Стрелочные гальванометры изготавливаются с различными значениями измерительной шкалы в зависимости от того, на какую термопару они рассчитаны. Для измерения температур посредством платина-платинородиевой термопары служат гальванометры со шкалой, отвечающей 17 мв; для золото-палладиевой — 60 мв, для никель-нихромовой — 40 мв и т. д. (см. табл. 3). В соответствии с этим даются также и температурные шкалы их. Таким образом, применение той или иной термопары обуславливает выбор измерительного прибора с вполне определенной характеристикой. Конечно, при необходимости, в известных пределах, можно использовать для измерения и не соответствующий данной термопаре гальванометр, но при условии специальной его градуировки по этой именно термопаре.

Зеркальные гальванометры гораздо более чувствительны, нежели стрелочные, так как их подвижная система не имеет нагрузки в виде стрелки и противовеса. Роль стрелки играет отражающийся от зеркала световой луч, который при достаточной длине может обеспечить возможность исключительно точных измерений.

В пирометре Курнакова применяются зеркальные гальванометры с чувствительностью порядка 10^{-9} амп/мм.м, с периодом колебаний в несколько секунд и критическим сопротивлением $R_{кр}$ порядка 500 Ω .

До последнего времени в Советском Союзе для термического анализа наиболее широко применялись зеркальные гальванометры марок «Ф. И.» и «Эталон».

Гальванометры «Ф. И.» выпускаются в больших количествах и вследствие этого легко доступны, но по качеству ниже гальванометров «Эталон». Установка их в правильное положение достигается совмещением свободно движущегося в специальном установочном кольце цилиндрического штифта (скреплен с нижним краем подвижного зеркала) с серединой этого кольца. Для контроля правильности совмещения служит наклонно расположенное под установочным кольцом второе зеркальце. Так как при этом нить гальванометра с рамкой и зеркальцем провисает свободно, возникает опасность порчи прибора от сотрясений при неосторожном перемещении установочных винтов.

Окно прибора закрыто простым стеклом, и поэтому для получения четкого изображения источника света (нить лампы) на надлежащем расстоянии от зеркала необходимо применение дополнительной линзы.

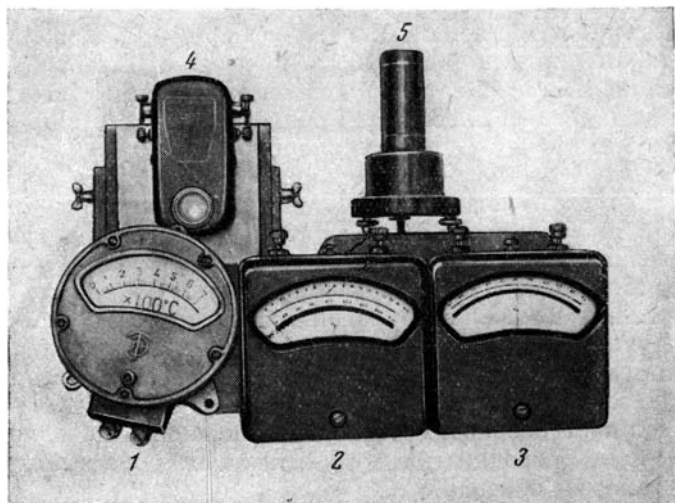
Головки управления корректором и арретиром оформлены совершенно одинаково, что приводит к недоразумениям при работе, и, кроме того, конструкция корректора не лишена недостатков. Все это несколько затрудняет работу с данными гальванометрами, но отнюдь не исключает возможности их применения для записи кривых нагревания.

Гальванометры «Эталон» более совершенны. Их установка осуществляется в арретированном состоянии по уровню, вделанному в корпус прибора. Окно вместо плоского стекла закрыто линзой, дающей четкое изображение нити лампы на расстоянии около 1 м от зеркала. Корректирование положения зеркала осуществляется поворотом «шапки» прибора, а арретирование — поворотом из горизонтального в вертикальное положение рычажного арретира. Эти гальванометры, кроме того, обладают большим постоянством показаний, так как в них рамка

повешена на кварцевой нити, характеризующейся меньшей упругой деформацией, нежели нить из фосфористой бронзы, применяемая в гальванометрах «Ф. И.».

Общий вид применяемых в практике регистрации кривых нагревания отечественных гальванометров (стрелочных и зеркальных) дан на фиг. 20.

Для получения надежных измерений температуры с помощью гальванометров, необходимо соблюдение ряда требований. Подробный разбор



Ф и г. 20. Регистрирующие гальванометры.

1 — стрелочный для нихромовой термопары; 2 — то же, для платинородиевой; 3 — нулевой гальванометр; 4 — зеркальный («Ф. И.»); 5 — зеркальный («Эталон»).

влияния различных факторов на точность показаний этих приборов дается в специальных руководствах (см., например, Кульбуш, 1932). Здесь же можно отметить, что ошибки при измерениях будут минимальными, если в условиях работы воспроизводится возможно более точно обстановка градуировки термопары по данному гальванометру. Точнее говоря, температура самого гальванометра и сопротивление его внешней цепи должны быть такими же в эксплуатации, как и при градуировке. При этом предполагается, что свойства термопары остаются неизменными.

Эталон

Основным условием получения дифференциальной кривой является отсутствие тепловых превращений в эталоне в заданном интервале температур. Это значит, что при равномерном нагревании эталона и образца дифференциальная кривая должна совпадать с нулевой линией на всем ее протяжении, за исключением, разумеется, участков, отвечающих по времени прошедшим в образце реакциям.

В действительности, однако, удается лишь более или менее приблизиться к этому идеальному виду дифференциальной кривой. Причины этому могут быть различны, но одна из них обуславливается свойствами эталона. В самом деле, по смыслу целевого назначения эталона (отсутствие тепловых эффектов) он должен иметь иную химическую природу, нежели образец, а следовательно и отличаться от последнего по своим

свойствам. В частности, его теплопроводность и теплоемкость будут отличны от таковых образца. Это значит, что при подводе равных количеств тепла к образцу и эталону они будут нагреваться неодинаково, что вызовет появление тока в цепи дифференциальной термопары и, как следствие этого, отклонение дифференциальной кривой от нулевой линии. Термическое несоответствие между образцом и эталоном может возрастать в процессе нагревания или даже изменяться скачкообразно (в результате прошедших в образце реакций). Ответом будет соответственное изменение величины отклонения дифференциальной кривой от нулевой линии, вплоть до возможной перемены знака этого отклонения. Может получиться, например, такая картина (как довольно часто и бывает на практике), что дифференциальная кривая, отклоняющаяся вниз от начала ее до момента реакции в образце, после этой реакции оказывается выше нулевой линии и остается там до конца, или наоборот.

Все это вместе с эффектами от реакций может придать дифференциальной кривой довольно сложный характер, существенно отличный от того, какой должен бы получиться в случае совпадения значений теплоемкости и теплопроводности образца и эталона. Поскольку это не достигнуто, нельзя, следовательно, при расшифровке термограммы все отклонения дифференциальной кривой от нулевой линии относить за счет реакций в образце. Лучше всего постараться проявление этих побочных явлений свести к минимуму путем соответствующего подбора эталона.

Таким образом, при выборе эталона кроме основной задачи (отсутствие реакций) возникает необходимость удовлетворения еще одного требования, именно: теплопроводность и теплоемкость его должны быть возможно близкими к таковым образца.

На практике это приводит к тому, что для различных классов минеральных образований применяются и различные эталоны, причем выбираются они по признаку химического сходства с образцом. Так, при исследовании глины и бокситов эталоном служит безводный глинозем, шамот или та же глина, предварительно прокаленная для снятия реакций; при исследовании карбонатов — окись магния; железных руд — та же руда прокаленная и т. д. Само собой разумеется, что при работе эталон и образец находятся в равных экспериментальных условиях.

Тигли

При изучении минеральных продуктов с помощью кривых нагревания их обычно нагревают в измельченном виде, так же как и эталон. Это обуславливает применение специальных тиглей, которые должны удовлетворять ряду требований. Из них главнейшие: 1) материал, форма и размеры тиглей для образца и эталона должны быть одинаковы; 2) материал их должен быть: а) малой теплопроводности; б) достаточной огнеупорности и термостойкости; в) химически инертным и с отсутствием тепловых превращений при нагревании.

Вместо двух отдельных тиглей для образца и эталона практичнее пользоваться специально приготовленным двухкамерным тиглем. Этим лучше обеспечивается равномерность нагрева, так как и образец и эталон находятся в близком соприкосновении друг с другом, имеют одинаковую поверхность нагрева и вместе составляют единое и компактное целое. Конечно, равномерность нагрева еще легче была бы достигнута применением металлического тигля, быстро выравнивающего, вследствие своей высокой теплопроводности, температуру образца и эталона. Однако это обстоятельство, выгодное при отсутствии реакций в образце, становится

крайне нежелательным с наступлением последних, так как хороший теплообмен между эталоном и образцом во время реакции может повести к существенному искажению термограммы, а при малых тепловых эффектах — обусловить полное отсутствие отображения их даже на дифференциальной кривой. Поэтому целесообразнее применять слабо теплопроводный тигель, а для обеспечения равномерного притока тепла к образцу и эталону надеть на этот тигель теплопроводный металлический чехол. Этим будет разрешено противоречие между требованием равномерности нагрева образца и эталона, с одной стороны, и условием незначительности теплообмена между ними во время реакции, с другой.

Материалом для тиглей служат фарфор, шамот, корунд, стекло и любой другой керамический или иной слаботеплопроводный материал в зависимости от предъявляемых требований огнеупорности. Все они надежно и долго служат при условиях изучения реакций в минералах до их плавления. Сплавление образца обычно выводит такой тигель из строя. Если почему-либо трудно достать двухкамерный тигель, можно его изготовить из обычного лабораторного тигля, выточив из такого же материала и вставив в тигель срединную перегородку. При изучении реакции в твердом состоянии абсолютная герметичность камер не обязательна. Форма тиглей обычно цилиндрическая, их размеры — небольшие, на три-пять грамм образца и эталона соответственно. Отдельными исследователями применялись навески и больших размеров. Например, Н. С. Курнаков и Г. Г. Уразов (1924) при изучении бокситов брали 40—50 г, а А. А. Байков и А. С. Тумарев (1937) при изучении карбонатов — даже 100 г. Это нерационально, так как не приводит к улучшению качеств дифференциальной кривой, а скорее наоборот, может вызвать смягчение резкости ее перегибов при начале реакций, вследствие образования температурного градиента между периферией образца и центром, где находится спай термопары (см. ниже).

Для устранения потери тепла излучением тигель закрывается крышкой. В целях удобства крышка делается разрезной из двух половинок, которые располагаются перпендикулярно срединной перегородке тигля, что обусловлено соответствующим расположением термопары. Для термопары в крышке пропиливаются каналы. Применение теплопроводного металлического чехла увеличивает сроки службы керамических тиглей, что имеет значение при массовом проведении опытов нагревания. Будучи защищены от резких и неравномерных механических напряжений при быстром охлаждении (вынимание тигля после опыта из печи), они намного увеличивают срок службы. Это особенно заметно на тиглях из корунда и шамота, которые в незащищенном виде сравнительно быстро разрушаются.

Теплопроводный металлический чехол может быть изготовлен из различных металлов. Отдельными исследователями применялись медь, серебро, никель, сталь, платина. Конечно, наиболее совершенным является чехол из платины: она не окисляется и может служить для очень высоких температур. Однако вследствие высокой стоимости платины ее применение, естественно, должно быть ограничено. Обыкновенно используется имеющийся лабораторный платиновый тигель соответствующего размера, в который и вставляется двухкамерный керамический тигель с образцом и эталоном. Тигель, негодный для обычных химических работ, с успехом может быть применен для термических целей.

При использовании других металлов можно изготовлять более массивные блоки с соответствующим вместилищем для нагреваемых препаратов и отдельной крышкой. Медь и серебро, естественно, пригодны лишь при сравнительно низких температурах.

Железо и сталь применять для теплопроводных чехлов несколько рискованно: в них при нагревании имеют место тепловые превращения, которые хотя и будут одинаково влиять на образец и эталон, все же отразятся на термограмме. Во всяком случае это надо учитывать при их использовании.

Никель оказывается наиболее удобным материалом для изготовления теплопроводных чехлов. В настоящее время он широко используется в этих целях, для сравнительно большого диапазона температур, причем имеются различные варианты устройства из него теплопроводных блоков.

Необходимость металлического теплопроводного чехла, как средства, надежно обеспечивающего равномерность нагревания образца и эталона, в настоящее время является общепризнанной.

Схемы простейших установок для визуальной записи

Как отмечалось выше, наиболее простая установка для получения кривых нагревания может быть осуществлена с помощью обычной термопары и соответствующего ей гальванометра. Регистрация при этом проводится визуально, отсчетом показаний гальванометра через равные и краткие промежутки времени с последующим графическим построением соответствующей кривой.

В целях быстрой диагностики характерных в термическом отношении минералов, особенно в применении к некоторым практическим задачам, такой «устаревший» метод термического анализа вполне оправдывается чрезвычайной его простотой при одновременной надежности получаемых результатов.

До температур 900—1000° реализовать установку можно, применив нихромовую печь, еще

Ф и г. 21. Схема установки для визуальной записи температурной кривой.
ТГ — температурный гальванометр; D — сосуд Дюара;
T — термопара

лучше с обогревателем из специального сплава «№ 2», нихромовую же термопару и соответствующий гальванометр. Регулировка печей при этом не обязательна, так как можно удовлетвориться нагреванием по S-образной кривой, включив печь сразу на предельную мощность. Рабочая схема установки дана на фиг. 21.

При наличии дифференциальной термопары, незначительные усложнения схемы (применение нулевого гальванометра и двухкамерного тигля) позволяют получать визуально более точную дифференциальную запись. Если нулевой гальванометр имеет достаточно высокую чувствительность, например, 10^{-7} амп., то это даст возможность регистрировать уже сравнительно малые тепловые эффекты, наличие которых

казалось бы сомнительным или же просто не было бы замечено при записи одной лишь температурной кривой.

Схема установки дана на фиг. 22.

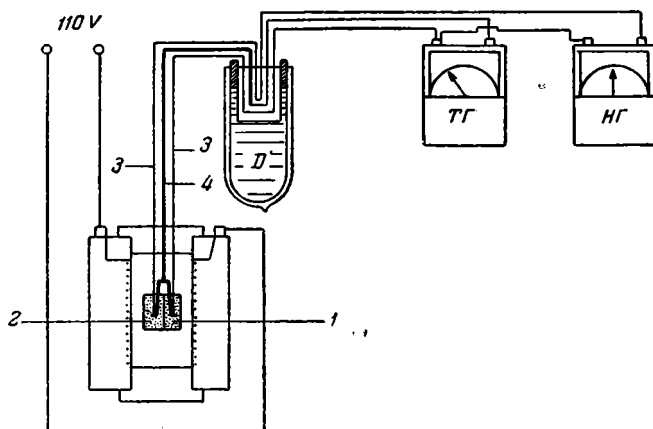
Еще более точную визуальную дифференциальную запись удастся получить, применяя в качестве нулевого гальванометра зеркальный гальванометр и следя за отклонением его луча от нулевого положения на специальной прозрачной шкале. Для температурных отсчетов попрежнему служит стрелочный гальванометр. Если устанавливается зеркальный гальванометр типа

«Эталон», то находящиеся в комплекте шкала и осветитель вполне пригодны для поставленной цели. Осветитель в данном случае представляет собой небольшой металлический полый цилиндр, крепящийся свободно на штативе, с яркой лампочкой (6—12 вольт), свободно перемещающейся внутри цилиндра вдоль его оси. Для питания лампочки от сети необходим соответствующий понижающий трансформатор. Окно осветителя круглое с вмонтированной вместо стекла двояковыпуклой линзой. Между ней и лампой осветителя, по диаметру линзы, расположена тонкая нить.

Шкала крепится на общем с осветителем штативе. Она из целлулоида и имеет форму линейки, длиной в 40 см, с делениями через 1 мм в обе стороны от нуля, помещенного посередине линейки. Для смягчения влияния дневного света шкала имеет соответствующую оправу.

Меняя расстояние от осветителя до зеркальца гальванометра, добиваются получения на шкале яркого светового круга с резкой тонкой черной линией посередине (тень нити). Вращая оправу линзы осветителя, вместе с нею поворачивают нить так, что ее теневое изображение на шкале становится параллельно штрихам делений. Далее поворотом корректора гальванометра или вращением самого прибора, или, наконец, смещением в сторону осветителя ставят изображение нити строго на нуль. Шкала при этом расположена перпендикулярно направлению падающего луча, а ее длинная сторона горизонтальна (фиг. 23). Установка самого зеркального гальванометра и регулировка его чувствительности требуют применения специальных приспособлений, о чем будет сказано несколько ниже.

Первое время регистрация кривых нагревания на такой установке, требующая быстрых и одновременных отсчетов показаний и температурного гальванометра и дифференциального, несколько затруднена, но навык приобретается очень быстро; и в дальнейшем наблюдения делаются совершенно уверенно. Для облегчения записи полезно иметь заранее

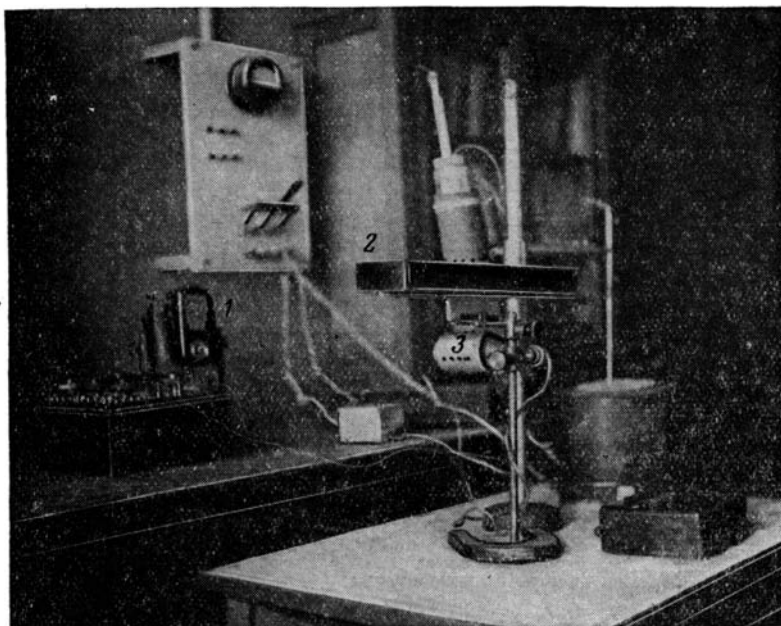


Фиг. 22. Схема установки для визуальной записи температурной и дифференциальной кривых с помощью стрелочных гальванометров.

НГ — нулевой гальванометр; ТГ — температурный гальванометр; D — сосуд Дьюара; 1 — образец; 2 — эталон; 3 — платиновые термоэлектроды; 4 — платинородиевый термоэлектрод.

разграфленный лист бумаги, на котором в отдельных графах отмечаются те и другие показания, причем одноименные отклонения дифференциального гальванометра (вправо или влево от нуля) сопровождаются специальной отметкой, например знаком плюс (+).

Такой сравнительно простой способ дифференциальной записи может быть доведен до исключительной чувствительности. Практически здесь длина шкалы не лимитирована, а это допускает возможность наблюдения



Ф и г. 23. Общий вид установки для визуальной дифференциальной записи с зеркальным гальванометром.

1 — зеркальный гальванометр; 2 — шкала; 3 — осветитель

за очень большими отклонениями дифференциальной кривой и, следовательно, фиксацию чрезвычайно малых тепловых эффектов. В пирометре Курнакова при допущении такой чувствительности луч выйдет за пределы щели барабана и на полученной термограмме крупные тепловые эффекты не будут околочены полностью дифференциальной кривой, а это значит, что момент прекращения такого эффекта будет трудно определить.

Установка и настройка пирометра Курнакова

Для установки фоторегистрирующего пирометра Курнакова необходимо специальное темное помещение. Это может быть или отдельная темная комната, или затемненная кабина из фанеры или темной материи, размером не менее 2×1.5 м. В ней размещаются: стол с самописцем, подставка с зеркальными гальванометрами, столик для проявления термограмм, иногда еще магазины сопротивлений для гальванометров, хотя последним находиться в темной комнате не обязательно. Освещается кабина во время работы неактивным красным светом, но должно быть предусмотрено также и обычное электроосвещение. Стенки ее изнутри необходимо выкрасить черной краской для поглощения света. Вход

в кабину также должен иметь светозащитное приспособление — тамбур или дополнительную темную портьеру.

Зеркальные гальванометры — приборы очень чувствительные к механическим сотрясениям, и это надо иметь в виду при их установке.

Защита от сотрясений обеспечивается надежным креплением подставки для гальванометров на капитальной стене или специальном бетонном основании и применением амортизирующих прокладок из резины, войлока, пробки или какого-нибудь другого подходящего материала. При достаточной толщине амортизирующих прокладок обычно удается устранить дрожание зеркалец от механических причин даже при монтаже установки в верхних этажах зданий, где сотрясения проявляются наиболее сильно. Поверх амортизирующего слоя кладется массивная мраморная или иная доска, на которой и располагаются гальванометры. Площадь этой доски должна допускать некоторое перемещение гальванометров вправо и влево, вперед и назад.

Против зеркальных гальванометров, на отдельном устойчивом столике, устанавливается фоторегистрирующий самописец. Его нет необходимости строго защищать от механических сотрясений, но совершенно необходимо установить горизонтально, чтобы при совершающемся в горизонтальной плоскости движении отражаемых гальванометрами световых зайчиков они все время попадали в щель аппарата. Затем к осветительной системе прибора и к моторчику, если вращение барабана осуществляется посредством такого, подводится ток. Расстояние самописца от гальванометров определяется фокусными расстояниями собирающих линз последних, расположенных перед зеркальцами, а высота положения щели (при вертикальности зеркалец) — относительным размещением щелей осветителя. Поскольку последние в аппаратах Курнакова находятся несколько выше прорези перед барабаном, расположение этой прорези должно быть на соответственно более низком уровне по сравнению с зеркальцем гальванометров.

Точное расстояние и высота зеркальца каждого гальванометра по отношению к прорези самописца определяются эмпирически следующим образом. Установив самописец и гальванометры в приблизительно правильном положении, зажигают лампы осветителя и, перемещая их на подвижных патронах внутри коробки или сдвигая несколько гальванометры, направляют световые лучи на зеркальца последних. Далее, устанавливая гальванометры по уровню и, отпуская арретир последовательно для каждого гальванометра, проверяют: 1) попадает ли зайчик при вращении зеркальца в прорезь аппарата по всей ее длине и 2) имеет ли он форму тонкой и резкой вертикальной полоски (изображение нити лампы). Если ни того, ни другого нет, меняют расстояния и высоту гальванометров, пока оба условия не будут соблюдены.

Может оказаться, что гальванометры расположатся на разных расстояниях от самописца и на различной высоте. Первое будет обусловлено различием фокусных расстояний собирающих линз гальванометров, а второе, также зависящее от этого, может, кроме того, быть вызвано еще нестрогим вертикальным креплением зеркалец к несущим их подвижным системам.

Если зеркальца гальванометров строго вертикальны, то такое расположение гальванометров не имеет значения. Отражения от них будут попадать в прорезь аппарата под одинаковыми углами к вертикали и после прохождения через цилиндрическую линзу последнего расположатся на поверхности барабана по линии, строго перпендикулярной к направлению вращения.

В этом случае существенно облегчается задача нахождения в даль-

нейшем синхронных точек на дифференциальной и температурной кривых. Совершенно очевидно, что она будет решаться простым восстановлением перпендикуляра к данной точке абсциссы до пересечения с обеими кривыми.

Если же различная высота гальванометров вызвана нестрогим вертикальным положением их зеркалец, лучи попадут на барабан под различными углами и, следовательно, будут лежать на линии, составляющей с абсциссой некоторый угол, что, конечно, в дальнейшем усложнит расчет термограмм.

Чтобы быть уверенным, что различие в высоте расположения зеркалец обусловлено именно их невертикальностью, можно уравнивать фокусные расстояния линз гальванометров. Это легко сделать, заменив имеющиеся линзы соответствующим образом подобранными стеклами для очков, которые ставятся перед гальванометрами. Если и после этого гальванометры должны располагаться на различной высоте, чтобы обеспечивалось попадание отражений лучей в прорезь аппарата, значит зеркальца их не вертикальны.

Л. Г. Берг и Г. Г. Цуринов (1942) в данном случае советуют вскрыть прибор и осторожно отогнуть зеркальце вперед или назад и таким путем поставить его вертикально. Однако эта операция, как подчеркивают и сами авторы, крайне рискованна и при отсутствии надлежащего экспериментального опыта может повести к порче прибора. Прибегать к ней следует лишь в случае крайней необходимости, а для обычных задач можно примириться и с расположением зеркалец гальванометров не на одном уровне. Необходимо только не забывать об этом и при расшифровке термограмм учитывать угол между абсциссой и ординатой. Его легко определить, используя для этого положение начальных точек записи температурной и дифференциальной кривых.

После того как гальванометры установлены, т. е. их зайчики сфокусированы на шкале аппарата в виде тонких линий и при движении зеркалец перемещаются строго по прорези, следует убедиться в правильности фокусировки лучей цилиндрической линзой. Для этого открывают крышку пирометра и смотрят, имеется ли резко точечное изображение лучей. Если рефлексы расплывчаты, отпускают с помощью отвертки крепежные винты опоры линзы и, осторожно перемещая последнюю, добиваются максимального сокращения рефлекса по вертикали. Затем винты вновь закрепляют. Если после этого продолжает оставаться некоторая растянутость рефлекса по горизонтали, ее устраняют, поворачивая собирающую линзу гальванометра вокруг вертикальной оси. В идеале — световые рефлексы должны иметь резко выраженную точечную форму.

Далее необходимо убедиться, не имеется ли на шкале, кроме основных отражений лучей, добавочных от поверхности линз, а также и зеркалец, вследствие несовершенства последних. Если таковые имеются, то они менее яркие, причем отражения от линз неподвижны, а от зеркалец перемещаются согласно поворотам последних. Первые можно устранить из пределов щели соответствующим поворотом линз, следя за тем, чтобы не ухудшить формы рефлекса основного луча на барабане, о чем только что говорилось, вторые удалить более трудно. Их можно ослабить применением диафрагмы из темной бумаги, помещаемой перед линзой. При этом, конечно, будет ослаблена и яркость основного луча, но вследствие ее относительно большой интенсивности он зафиксируется на фотобумаге, тогда как «паразитические» отражения будут подавлены.

Последующая установка гальванометров в нулевое положение осуществляется осторожным поворачиванием их корректирующих устройств при отпущенных арретирах или некоторым поворотом самих приборов,

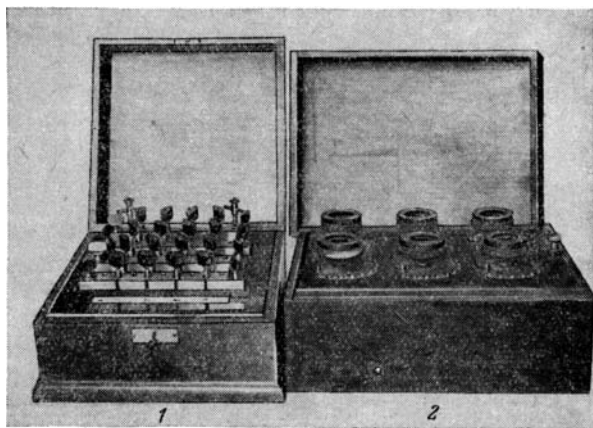
или, наконец, комбинированным действием того и другого, в зависимости от того, что целесообразнее. Положение зайчика температурного гальванометра ставится на начало шкалы, дифференциального — посредине. После этого, разумеется, обязательна проверка вертикальности гальванометров по их уровням.

При правильной установке гальванометров, если их цепь разомкнута, колебания зеркала совершаются плавно и затухают очень медленно. Этот процесс затухания колебаний можно ускорить, шунтировав гальванометр некоторым сопротивлением. Величина сопротивления шунта, для так называемого критического успокоения гальванометра, зависит от характеристики последнего. Она должна быть подобрана так, чтобы затухание происходило со скоростью, наиболее выгодной для регистрации изучаемых процессов. Величина шунта не должна быть меньше $R_{кр}$ гальванометра. Шунтирование гальванометров имеет большое значение при записи быстро протекающих и быстро следующих друг за другом процессов, когда и сами гальванометры должны иметь очень малые периоды колебаний. В условиях же записи кривых нагревания минералов, наоборот, тепловые эффекты проявляются сравнительно медленно, почему здесь возможно использование гальванометров с большим периодом колебаний, порядка нескольких секунд. Роль шунта в данной установке исполняют термопара и включенное последовательно с ней сопротивление.

Зеркальные гальванометры являются приборами весьма чувствительными. Электродвижущая сила термопар, даже при сравнительно низких температурах, уже столь велика, что отражаемые зеркалами лучи выходят за пределы щели самописца.

Чтобы в заданном температурном интервале чувствительность гальванометров соответствовала регистрирующей способности самописца, необходимо ввести в цепь термопары, как простой, так и дифференциальной, дополнительные сопротивления. Эта цель лучше всего достигается применением стандартных магазинов сопротивлений. Они позволяют в больших пределах варьировать величину подбираемого сопротивления и, будучи изготовлены из материалов с ничтожно малым температурным коэффициентом, сохраняют постоянство характеристики при температурных колебаниях. Кроме того, изменение величины вводимого сопротивления здесь осуществляется с помощью надежных контактных устройств. Применяются как штепсельные, так и курбельные магазины сопротивлений. Последние предпочтительней из-за большей надежности их контактов. Особенно удобны декадные курбельные магазины сопротивлений с суммарным сопротивлением до 100 000 ом (фиг. 24).

Соблюдение условий — независимость величины сопротивления от температуры и обеспечение хороших контактов — является основным

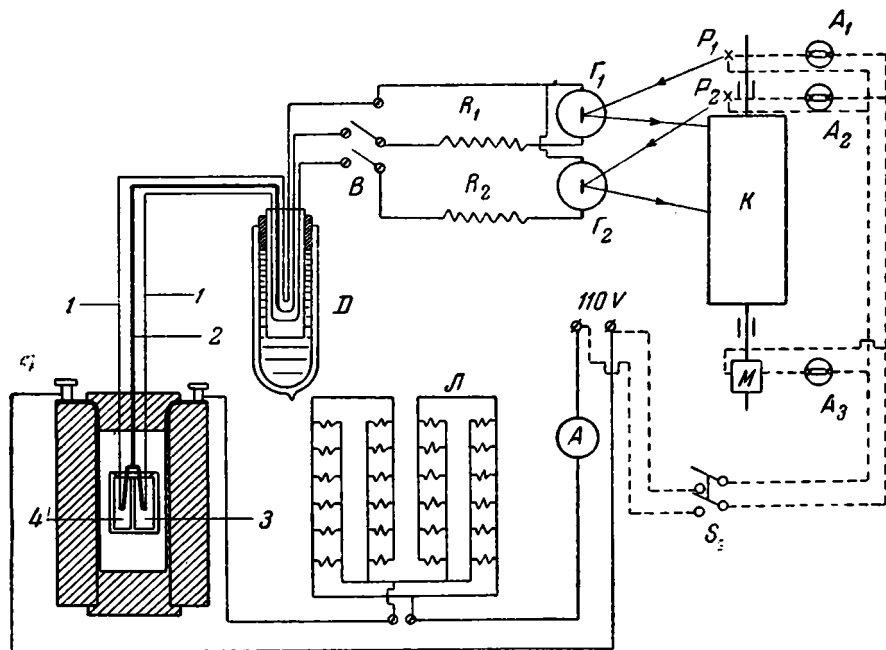


Фиг. 24. Общий вид магазинов сопротивлений.
1 — штепсельный; 2 — курбельный, декадный

требованием к магазинам сопротивлений, изготовленным кустарным способом.

Добавочные сопротивления включаются в цепи термопар последовательно, как показано на схеме фиг. 25.

Следует отметить, что при правильном включении сопротивлений (см. фиг. 25) сопротивление температурного гальванометра и добавочного сопротивления к нему является шунтом к одной из ветвей дифференциальной



Фиг. 25. Рабочая схема пирометра Курнакова.

1 — платиновые термоэлектроды; 2 — платинородиевый термоэлектрод; 3 — эталон; 4 — образец; D — сосуд Дюара; B — рубильник для включения термопары; R_1 — R_2 — магазины сопротивлений; G_1 — температурный гальванометр; G_2 — дифференциальный гальванометр; P_1 , P_2 — осветители; K — барабан самописца; M — моторчик; S — рубильник для включения моторчика; A — амперметр; A_1 , A_2 , A_3 — выключатели; Л — ламповый реостат

ной термопары. Теоретически из этого следует, что при равенстве температур обоих спаев, термотоки в ветвях дифференциальной термопары не будут компенсировать друг друга.

На практике это, однако, не обнаруживается, так как неравенство взаимодействующих токов ничтожно вследствие обычно очень большой величины сопротивления этого шунта, по сравнению с сопротивлением дифференциальной термопары.

Выбор необходимой величины добавочных сопротивлений температурной и дифференциальной термопар производится эмпирически и может быть осуществлен нагреванием горячего спая температурной термопары до заданной предельной температуры. В процессе этого нагревания, при выключенном магазине сопротивлений, температурный гальванометр, если он включен правильно, отклоняет свой луч от начала шкалы (нулевое положение) по ее длине и уходит в конце концов за пределы щели. Если же он движется в противоположном направлении и не попадает на шкалу, меняют места приключения к гальванометру термоэлектродных проводов термопары. Далее подбирают магазином такое сопротивление, чтобы световой рефлекс остановился в конце шкалы. Этим обеспечивают

размещение записи температурной кривой в заданном температурном интервале в пределах листа фотобумаги, наворачивающейся на барабан. Вводимое добавочное сопротивление обычно порядка нескольких тысяч ом.

Для дифференциального гальванометра добавочное сопротивление должно быть в несколько раз меньше, а чувствительность гальванометра, следовательно, соответственно бóльшая. Это обусловлено тем, что дифференциальный гальванометр записывает разницу температур между эталоном и образцом, которая даже при интенсивных тепловых превращениях обычно не превышает 100° . Следовательно, шкала прибора, соответствующая для температурного гальванометра 1100 — 1200° , для дифференциального должна отвечать всего 200° , учитывая, что отклонение луча происходит в обе стороны от середины шкалы, где находится нулевое положение дифференциального гальванометра.

Выбор направления отклонения от нуля дифференциальной записи при экзотермических и эндотермических превращениях зависит от желания работающего. Оно, как и в предыдущем случае, устанавливается соответствующим приключением ветвей дифференциальной термопары к гальванометру. Поскольку при экзотермическом эффекте одновременно с нагреванием происходит разогрев испытуемого образца, температура его обгоняет таковую эталона. Естественно осуществить приключение дифференциального гальванометра так, чтобы отклонение его луча происходило в одном направлении с показаниями температурного гальванометра. Тогда на термограмме экзотермика будет выражена отклонением дифференциальной кривой вверх от нулевой линии. Но это, конечно, дело вкуса, можно сделать и наоборот.

Величину добавочного сопротивления к дифференциальной термопаре можно установить, опустив, например, один из ее спаев в кипящую воду, а другой оставив на воздухе. Если при этом подобрать магазинное такое сопротивление, чтобы соответствующий луч остановился, не дойдя до конца шкалы, задачу можно считать выполненной. Следует, однако, учитывать, что сопротивление должно быть не меньше $R_{кр}$.

Таким образом, при правильном включении цепей термопар и надлежащего выбора дополнительных сопротивлений работа гальванометров, выражающаяся в отклонении лучей, будет протекать следующим образом. При одновременном нагревании обоих спаев луч дифференциального гальванометра стоит на месте, температурного — отклоняется, достигая конца шкалы при предельной температуре. При нагревании одного лишь спая температурной термопары приводятся в движение оба луча, причем в одном направлении, если экзотермика записывается вверх от нулевой линии. Нагрев другого спая, не связанного с температурным гальванометром, вызовет отклонение дифференциального луча в обратном направлении, а температурный останется неподвижным. Таким путем осуществляется проверка правильности электрических схем гальванометров на практике. По окончании регулировки производится температурная градуировка установки. За новой регулировкой должна следовать и новая градуировка.

Соединение отдельных приборов в цепях термопар осуществляется обычно изолированными медными проводами. Они не должны быть слишком тонкими в целях их механической прочности и хорошей проводимости. Контактные концы проводов, во избежание окисления, лучше облудить. Вообще следует подчеркнуть необходимость тщательной проверки всех контактов в цепи термопар, так как это весьма уязвимые места в схеме. Поэтому мало облудить концы проводов, надо их надежно поджать зажимными клеммами, а там, где это возможно, еще лучше припаять. В этих целях включение термопары в цепь надежнее осуществлять

рубильником большой проводимости, например, порядка 25 амп., не смущаясь тем, что сила тока в цепи, по сравнению с допускаемой рубильником, ничтожно мала.

Подача тока к лампам осветителя и к моторчику Уоррена, если он, а не часовой механизм вращает барабан, производится с помощью обычного осветительного провода и управляется из светлой комнаты. Включение моторчика и осветителя оформляется отдельно, причем выгодней поставить рубильники, а не обычные световые выключатели, чтобы по их положению можно было судить, включен ли соответствующий механизм аппарата или нет. Для постоянной проверки их работы целесообразно включить последовательно в соответствующие цепи контрольные лампочки, а чтобы они не горели чересчур ярко, шунтировать их необходимым сопротивлением. Можно устроить раздельное включение для обеих ламп осветителя, но это не так важно, так как при желании записать какую-либо одну кривую (температурную или дифференциальную) достаточно закрыть зеркальце соответствующего гальванометра экраном. Зажигание ламп, освещающих нижнюю шкалу пирометра, служащую для визуальных наблюдений, осуществляется параллельным включением их в цепь осветителя гальванометров, а для отдельного выключения ставится на корпус прибора обычный выключатель.

Зрительная труба, с помощью которой производится визуальное наблюдение за работой прибора, крепится на штативе, расположенном позади коробки осветителя гальванометров. Штатив с помощью специального зажима может несколько перемещаться вдоль основания прибора. Высоту положения трубы на штативе и угол ее поворота как в горизонтальном, так и вертикальном направлении можно менять по желанию. Окулярная часть трубы выводится в светлое помещение, для чего в соответствующем месте стенки кабины делается окно порядка 25×25 см, служащее для обеспечения сравнительно свободного перемещения ее. Для устранения подсвечивания через окно, оно закрывается темной материей которая обвязывается вокруг трубы так, чтобы окулярный конец ее оставался открытым.

Так как труба предназначена для отыскания делений нижней шкалы прибора, расположенных в одной вертикали с положением на прорези аппарата светового зайчика, она должна быть установлена также в одной вертикальной плоскости с нитью лампы соответствующего осветителя. Если этого нет, наблюдения будут неправильны и трубу следует надлежащим образом переместить вправо или влево. Проверку правильности отсчетов легко произвести, установив непосредственным наблюдением местоположение зайчика на верхней шкале. Обычно труба ориентируется по зеркальцу температурного гальванометра. При ее работе должна быть освещена неактивным красным светом нижняя шкала самописца.

Применение зрительной трубы позволяет производить визуальные отсчеты, определять по положению луча температурного гальванометра время выключения аппарата и вообще следить за работой гальванометров. Однако установка ее значительно усложняет схему пирометра и потому часто не делается. Вместо трубы для контроля за ходом нагревания печи нередко применяют отдельную термодару со стрелочным гальванометром, или момент выключения установки определяют просто по времени, необходимому для нагревания до заданной температуры и установленному предварительными экспериментами, или же по сигналу электрического звонка, автоматически включающегося при совершении барабаном одного полного оборота. Правильность же работы гальванометров проверяется всякий раз при проявлении термограммы.

После сборки и проверки пирометрической установки в целом, произ-

водится градуировка термопар, как было указано выше, и пирометр Курнакова готов к эксплуатации. Рабочая схема установки приведена на фиг. 25.

Запись термограмм на пирометре Курнакова

Процедура записи термограмм производится в следующем порядке.

При красном свете самописец заряжается фотобумагой. Для этого освобождается продольная защелка на поверхности барабана, под нее подводится и прищелкивается сначала один край листа бумаги, затем, когда после проворота барабана вручную лист плотно охватит его поверхность, подводится и закрепляется второй край. При этом надо следить, чтобы бумага оказалась светочувствительным слоем наружу. Затем барабан ставится в исходное положение так, чтобы запись началась с края листа, и сцепляется с движущим механизмом. Выбор скорости вращения не имеет значения, так как предварительно пробиваются нулевые точки. Крышка прибора закрывается, щель перед барабаном открыта. Гальванометры не арретированы и, как правило, не арретируются вообще в промежутках между отдельными опытами, чтобы не сбивать их установки.

Если термопара градуирована при температурах холодных спаев, скажем в 20°C , то, чтобы нулевая точка на термограмме соответствовала этому значению, нужно и горячие спаи нагреть до той же температуры. При этом в цепи термопары тока не будет. Очевидно, тот же эффект получится, если разомкнуть цепь термопары. Так как последнее проще и надежнее, то нулевые точки наносятся при выключенной термопаре. Включают вращение барабана и зажигают лампы осветителя. Световые зайчики — температурный и дифференциальный — начинают чертить на бумаге прямые линии по направлению абсциссы времени. Спустя 3—5 минут осветители выключают и, остановив движение барабана, от руки проворачивают его примерно на половину оборота, после чего, установив на скорость, вторично пробивают нулевые сигналы.

Таким образом, по двум парам очень коротких отрезков прямых или точкам (если вращение барабана исключено), зафиксированным на бумаге, задается на термограмме направление дифференциальной и температурной нулевых линий, причем последняя соответствует температуре холодных спаев.

Далее барабан вновь ставится в исходное положение, теперь уже на рабочую скорость.

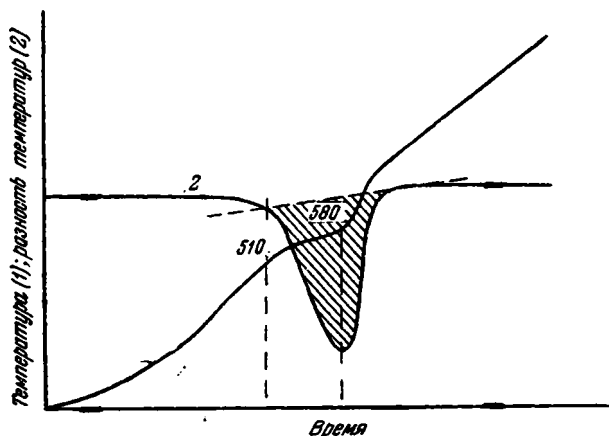
Затем исследуемый материал, а также и соответствующий ему эталон в измельченном виде засыпаются в отдельные камеры тигля и по возможности плотно уминаются. Желательно, чтобы количества их были равны по весу, но это не строго обязательно при чисто качественном изучении. В тех случаях, когда производится и количественное определение минералов (см. ниже), необходимо тщательно соблюдать постоянство навесок, степени дисперсности и плотности заделки в тигель. После того как материал упакован, в него вводятся спаи термопары: температурный — в исследуемое вещество, дифференциальный — в эталон, так, чтобы они оказались по меньшей мере в центре навески, а лучше, если еще несколько выже.

Термопара укреплена на специальном штативе, позволяющем плавно перемещать ее как в горизонтальном, так и в вертикальном направлениях. Здесь же укреплен сосуд Дюара для холодных спаев, хотя может быть применено и иное термостатирующее устройство.

Одновременно с введением в материал спаев, тигель вместе с теплопроводным чехлом подвешивается с помощью специальных платиновых

крючков к нижней части жесткой армировочной трубы термопары, где из платиновой проволоки укреплены соответствующие петельки. Он может и не подвешиваться при введении спаев, а стоять непосредственно в печи на жароупорной подставке необходимого размера. Но в этом случае труднее контролировать правильность расположения спаев термопары. После того как положение спаев отрегулировано, вещество вокруг них уминается и тигли закрывают крышками. При закрывании тщательно проверяется отсутствие соприкосновения термоэлектродов в местах выхода их из тигля.

Если тигель подвешен к термопаре, то с помощью кремальберных винтов штатива, или иным способом, его вместе с термопарой опускают в печь, стремясь расположить в середине ее на равном расстоянии от стенок. Затем печь возможно более плотно закрывается крышками или асбестом.



Фиг. 26. Типовая термограмма. Утолщения на кривых соответствуют нулевым сигналам.

В результате проявления обнаружатся четко очерченные температурная и дифференциальная кривые и две пары нулевых сигналов (фиг. 26).

В зависимости от скорости нагревания при заданной скорости вращения барабана получается тот или иной угол наклона температурной кривой. Если скорость нагрева такова, что предельная температура достигается к моменту одного полного оборота барабана, температурная кривая расположится по диагонали листа. Большая скорость приведет к увеличению угла наклона этой кривой, стремящейся в пределе к ординате. Такой же результат даст замедление вращения барабана при одинаковых скоростях нагревания. Результатом этого является уменьшение линейных масштабов проявления реакций на кривых по абсциссе и большая резкость перегибов, что имеет значение для чисто качественного определения самого факта реакции. Поэтому очень часто в этих именно целях прибегают к ускоренному нагреванию образца, поскольку значительное увеличение масштабов второй координаты — абсциссы времени или, что то же, — уменьшение скорости вращения барабана, конструкцией самописца исключено.

Отклонения дифференциальной кривой зависят от величины теплового эффекта. Так как последний протекает в течение некоторого времени, то на термограмме выражаем его количественного значения явится площадь, заключенная между дифференциальной кривой и линией, проведенной через точки максимальных перегибов ее, а не линейные размеры отклонения (см. фиг. 26).

Включается установка последовательно: сначала печь, за ней движущий механизм самописца, далее термопара и, наконец, осветители гальванометров. Если установлена отсчетная труба, то и осветители нижней шкалы. При окончании процесса нагревания первыми выключают осветители и термопару, а затем движущий механизм и печь.

Проявляется термограмма обычным порядком. Если установка работает исправно, в

При определении тепловых эффектов удобнее пользоваться дифференциальной кривой, поскольку перегибы ее более резкие. При этом начальным моментом реакции правильнее считать начало прямолинейного отклонения этой кривой, указывающее на возникновение реакции возле спая. Более пологий предшествующий изгиб ее характеризует нарушение ритма теплообмена в момент начала реакции на периферии образца, когда у спая термопары ее еще нет (см. ниже).

Определение температурного значения соответствующей точки производится согласно градуировочным данным по расстоянию от нулевой линии до температурной кривой по направлению температурной ординаты, проходящей через данную точку дифференциальной кривой.

Максимальное отклонение дифференциальной кривой не является характерной температурной точкой, так как это ее значение, при прочих равных условиях, зависит от массы образца. Если максимум резкий, т. е. кривая очень быстро возвращается в нулевое положение, его можно считать концом реакции, но в случае плавного закругления, когда возвратная ветвь дифференциального отклонения располагается полого, конец реакции определить невозможно. Максимум здесь обозначает лишь наибольшее различие температур между образцом и эталоном.

Влияние экспериментальных факторов на характер термограмм

Форма получаемых кривых нагревания есть результат суммирования влияний многих факторов. Одни из них связаны со свойствами образца и эталона, другие обуславливаются экспериментальными причинами. Поскольку первые, так сказать, заданы выбором определенных образца и эталона (о требованиях к последнему говорилось выше), разнообразие характера термограмм для конкретного материала всецело зависит от экспериментальной обстановки нагревания.

От термического анализа требуется, чтобы все тепловые эффекты, происходящие в веществе, были отображены на термограмме с предельной выразительностью, так как только при этом создается уверенность, что они определены правильно.

По смыслу метода основным требованием для получения четкой термограммы является соблюдение температурного равенства между образцом и эталоном в течение всего процесса нагревания за исключением, разумеется, моментов реакций. Значит, и экспериментальные усилия в первую очередь должны быть направлены на достижение этой цели. Выполнение этого условия на практике представляет, однако, нелегкую задачу.

Если бы образец и эталон в термическом отношении были вполне идентичны, равномерность их нагревания экспериментально достигалась бы сравнительно просто. Для этого необходимо было бы уравнивать их массы и, придав им одинаковые форму и размеры (одинаковые степень дисперсности и плотность заделки в тигель), нагревать в условиях равномерного подвода тепла к обоим. Последнее надежно осуществляется помещением одетого в теплопроводный чехол тигля в центральную часть хорошо герметизированной печи надлежащего размера. При этом скорость нагревания и величина навески не имели бы значения, так как идентичные точки образца и эталона имели бы одинаковую температуру при любых значениях этих факторов.

На самом деле, однако, образец и эталон термически различаются. Поэтому в процессе их нагревания даже в указанных условиях идентичные их точки должны обнаружить температурное неравенство. Более того, величина этого неравенства будет обуславливаться как скоростью нагре-

вания, так и величиной навески, увеличиваясь с увеличением значения последних.

Все это не может не отразиться на термограмме, и, следовательно, выбор значения указанных факторов не может быть произвольным.

С другой стороны, те же факторы влияют на термограмму и в ряде других отношений.

При достаточно большой скорости нагревания и значительной массе образца и эталона неизбежно возникновение температурного градиента между периферией и центром нагреваемых объектов, где помещаются спай термопары. Вследствие этого реакция в образце будет происходить последовательно от периферии к центру. Выделение или поглощение тепла на периферии в момент возникновения здесь реакции нарушит установившийся ритм теплообмена между образцом и эталоном еще когда температура спая в образце будет ниже таковой реакции. Это вызовет постепенно усиливающееся (с распространением реакции в глубь образца) отклонение кривых от свойственного им до начала реакции направления. Отклонение будет происходить вплоть до момента реакции у спая, когда оно приобретает наибольшую резкость и иногда прямолинейность. То же, но в обратном порядке, произойдет к концу реакции. В результате на термограмме не будет резких изломов кривых в моменты начала и конца тепловых эффектов, а плавные перегибы. Характер кривизны этих перегибов, конечно, зависит также от величины тепловых реакций и их скорости, причем последняя увеличивается с увеличением скорости нагревания.

Далее, при увеличении скорости нагревания, в зависимости от свойства материала, происходит то или иное удаление от условий равновесного протекания реакций. Результатом этого является фиксация на термограмме начальных моментов реакций при все более высоких температурах.

Характерную в этом отношении сводку по каолинам приводит К. М. Феодотьев (1940) (см. табл. 5).

Таблица 5.

Данные по диссоциации молекулы каолина

Скорость нагрева, °С в минуту	Температура диссоциации на кривой обезвоживания, °С	Температура диссоциации на кривой нагревания, °С	Разность между температурами диссоциации при обезвоживании и нагревании, °С	А в т о р
100	—	770	—	Лешателье (1887)
55	—	580	—	Самойлов (1915)
29	—	565	—	Самойлов (1915)
12	350	520	170	Белянкин и Иванова (1935)
15	400	528	128	Куманин и Калнен (1936)
14	400	525	125	Феодотьев.
12	400	505	105	
8	400	500	100	
4.5	400	495	95	

Сопоставление приведенных данных по температурам диссоциации в условиях кривой нагревания и изотермической дегидратации наглядно показывает роль фактора скорости нагревания в образовании ложно-равновесного состояния.

Наконец, следует отметить, что при медленно текущих процессах большая скорость нагревания может привести к отсутствию соответствующего эффекта на термограмме по той простой причине, что он не успеет проявиться.

Таким образом, как в интересах сближения температур эталона и образца в процессе нагревания, так и в целях устранения, или во всяком случае ослабления, отмеченных других вредных влияний на термограмму, скорость нагревания не может быть допущена большой.

Вместе с тем ее нельзя сделать и слишком малой, так как в этом случае медленно текущие и с малыми теплотами реакции в свою очередь не отразятся на термограмме из-за выравнивания температур между эталоном и образцом.

То же относится и к величине навески. Большие ее размеры способствуют увеличению градиента как в пределах образца, так между ним и эталоном, а слишком малые могут не обеспечить фиксации на термограмме слабых тепловых эффектов.

Из сказанного с очевидностью вытекает, что оптимальное соответствие между скоростью нагревания и массой образца в конкретном выражении будет для различных материалов различным, так как оно зависит от свойств этих материалов. Поэтому здесь, конечно, не может быть жесткого стандарта.

Практика работы с минеральными образованиями и специальные методические исследования в этом направлении, к сожалению пока еще недостаточные, показывают, что для очень многих веществ вполне удовлетворительные результаты записи получаются при скорости нагревания порядка $5-10^\circ$ в минуту и массе образца $2-4$ г.

К. Г. Куманин и Н. С. Калнен (1936), специально исследовавшие этот вопрос для глинистых материалов, устанавливают для них оптимальную величину навески в 2 г при скорости нагревания $5-10^\circ$ в минуту, причем отмечают, что относительно доброкачественную кривую можно получить, уменьшая навеску даже до 0.5 г.

К. М. Феодотьев (1940), основываясь на экспериментально им установленной для гидратов глинозема величине абсолютного теплового эффекта, равной 550 кал/г, обуславливающей наилучшее отображение его на термограмме, рекомендует пользоваться этой величиной как критерием при определении массы любого другого минерального продукта. С этой точки зрения для каолина, например, имеющего теплоту дегидратации около 150 кал/г, максимально четкая термограмма должна получиться при навеске около 4 г, а для кальцита с теплотой образования около 425 кал/г — примерно при $1.5-2$ г.

В настоящее время в лабораториях при термическом анализе минеральных веществ применяются малые навески, от 1 до 4 г; и скорость нагревания в пределах от 5 до 10° в минуту, если нет особых обстоятельств, заставляющих отойти от этого.

Что касается формы образца и эталона, то здесь приходится считаться с естественными свойствами материала. Поскольку при изучении минералов в большинстве случаев должен применяться тигель, тем самым в известных пределах задается и форма. К. Г. Куманин и Н. С. Калнен (1936), уделившие внимание экспериментальной разработке и этого вопроса, нашли, что разница в доброкачественности термограмм для глинистых материалов будет незначительна, если вместо шаровой формы (наиболее

благоприятствующей правильному теплообмену) будет применена приближающаяся к шару фигура — цилиндр с высотой, равной диаметру. Это как раз легко осуществляется с помощью соответствующего тигля.

Степень дисперсности материала, поскольку с ее увеличением резко растет реагирующая поверхность материала, в условиях неравновесного течения реакций при записи кривых нагревания может в некоторой степени способствовать ускорению этих реакций, а значит и отражаться на термограмме. Вместе с тем она влияет на последнюю, поскольку от ее величины, а также от плотности заделки материала в тигель зависит масса применяемого образца и его теплопроводность.

Чтобы это влияние было по возможности одинаковым в случаях серийного получения термограмм (в интересах их сравнимости), а равным образом для обеспечения равномерности нагревания образца и эталона, оба должны применяться раздробленными в одинаковой степени и одинаково же плотно заделанными в тигель.

С другой стороны, и на это следует обратить внимание, степень дисперсности может оказать очень существенное влияние на термограмму, но уже косвенным путем. При тщательном и особенно при длительном растирании отдельных минералов может наступить некоторое их химическое изменение, например, частичная потеря воды, или, наоборот, адсорбция последней, что приведет к существенно иному виду термограммы, нежели тот, что получился бы при более грубом раздроблении. Так, например, для мусковита Г. В. Шмакова (1942) показала, что после длительного измельчения его и последующего отмучивания тонкие фракции на термограмме обнаруживают резкие низкотемпературные эффекты дегидратации, даже после тщательного высушивания образцов, что совершенно не свойственно образцам, взятым в более грубой степени раздробления.

П. А. Земятченский (1931) в отношении каолинита отмечает, что чем больше удельная поверхность материала, тем больше площадь соприкосновения двух фаз, образующих дисперсную систему, т. е. каолинита и воды, и тем значительнее адсорбция воды.

Д. С. Белянкин, Л. М. Куприянова и В. А. Смирнов (1936) установили, что даже при одном растирании мусковита на воздухе, но достаточно длительном, наблюдается заметное уменьшение его светопреломления, что они объясняют двоякого рода причинами: а) адсорбцией воды тонкодисперсным мусковитом и б) образованием внутренних полостей в минерале в процессе растирания.

Таким образом, в свете подобных фактов становится очевидной существенная роль степени дисперсности материала в определении характера низкотемпературной части термограмм, что необходимо иметь в виду при работе, особенно при сравнительном изучении однотипных веществ.

Все сказанное выше о влиянии различных экспериментальных факторов на характер термограмм определяет лишь одну сторону работы, а именно — создание оптимальных условий нагревания. Это является основным требованием доброкачественности термограмм, но не единственным. Не менее важна и та сторона экспериментальной работы, которая связана с самим процессом регистрации термограмм. Здесь, конечно, также возможны многочисленные ошибки.

Большинство этих ошибок связывается, как это само собой понятно, с чисто техническими неполадками в работе регистрирующей установки, как то: надлом термоэлектродов, короткие замыкания в печи термомары, нарушение постоянства контактов от окисления или механических сотрясений, плохая амортизация гальванометров, неправильное вращение барабана и др. Подробный и тщательный разбор наиболее вероятных

нарушений в смысле влияния их на термограмму дан Л. Г. Бергом и Г. Г. Цуриновым (1942).

Устранение этих ошибок при известном навыке их распознавания по характеру записи на термограмме не представляет труда. Лучше всего, конечно, стараться не допускать их, собирая установку и эксплуатируя ее с соблюдением всех необходимых предосторожностей.

Более трудно поддаются учету ошибки от изменения показаний термопары. Эти показания, как уже говорилось, в значительной мере зависят от температурного состояния цепи термопары, включающей ряд приборов, и от постоянства состава термоэлектродов, считая, что все контакты находятся в надлежащем виде.

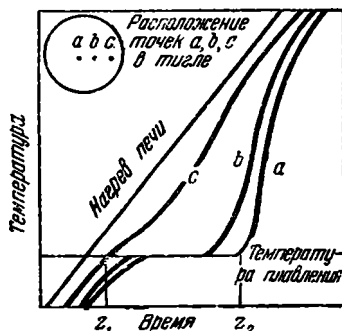
Поскольку горячие спай термопары помещаются в исследуемый материал обычно в незащищенном виде и со временем изнашиваются, а температурное постоянство отдельных приборов в цепи легко нарушается, возможны ошибки измерения температур. Разумеется, они будут тем большими, чем большим окажется отступление в эксплуатации от градуировочных условий термопары. Так как по термограмме очень трудно судить об искажении температурных показаний, необходимо тщательно следить за постоянством температуры в наиболее уязвимых местах цепи термопары (холодные спай), а также за степенью изношенности термоэлектродов у горячих спаев, и возможно чаще проверять показания по постоянным точкам. Если горячие спай угрожающе изношены, целесообразно изготовить новые, отрезав предварительно затронутые изменением концы термоэлектродов. После такой операции термопара должна быть вновь проградуирована.

Однако и в условиях правильной работы термопары искажения на термограмме все же возможны. Они проявятся при расположении горячих спаев не в идентичных точках образца и эталона. Это обусловит температурный градиент между ними, и тем больший, чем больше разница соответствующих расстояний от поверхности тигля до спаев. В данном случае применяемый теплопроводный чехол на тигле не окажет выравнивающего влияния, и если, скажем, спай в эталоне находится ближе к поверхности тигля, в начальные моменты нагрева особенно, вследствие тепловой инерции печи, отклонение дифференциальной термопары будет сильнее, чем когда установится определенный ритм теплообмена. В результате в данном случае на термограмме получится эндотермический изгиб, отнюдь не обусловленный соответствующим тепловым эффектом в материале.

Характер записи действительно протекающих в материале процессов при неправильном расположении температурного спая хорошо иллюстрируется схемой, приведенной на фиг. 27, по Г. П. Кульбушу (1932).

На схеме ясно видно, что, с перемещением спая к периферии тигля, происходит уменьшение величины регистрируемого эффекта на термограмме: продолжительный горизонтальный участок (кривая *a*) сменяется незначительным изгибом (кривая *c*).

Наконец, если спай расположены в идентичных точках образца и эталона, но погружены неглубоко, при реакциях дегидратации и диссоциации, а также плавления, вследствие уменьшения массы или объема, температурный спай может оказаться вне навески,



Фиг. 27. Кривые нагревания различных точек тигля с плавящейся солью, по Кульбушу.

что делает термограмму неправильной. Лучше поэтому располагать спаи всегда одинаково, по срединной вертикальной линии образца и эталона примерно на треть высоты от дна.

Постоянство соблюдения всех экспериментальных условий записи кривых нагревания особенно необходимо при изучении однотипных материалов, когда записываются целые серии термограмм. Этим достигается хорошая воспроизводимость их, что важно в интересах сравнительности материала, а кроме того, создаются условия не только для чисто качественной оценки материалов, но и для количественных сопоставлений.

Количественное определение минералов по термограммам

При регистрации кривых нагревания часты случаи, когда применяемый для исследования материал представляет собой не однофазную систему, а состоит из двух или более минералов, причем некоторые из них, или даже все, обнаруживают тепловые превращения. Характерными примерами такого рода ассоциаций являются многие полезные ископаемые, как, например, разнообразные глины, бокситы, цементное сырье, железные и марганцевые руды. Во всех этих и подобных им случаях перед термическим анализом стоит задача определить качественный минералогический состав материала, что и делается по температурам и характеру тепловых эффектов, свойственных каждому данному минералу. Возможность такого рода определений обеспечивается тем, что большинство тепловых эффектов, возникающих в твердом состоянии, как, например, дегидратация и диссоциация, полиморфные превращения и окисление, протекают независимо от того, в чистом виде или в смеси с другими находится данный минерал, происходят при одинаковой температуре. Взаимного влияния фаз в смысле понижения температуры реакции, как то бывает при плавлении, здесь нет.¹ Конечно, по термограмме определяются лишь термически активные минералы, а о присутствии в смеси инертных примесей можно догадываться лишь косвенно по величине отклонения кривых нагревания во время реакций, которое, при прочих равных условиях, будет тем большим, чем больше данного минерала в изучаемой смеси.

Таким образом, термограмма, помимо чисто качественного значения, дает возможность судить и о количественных соотношениях входящих в смесь минералов.

Эта возможность обуславливается тем обстоятельством, что количество выделяющейся или поглощаемой при реакции тепловой энергии прямо пропорционально массе нагреваемого вещества. Следовательно, установив некоторую меру теплового эффекта, отображаемого термограммой, можно найти массу присутствующего в смеси минерала, если в той же мере определена теплота данной реакции для чистого минерала.

Наиболее удобной мерой теплового эффекта следует признать площадь отклонения дифференциальной кривой, которой и можно воспользоваться для указанной цели. Чтобы эта мера была более определенной и наиболее соответствовала энергии реакции, принято учитывать только ту площадь отклонения, которая заключена между дифференциальной кривой и прямой, соединяющей начальную и конечную точки ее перегиба (фиг. 26).

Определение количества минерала производится следующим образом.

¹ В последние годы Л. Г. Бергом (1943) установлено, что присутствие примесей хлоридов щелочных металлов даже в количестве, меньшем 1%, резко искажает термограмму доломита, снижая температуру распада доломита и диссоциации образовавшегося $MgCO_3$ и меняя соотношение на термограмме площадей пиков диссоциации для $CaCO_3$ и $MgCO_3$. Не исключена возможность обнаружения и других аналогичных примеров.

Сначала устанавливается величина площади отклонения дифференциальной кривой, соответствующая чистому минералу. Если таковой имеется в чистом виде, задача решается очень просто, — записыванием его термограммы и вычислением площади теплового эффекта, как указано. Если нет, дело несколько усложняется. Определение приходится производить косвенным путем, приняв один из образцов имеющейся серии за стандартный. По химическому анализу его вычисляется процентное содержание интересующего минерала, а по термограмме площадь реакции, отвечающая этому содержанию. В дальнейшем количественное определение того же минерала в других образцах осуществляется делением площади соответствующих им тепловых эффектов на таковую для эталонного минерала с последующим умножением на 100, если предварительно рассчитана площадь, отвечающая его 100% содержанию.

Такая методика с вполне надежными результатами была применена автором (Цветков, 1942) для определения количественных соотношений между гидраргиллитом и каолинитом в бокситах. Расхождение между цифрами, полученными на основе термограммы и пересчета химических анализов, в худшем случае, достигало 5%.

Массовое применение такого рода количественных расчетов к разнообразным карбонатным породам также себя вполне оправдывает, позволяя получать вполне сравнимые с химическими определениями данные при гораздо меньших затратах времени и средств.

Следует, однако, оговориться, что надежные количественные результаты могут быть получены по такой методике лишь при условии полного тождества экспериментальной обстановки записи термограмм для всей серии изучаемых в этом отношении пород, в том числе, конечно, и для эталонного образца. Осуществить на практике это трудно, почему не устранены сомнения в правильности подсчетов, если исключен химический контроль.

С этой точки зрения очень большой интерес представляют методические исследования Л. Г. Берга и А. В. Николаева (1939) и Л. Г. Берга и Ф. Ю. Лаптева (1941), давшие способ определения количественных соотношений в карбонатных смесях из кальцита, магнезита и доломита, не зависящий по результатам от экспериментальных условий записи термограммы. Последнее достигается тем, что эталонная термограмма исключается, а расчет производится только по термограмме исследуемой смеси. Поскольку для последней реакции составляющих ее минералов происходят в строго одинаковых условиях скорости нагревания, положения спаев термопары, соотношения образца с эталоном и т. д., очевидно, что соотношение площадей отклонения дифференциальной кривой будет обусловлено только теплотами реакций данных минералов и их количеством.

Основанием для расчета служит величина соотношения между теплотами реакций для кальцита, доломита и магнезита (формулы 1 и 2).

$$\frac{Q_{\kappa}}{Q_{\text{д}} + Q_{\text{м}}} = \frac{-42.5}{-1.8 + (-23.2)} = 1.70 \quad (1)$$

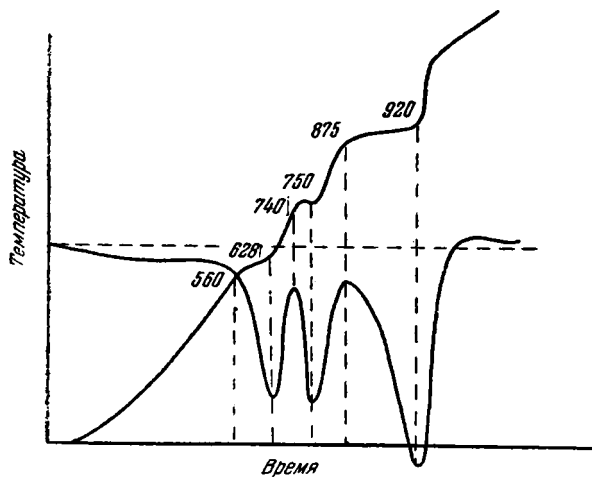
$$\frac{Q_{\text{д}} + Q_{\text{м}}}{Q_{\text{м}}} = \frac{-1.8 + (-23.2)}{-23.2} = 1.078, \quad (2)$$

где Q_{κ} — теплота диссоциации кальцита; $Q_{\text{д}}$ — теплота разложения доломита; $Q_{\text{м}}$ — теплота диссоциации магнезита.

Количество тепловой энергии при отдельных реакциях отображено на термограмме площадями соответствующих отклонений дифферен-

циальной кривой. Следовательно, беря отношение этих площадей, можно с помощью приведенных уравнений вычислить содержание каждого присутствующего в смеси карбоната (фиг. 28).

Если площади реакций для кальцита, доломита и магнезита обозначать соответственно через x , y , z , то очевидно, что при избытке CaCO_3 против формулы доломита, иными словами, при наличии в смеси свободного



Фиг. 28. Термограмма смеси доломита и магнезита.

кальцита, отношение площадей соответствующих эффектов будет больше, чем следует по формуле (1), т. е. $x : y > 1.70$. Тогда, приравнявая содержание доломита к одной грамм-молекуле, получим кальцит (свободный)

$$\text{CaCO}_3 = \frac{x : y}{1.70} - 1.$$

Содержание свободного магнезита определится по формуле 2:
магнезит (свободный)

$$\text{MgCO}_3 = \frac{1.078}{y : z}.$$

Поскольку таким образом содержание карбонатов определено в молях, процентное выражение их относительно всей суммы карбонатов смеси легко найти, помножив соответствующее каждому молярное содержание на молекулярный вес и приведя сумму произведений к 100%.

Этот весьма изящный способ количественного определения карбонатов приложим, однако, в том виде, как он описан, лишь к весьма чистым разновидностям этих пород, поскольку процентное содержание определяется от суммы карбонатов.

В тех случаях, когда имеются загрязняющие вещества, безразлично инертные термически или нет, этот способ сам по себе неприменим. Он может дать результат только при дополнительном химическом определении общего содержания в породе углекислоты. Поскольку последнее сделано, распределим содержание CO_2 соответственно определенному из термограммы молярному количеству карбонатов и определим необходимое для ее насыщения количество соответствующих оснований, а далее и весовое процентное содержание отдельных минералов.

Следует отметить, что при уменьшении содержания какого-либо карбоната в смеси, относительная погрешность определения площади его реакции постепенно возрастает, что ведет к соответственному увеличению ошибки в конечном результате определения. Поэтому пользоваться этим методом при очень малом суммарном содержании карбонатов в породе, когда их реакции проявлены слабыми изгибами дифференциальной кривой, в интересах точности — рискованно.

Более сложный по техническому осуществлению, но более точный термографический метод количественных определений предложен В. П. Ивановой и К. М. Феодотьевым (1945).

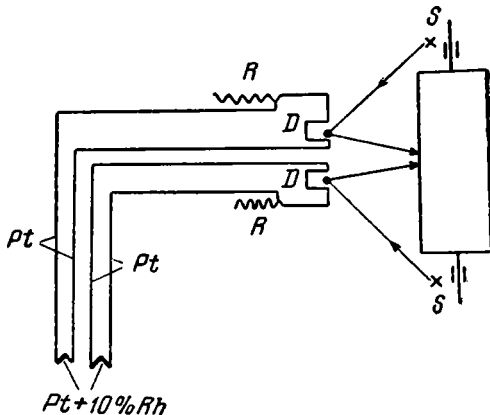
Он основан на сравнении величины отклонения двух дифференциальных кривых, записанных одновременно и в одинаковых условиях нагре-

вания для исследуемого вещества и механической смеси минерала, на который ведется определение, с инертным веществом, причем для одной кривой эта смесь содержит минерал в заведомо большем количестве, чем в исследуемой породе, для другой в заведомо меньшем.

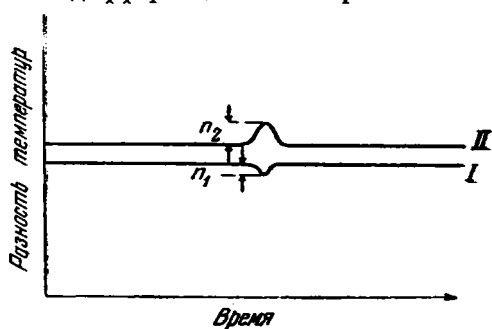
Искусственные смеси и испытываемая порода берутся в равных массах и нагреваются в отдельных углублениях никелевого блока, служащего тиглем.

Для записи применяются две дифференциальные термопары, соединенные по схеме, изображенной на фиг. 29. Обе термопары через переменные сопротивления R приключены к двум зеркальным гальванометрам D . Они отрегулированы так, что отклонения светового луча (идущего от источника света S) от зеркал одинаковы при одинаковой разности температур обоих спаев термопар. Запись показаний обоих гальванометров регистрируется одновременно самописцем. Один спай каждой термопары помещается в испытуемое вещество, другие — в искусственные смеси.

Так как во всех трех навесках имеется один и тот же минерал, то тепловые превращения в них произойдут при одной температуре, а значит и одновременно, поскольку материал



Фиг. 29. Схема дифференциальной записи для количественного определения минералов, по Ивановой и Феодотьеву.



Фиг. 30. Типовая термограмма количественного определения минералов, по Ивановой и Феодотьеву.

нагревается в едином блоке. При этом дифференциальные кривые отклоняются в противоположные стороны потому, что по условию масса минерала в породе имеет промежуточное значение между таковыми для смесей, т.е. $a_1 > a_x > a_2$, следовательно, такое же отношение будет и между теплотами эффектов, т.е. $qa_1 > qa_x > qa_2$.

Пример результирующей термограммы дан на фиг. 30. Поскольку в данном случае определяющим моментом является разность температур, для одной кривой между $a_1 - x$, для другой $x - a_2$, выражающаяся линейным отклонением

от нулевой линии, постольку, беря эти величины и учитывая процентное содержание минерала в смесях, количество его в исследуемой породе найдем по следующей формуле:

$$x = \frac{(a_1 - a_2) n_1}{n_1 + n_2} \text{ вес. } \%,$$

где a_1, a_2 — процентное содержание минерала в смесях; n_1 — линейная величина отклонения на кривой $a_1 - x$; n_2 — линейная величина отклонения на кривой $x - a_2$.

Авторами этот метод проверен на гидроаргиллитовых и диаспоровых бокситах, причем оказалось, что точность получаемых результатов, по сравнению с расчетными данными из химических анализов, очень высока, порядка 1—2%.

Эта относительно большая точность обуславливается тем, что здесь трудно определяемое отношение площадей сведено к более точным линейным измерениям. Поэтому есть основание предполагать, что и в применении к другим минералам такой способ количественного определения их также давал бы более точные результаты, нежели в случае применения вышеописанных методик. До сих пор, однако, этот метод не получил широкого практического применения, возможно, вследствие сравнительно большой технической сложности его: требуется применение двух дифференциальных термопар и наличие запаса чистых эталонных минералов в больших количествах, поскольку расходуемая в каждом опыте суммарная масса этих эталонных минералов больше, чем исследуемая навеска. Кроме того, чтобы опыт дал ожидаемый результат, необходимо знать приблизительно содержание определяемого минерала в породе.

Дальнейшим развитием методики количественных определений минералов по термограмме с использованием линейных, а не площадных соотношений, явилось бы введение, наряду с дифференциальной кривой, синхронной ей записи изменения в весе образца.

Соответствующим образом проградуированная кривая амплитудой своего отклонения давала бы абсолютную цифру убыли или прибавки в весе при соответствующих реакциях (дегидратация, диссоциация, окисление) и таким образом позволяла бы определить и весовое содержание минерала, обнаруживающего эту реакцию.

Практическое осуществление такой записи вполне возможно, и соответствующие шаги в смысле методической разработки этого принципа делаются в отдельных лабораториях. Надо полагать, что в ближайшее время в литературе появятся конкретные сообщения по этому новому методу.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Агеев Н. В. и Шойхет Д. Н. Термический анализ металлов и сплавов. Л., Кубуч, 1936, 1—180.
- Байков А. А. О полиморфизме никеля. Журн. Русск. металлург. общ., 1910, № 5, 1—5.
- Байков А. А. и Тумарев А. С. Разложение природных углекислых солей при нагревании. Изв. Акад. Наук СССР, Отд. техн. наук, 1937, 565—592.
- Белякин Д. С., Купринова Л. М., Смирнов В. А. К вопросу о влиянии на светопреломление мусковита истирания этого минерала. Тр. Петр. инст. Акад. Наук СССР, 1936, вып. 7—8, 17—24.
- Берг Л. Г. и Николаев А. В. Кривые нагревания смесей и некоторых аналитических осадков. Тр. Всесоюз. конф. по аналит. хим., 1939, т. 1. М. — Л., Изд. Акад. Наук СССР, 1939.
- Берг Л. Г. и Лаптев Ф. Ю. К вопросу о применении метода кривых нагревания для количественной характеристики состава горных пород. Тр. Моск. геол.-разв. инст., 1941, 20, 141—150.
- Берг Л. Г. и Цуринов Г. Г. Пирометр Курнакова. М. — Л., Изд. Акад. Наук СССР, 1942.
- Берг Л. Г. О влиянии примеси солей на диссоциацию доломита. Докл. Акад. Наук СССР, 1943, 38, № 1.
- Берг Л. Г., Николаев А. В. и Родэ Е. Я. Термография. М. — Л., Изд. Акад. Наук СССР, 1944, 1—173.
- Веселовский В. С. и Шманенков И. В. Нагревательные приборы в лабораторной практике. Тр. Всесоюз. инст. мин. сырья, 1936, вып. 95.
- Земляченский П. А. Вода каолинов и каолинита. Тр. Мин. инст. Акад. Наук СССР, 1931, 1.
- Знамеровский М. И. Электрические печи сопротивления и нагревательные приборы лабораторного типа. Металлург, 1931, № 4, 445—466.

- Иванова В. П. и Феодотьев К. М. О диагностике и количественном определении водных минералов методом термического анализа. Сов. геол., 1945, сб. 8, 81—91.
- Кульбуш Г. П. Опыт постройки электрических печей сопротивления с металлическими нагревателями. 2-е Всесоюз. совещ. по цвет. металлам, 1927, доклады, т. 2. М.—Л., Промиздат, 1927.
- Кульбуш Г. П. Электрические пирометры. М., ОНТИ, 1932.
- Куманин К. Г. и Калнен Н. С. О влиянии некоторых экспериментальных факторов на геометрические элементы кривой нагревания. Журн. физ. хим., 1936, 7, вып. 3, 405—417.
- Курнаков Н. С. Нахождение состава определенных соединений в сплавах по методу плавкости. Горн. журн., 1901, 1, 204—225; Зап. Русск. техн. общ., 1901, 35, 7.
- Курнаков Н. С. Новая форма регистрирующего пирометра. Изв. СПб. политехн. инст., 1904, 1, 183. Собр. избр. работ Н. С. Курнакова, т. 1. Л., ОНТИ, 1938.
- Курнаков Н. С. (1) Сингулярные точки химических диаграмм. Изв. Инст. физ.-хим. анализа, 1924, 2, вып. 2.
- Курнаков Н. С. (2) Непрерывность химических превращений вещества. Успехи физ. наук, 1924, 4, 339.
- Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. Л., Научн. хим.-техн. изд., 1925.
- Курнаков Н. С. Соединение и пространство. Тр. 4-го Менд. съезда по хим., 1926, 92.
- Курнаков Н. С., Берг Л. Г., Николаев А. В. и Роде Е. Я. О методике кривых нагревания. Тр. 3-го совещ. по экспер. мин. и петр., М.—Л., Изд. Акад. Наук СССР, 1940, 95—101.
- Курнаков Н. С. и Уразов Г. Г. Химический и термический анализ тихвинских бокситов. Журн. прикл. хим., 1924, 1, 13. Собр. избр. работ Н. С. Курнакова, т. 1, Л., ОНТИ, 1938.
- Михайлов М. М. Электрические печи сопротивления с металлическим нагревателем. Электричество, 1930, № 19.
- Сибилев А. В. Электрические печи. М.—Л.—Свердловск, ОНТИ, 1934.
- Феодотьев К. М. Современные методы термического анализа. Методика регистрации кривых нагревания. Тр. 3-го совещ. по экспер. мин. и петр., М.—Л., Изд. Акад. Наук СССР, 1940, 83—94.
- Цветков А. И. О количественном определении минералов в высокоглиноземистых породах Кызыл-сая термическим методом. Зап. Мин. общ., 1942, ч. 71, вып. 3—4, 146—149.
- Шмакова Г. В. Влияние степени дисперсности на характер кривых нагревания мусковита. Зап. Мин. общ., 1942, ч. 71, вып. 1—2, 33—42.
- Le Chatelier H. Sur la dissociation du Carbonate de chaux. C. R. Acad. Sci. Paris, 1886, 102, 1243—1245.
- Le Chatelier H. De l'action de la chaleur sur les argiles. C. R. Acad. Sci. Paris, 1887, 104, 1443—1446; Bull. Soc. min. Fr., 1887, 10, 204—211.
- Le Chatelier H. Nouveau dispositif expérimental de la méthode de M. Saladin. Rév. de Métallurg., 1904, 1, 134—140.
- Le Chatelier H. et Broniewski W. Sur un enregistreur photographique. Rév. de Métallurg., 1912, 9, 133—146.
- Roberts-Austen. On certain properties of metals considered in relation to the periodic law. Proc. Roy. Soc. London, 1891, 49, 347—356.
- Roberts-Austen. Reports to the Alloys Research Committee. Proc. Inst. Mech. Eng., 1891, 543—566; 1893, 102—138; 1895, 238—253; 1897, 31—69; 1899, 35—68.
- Tammann G. Ueber die Ermittlung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen ohne Hilfe Analyse. Zs. anorg. Chem., 1903, 37, 303—313.
- Tammann G. Ueber die Anwendung der thermische Analyse in abnormen Fällen. Zs. anorg. Chem., 1905, 45, 24—30.

В. П. ИВАНОВА

ХЛОРИТЫ¹

1. Общие данные по минералогии хлоритов

Хлориты относятся к группе водных алюмосиликатов магния, алюминия и железа. Они являются соединениями переменного и разнообразного состава, благодаря возможности замещения в кристаллической решетке минерала одних элементов другими. Характерная для их решетки слоистая структура свойственна всем вообще слюдоподобным минералам, а также и некоторым глинистым минералам.

По современным представлениям Паулинга и Мак-Мерчи (Mc Murchu, 1934), слюдоподобные анионные слои в структуре хлоритов переслаиваются с бруситоподобными катионными слоями и дают в целом нейтральную группу со структурой, представленной на фиг. 1.

Паулинг дает в следующем общем виде формулу хлоритовых минералов:

$X_m Y_4 O_{10} (OH)_3$, где m — от 4 до 6. X — представляет собой катионы с шестерной координацией, а Y — катион Al^{3+} или Si^{4+} с четверной координацией.

Состав хлорита может быть выражен (приблизительно) также следующей формулой:

$(Mg, Fe)_{3-n} (Al, Fe^{3+})_n (OH)_4 Al_n Si_{2-n} O_5$, где n от 0.3 до 1. Иногда присутствуют Cr_2O_3 , MnO , NiO .

Большое разнообразие химического состава отдельных представителей семейства хлоритов объясняется не только широким изоморфизмом главных составляющих их элементов: $Mg^{2+} \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+}$, $Al^{3+} \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$, но и частичным одновременным замещением Si, Mg на Al_2 и Mg_3 на Al_2 .

Благодаря этим замещениям в группе хлоритов существует большое количество изоморфных разновидностей, обладающих различными физико-химическими свойствами и известных под различными названиями (число их свыше 30; см. табл. 1), что весьма усложняет диагностику хлоритов и затрудняет их классификацию.

Означенные трудности приводят к тому, что минералогическая номенклатура хлоритов засорена рядом ненужных специальных названий, часть которых представляет синонимы уже признанных минералов. Так, например, грохонт [название, введенное Орселем (Orsel, 1927)] по нашим

¹ Работа выполнена в Лаборатории высоких температур ВСЕГЕИ.

исследованиям оказался типичным прохлоритом. Названия некоторых разновидностей рациональнее было бы производить от видового имени минерала с добавками, указывающими на особенности их химизма (Д. П. Григорьев, 1947).

2. Классификации хлоритовых минералов

Чермак (Tschermak, 1891) разбивает все хлориты на две группы: ортохлоритовую и лептохлоритовую. Переменные составы минералов ортохлоритовой группы он рассматривает как изоморфные смеси серпентина и амезита. Одновременно он считает, что химизм лептохлоритовой группы (отличающейся преобладанием FeO и Fe_2O_3 над MgO и Al_2O_3) не может быть объяснен изоморфизмом серпентиновой и амезитовой молекул.

Винчелл (Winchell, 1936), в отличие от Чермака, не проводит резкого деления хлоритов на две особые группы и включает лептохлориты в ортохлоритовую серию. По его мнению, во многих случаях химические анализы приводят к ортохлоритовому составу, если считать, что часть или даже вся Fe_2O_3 в готовых кристаллах хлорита является продуктом окисления FeO .

Для того чтобы объяснить составы всех вообще хлоритов, включая и хромовые и окисно-железистые разновидности, Винчелл вводит дополнительные члены: кеммерерит $\text{Mg}_2\text{Cr}[\text{Cr}, \text{SiO}_5](\text{OH})_4$, магнезиокронстедтит $\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}, \text{SiO}_5](\text{OH})_4$, кронстедтит $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}, \text{SiO}_5](\text{OH})_4$.

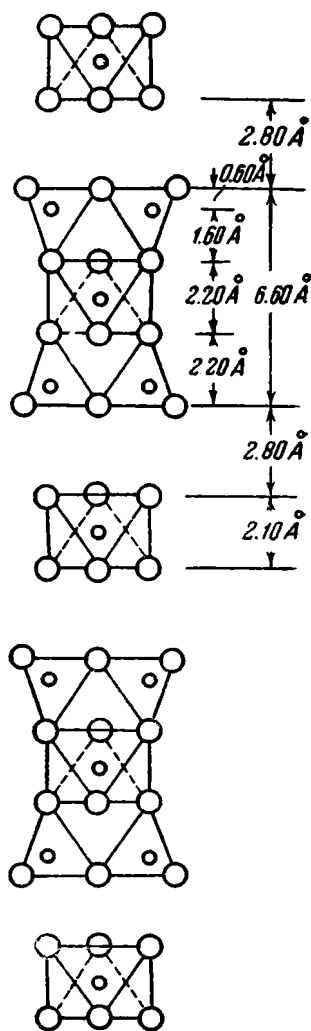
Свою классификацию он строит следующим образом.

В чермаковской молекуле антигорита он последовательно весь магний замещает железом до конечного члена ферроантигорита, так что возникает ряд антигорит — ферроантигорит.

Путем аналогичного замещения в амезитовой молекуле получается конечный член — дафнит и образуется второй ряд амезит-дафнита. Поместив четыре главные молекулы в углы квадрата, автор дает диаграмму, где указаны поля составов 15 разновидностей хлоритовой системы, а также выражена зависимость между колебаниями химического состава и изменением оптических свойств разновидностей (цветопреломления, дупреломления и знака минерала) (фиг. 2).

Взаимоотношения удельных весов и составов хлоритов представлены Винчеллом на другой его диаграмме (см. фиг. 3).

Орсель (Orsel, 1927) в своей химической классификации хлоритов,



Фиг. 1. Хлориты, [по Паулингу].

Сечение слоев, перпендикулярное спайности хлоритовых минералов, показывает чередование слюдных слоев состава $[\text{Mg}, \text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ с брусчатоподобными слоями $[\text{Mg}, \text{Al}(\text{OH})_2]^+$.

Семейство хлоритов

Типы хлоритов	Магнезиальные	Магнезиально-железистые	Железистые	Хромовые	Марганцовые	Никелевые
Название разновидностей	Пеннин	Делессит	Тюрингит	Кеммерерит	(Пеннантит) ¹⁴	(Шухардтит) ¹⁶
	Клинохлор	(Румпфит) ⁶	Шамозит	(Родохром) ¹²	(Манганохлорит) ¹⁵	
	Прохлорит	Рипидолит	Афросидерит	Кочубейт		
	Корундофилит	Диабантин	(Брувсвингит) ⁷	(Хромамезит) ¹³		
	(Шеридонит) ¹		Дафнит			
	(Лейхтенбергит) ²		(Бавалит) ⁸			
	(Грохот) ³		Кронстедтит			
	(Табергит) ⁴		(Алюминиевый шамозит) ⁹			
	(Джепкинсит) ⁵		(Магнезиальный шамозит) ¹⁰			
	Амезит		(Метаклорит) ¹¹			
			Стриговит			

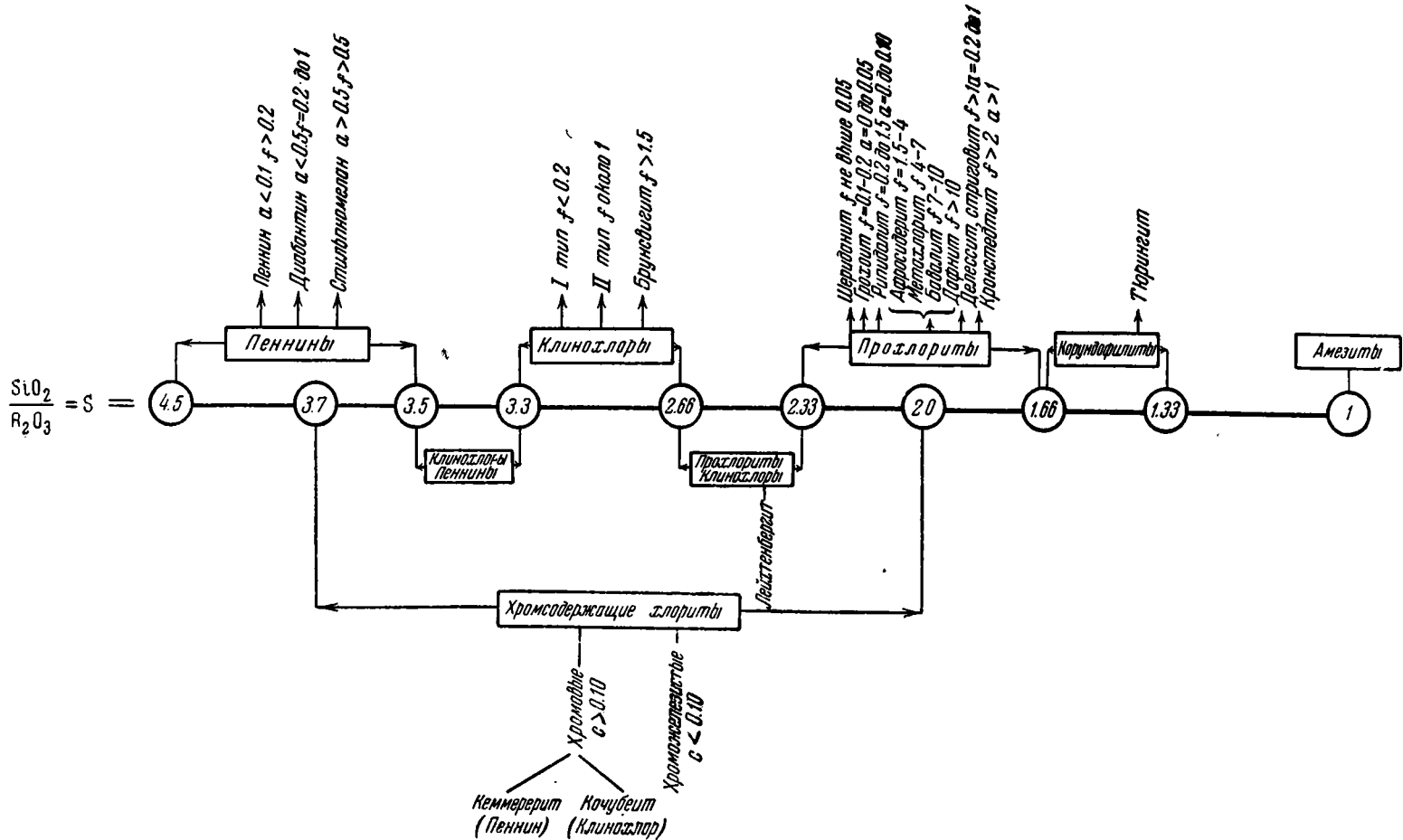
Примечание. А. Названия разновидностей хлоритов, взятые в скобки, являются по нашему представлению излишними и могут быть исключены из номенклатуры хлоритов. ¹ Близок к корундофилиту. ² Клинохлор с незначительным содержанием Fe. ³ Синоним прохлорита. ⁴ Пеннин с остатками замещенного им биотита. ⁵ Железистый антигорит. ⁶ Богатый железом клинохлор. ⁷ Афросидерит, более богатый глиноземом. ⁸ Хлорит, богатый закисным железом. Кристаллическая структура, как у тюрингита. ⁹ Шамозит с содержанием Al_2O_3 около 37%. ¹⁰ Шамозит с содержанием MgO до 11%. ¹¹ Промежуточный хлорит между дафнитом и афросидеритом. ¹² Тонкочешуйчатый кеммерерит. ¹³ Встречается в природе очень редко — единичные случаи. ¹⁴ Марганцовистый тюрингит ($MnO \sim 39\%$). ¹⁵ Содержание MnO от 1 до 2.3%. Лучше указывать химические особенности подобного рода соответствующим прилагательным. ¹⁶ Никелевый клинохлор.

Б. Некоторые названия Чермака, как вполне устаревшие, вообще не приводятся в таблице, например: эпихлорит, виридит, клементит, эвралит, логанит, хлоропит и др.

основанной на пересчете 290 анализов, использует, вместо молекул, следующие более упрощенные коэффициенты:

$$S = \frac{SiO_2}{R_2O_3}; \quad f = \frac{FeO^*}{MgO}; \quad a = \frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3}; \quad c = \frac{Cr_2O_3}{Al_2O_3}.$$

* При расчетах химических анализов MnO прибавляют к MgO .



Фиг. 4. Схематическое изображение химической классификации хлоритовой группы минералов, по Орселю. Разновидности хлоритов расположены в зависимости от значения коэффициентов: $S = \frac{SiO_2}{R_2O_3}$; $f = \frac{FeO}{MgO}$; $a = \frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3}$; $c = \frac{Cr_2O_3}{Al_2O_3}$. Пределы колебаний значения S для каждой группы хлоритов указаны стрелками.

зотермических эффектов после дегидратации. Нами в 1940 г. (Иванова, 1940) были получены термограммы для того же лейхтенбергита (Урал), изучением которого занимались Орсель и Кайер. В отличие от их данных зафиксирована при 810°C интенсивная экзотермическая реакция. Грим и Ролэнд (Grim a. Rowland, 1942) приводят кривую нагревания хлорита. На полученной ими термограмме термические эффекты скучены благодаря большой скорости нагрева, в связи с чем кривая лишена четкости.

В сводной работе по термическому анализу Л. Г. Берг, А. В. Николаев и Е. Я. Роде (1944) приводят лишь немногие данные по кривым нагревания хлоритов из уральских месторождений. Согласно И. И. Гинзбургу (1947), кривая нагревания конечного продукта разложения хлорита соответствует галлуазитовой.

В связи с трудностями определения хлоритов по существующим классификациям при усложненной номенклатуре, нами был применен метод упрощенного диагностирования хлоритов с помощью термического анализа.

Явление изоморфизма, свойственное группе хлоритов, находит свое отражение и в термической характеристике их. Термограммы всех исследованных образцов показывают, что количество термических эффектов, их интенсивность и температурные интервалы, в которых они протекают, находятся в зависимости от колебаний химического состава.

На термограммах хлоритов наблюдается ряд типичных эффектов, которые позволяют, с одной стороны, четко отличать группу хлоритов от других групп водных алюмомагнезиальных силикатов, а с другой — объединить в группы отдельные члены изоморфного ряда. На основании термических характеристик в совокупности с другими физико-химическими данными предпринята нами в настоящее время попытка объединения большого количества отдельных хлоритовых минералов в три крупные группы, удобные для использования их в практических целях.

4. Экспериментальные исследования

Для получения эталонных термических характеристик автором экспериментально изучались исключительно чистые, мономинеральные образцы отдельных разновидностей хлоритов.

Использованы были при этом образцы из минералогических музеев вузов и специальная коллекция хлоритов В. И. Искуля, тщательно химически изучавшихся им (1917). Последняя передана нами из Минералогического музея Ленинградского государственного университета С. М. Курбатовым и Е. Ф. Чирвой. Часть исследовавшихся нами образцов хлоритов происходит из коллекций ВСЕГЕИ.

Все эти хлориты были просмотрены в шлифах под микроскопом и исследованы иммерсионным методом. Для 60 мономинеральных образцов были получены дифференциальные кривые нагревания и частично кривые дегидратации. Применявшаяся нами при этом методика была описана в 1940 г. (Иванова, 1940). Исследованием охвачены все основные представители хлоритов от пеннина, содержащего около 36% MgO и следы FeO, с Nm = 1.570, до тюрингита — около 2% MgO, 37% FeO, с Nm = 1.670.

Результаты произведенных нами исследований показали следующее:

1. По характеру дегидратации и кривых нагревания все изученные нами хлориты можно разбить на три большие группы: магнезиальную (с подгруппами пеннино-клинохлоровой и прохлорито-корундофилитовой), магнезиально-железистую, или рипидолитовую, и железистую, или афросидерито-тюрингитовую.

2. Для каждой из групп, определяемой характером термического поведения, можно наметить предельные значения химического состава, оптических свойств и некоторые морфологические особенности.

I. МАГНЕЗИАЛЬНАЯ ГРУППА

а) Пеннинно-клинохлоровая подгруппа

Из исследованных 60 образцов 16 отнесены нами к магнезиальной группе. В табл. 2 приведены химические анализы, оптические константы и названия некоторых из них по существующим номенклатурам.

В магнезиальную группу нами объединены следующие разновидности хлоритов: кеммерерит, кочубейт, пеннин, табергит, лейхтенбергит, клино-

Таблица 2

Магнезиальная группа Пеннинно-клинохлоровая подгруппа

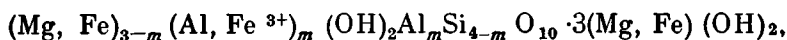
Коллекция	Минералог. музея Педагог. инст. им. Герцена		Минералог. музея ЛГУ	Политехн. инст.		Минералог. музея ЛГУ	
	Кеммерерит	Пеннин	Табергит	Клинохлор	Клинохлор (лейхтенбергит)	Прохлорит-клинохлор (лейхтенбергит)	Прохлорит-клинохлор
Название разновидности, по Орселю	Кеммерерит	Пеннин	Табергит	Клинохлор	Клинохлор (лейхтенбергит)	Прохлорит-клинохлор (лейхтенбергит)	Прохлорит-клинохлор
Аналитик	Б. М. Френкель		В. И. Искюль	Е. А. Сверхинская	М. Т. Селютина	В. И. Искюль	
КомпONENTЫ	Б. М. Френкель		В. И. Искюль	Е. А. Сверхинская	М. Т. Селютина	В. И. Искюль	
SiO ₂	33.28	33.14	34.01	31.68	30.73	30.32	30.25
TiO ₂	Следы	Следы	Следы	Следы	Нет	0.15	0.04
Al ₂ O ₃	11.29	12.91	12.99	17.16	17.74	19.37	18.99
Fe ₂ O ₃	2.23	4.07	2.41	2.05	2.06	1.90	2.48
Cr ₂ O ₃	3.49	—	—	Нет	—	—	—
FeO	Следы	3.05	3.62	1.57	Нет	0.03	0.82
MnO	0.01	—	Следы	—	—	0.08	0.02
CaO	Нет	Нет	Следы	0.20	0.09	0.06	Нет
MgO	34.37	33.64	33.48	33.60	34.42	34.24	33.90
K ₂ O + Na ₂ O	0.28	—	0.18	—	—	—	—
H ₂ O	—	0.72	—	0.63	—	—	—
NiO	0.26	—	—	—	—	—	—
Пот. при прок. CO ₂	14.00	13.40	13.26	13.40	14.14	13.76	13.56
F	—	—	0.39	—	0.79	—	—
— O = F	—	—	0.16	—	—	—	—
Сумма	100.21	100.93	100.18	100.29	99.97	99.91	100.06
<i>S</i>	3.96	3.68	3.99	2.90	2.73	2.51	2.49
<i>f</i>	0.00	0.05	0.06	0.03	0.00	0.00	0.01
<i>a</i>	<i>c</i> = 0.15	0.19	0.11	0.08	0.07	0.06	0.08
Ng	1.592	1.579	1.576	1.586	1.590	1.588	1.579
Nm	—	—	1.572	—	1.580	1.580	—
Np	1.585	1.575	1.572	1.581	1.580	1.580	1.572
Ng — Np	0.007	0.004	0.004	0.005	0.010	0.008	0.007
2V	+ почти одноосный	— от 5 до 10°	— около 5°	+ от 0 до 5°	+ 0°	+ 0°	+ 15°

хлор и прохлорит-клинохлор. Все эти минералы имеют одинаковые термические характеристики см. фиг. (6—13).

Кривые дегидратации, полученные для кеммерерита, пеннина и прохлорит-клинохлора, аналогичны; они показывают, что при нагревании в интервале от 20 до 450°C происходит очень незначительное выделение H_2O — около 2%; от 450 до 500°C скачкообразно выделяется около 8% H_2O ; от 500 до 650°C опять освобождается только 0.4% H_2O . При 700°C происходит резкое выделение второй порции H_2O — около 3%, после чего обезвоживание практически заканчивается.

В минералах, обладающих слоистой структурой, конституционная вода входит в каждый слой в различных количествах. При обезвоживании гидроксильные ионы выделяются не одновременно, а в зависимости от характера связи в несколько стадий и в разных количествах в каждой.

При термическом анализе мы наблюдаем выделение воды в две стадии; очевидно, что одна порция конституционной воды связана с «бруситовым», а другая со «слюдяным» слоем. Из формулы хлорита



где $m = 2n$, а n изменяется от 0.3 до 1, или $Mg_3 (OH)_2 (Si, Al)_4 O_{10} \cdot 3Mg (OH)_2$, следует, что воды в бруситовой молекуле в три раза больше, чем в слюдоподобной. Результаты обезвоживания показывают, что в первую стадию (450—500°C) воды выделяется почти в три раза больше, (8%), чем во вторую (при 650—700° выделяется 3—3.5% H_2O). Очевидно таким образом, что вода, выделяющаяся в первую стадию, принадлежит бруситоподобному слою. Это подтверждается также и температурой ее выделения, которая характерна для обезвоживания серпентинов. Удаление второй порции воды должно происходить из слюдоподобного слоя.

На кривых нагревания всех хлоритов пеннинно-клинохлоровой подгруппы наблюдаются два эндотермических эффекта: первый, очень интенсивный — от 550 до 650°C и второй, раза в три меньший по интенсивности, — в интервале от 760 до 810°C. Сразу же вслед за вторым эндотермическим эффектом следует очень большой экзотермический пик, наблюдаемый в узком температурном интервале от 800 до 825° (см. фиг. 6—13).

б) Прохлорито-корундсфилитовая подгруппа

В классификации Орселя среди прохлоритов, между магниальным прохлоритом и магниально-железистым рипидолитом, помещается промежуточная группа — грохонита. В номенклатуре Винчелла она отсутствует. Исследованные нами образцы (см. табл. 3) имеют сходные термограммы и аналогичные кривые обезвоживания (см. фиг. 14—17).

На кривых обезвоживания минералов прохлорито-корундофилитовой подгруппы, в отличие от таковых пеннинно-клинохлоровой подгруппы, в интервале от 500 до 650°C наблюдается не пологий, а, наоборот, крутой участок кривой, на протяжении которого выделяется около 2% H_2O . На участке от 650 до 700°C выделяется 2% H_2O . Суммарная потеря от воды в интервале 500—700°C равна 3.5—3.8% (для клинохлоров и пеннинов она также равна 3.6—3.8%). От 450 до 600°C выделяется 6—7% H_2O , вместо 8%, характеризующих пеннинно-клинохлоровую подгруппу.

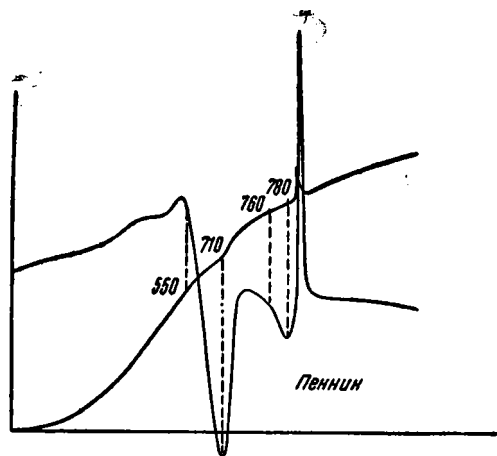
Данные по обезвоживанию, полученные нами взвешиванием обезвоживаемых образцов прохлорита и корундофилита, не вполне отвечают потере воды, так как образец прохлорита содержит 7% FeO , а образец

Магнезиальная группа. Прохлорито-корундофилитовая подгруппа

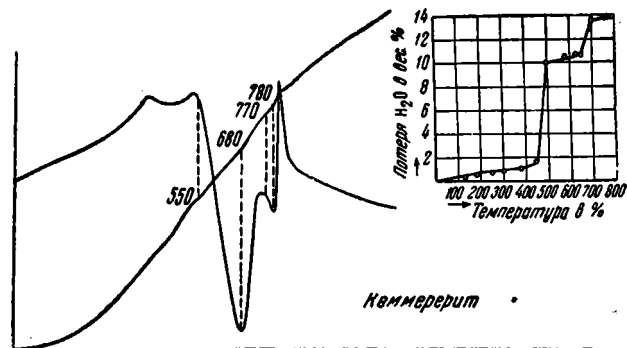
Коллекция	Минералог. музея ЛГУ		Минералог. музея ЛГУ		В. В. Груза
Название разновидности, по Орселю	Прохлорит-клинохлор	Грохонт	Корундофилит	Корундофилит	Рипидолит
Аналитик	В. И. Искюль		О. П. Бояршинова	В. И. Искюль	К. А. Бакланова
Компоненты					
SiO ₂	28.91	27.23	26.88	24.92	26.76
TiO ₂	0.35	0.15	0.19	0.13	0.14
Al ₂ O ₃	20.33	22.16	27.04	25.91	19.72
Fe ₂ O ₃	2.78	1.84	1.57	3.42	1.26
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	—
FeO	6.15	8.02	7.05	7.27	16.34
MgO	0.29	0.31	0.15	0.12	0.32
CaO	Следы	Следы	0.20	Нер	0.26
MgO	29.30	27.81	23.89	26.22	22.61
K ₂ O + Na ₂ O	—	—	—	—	—
H ₂ O	—	—	—	—	0.04
Пот. при прок.	11.77	12.72	13.21	12.08	12.34
Сумма	99.88	100.24	100.18	100.07	99.89
<i>S</i>	2.24	1.99	1.64	1.51	2.22
<i>f</i>	0.12	0.16	0.16	0.16	0.41
<i>a</i>	0.08	0.05	0.04	0.08	0.04
Ng	1.598	1.596	—	1.604	1.612
Nm	—	—	—	—	—
Np	1.590	1.590	—	1.598	1.605
Ng — Np	—	0.006	—	0.006	0.007
2V	+15°	+ от 0 до 5°	+ умеренный	+ ~ 45°	+

корундофилита 7.3% FeO, которые при нагревании окисляются. Увеличение веса, происходящее при окислении 7% FeO, равно 0.78%. Для установления температурного интервала, в котором происходит окисление железа, нами была определена закись железа в образцах, прогретых одновременно с взвешиваемыми для установления потери веса. В соответствии с полученными цифрами внесены поправки в данные по обезвоживанию.

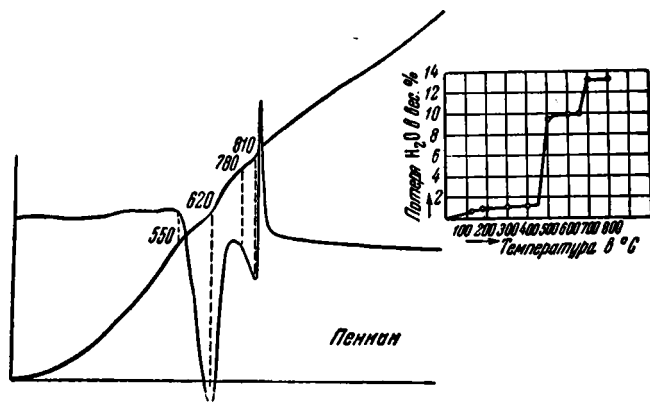
Минералы прохлорито-корундофилитовой подгруппы по своему химическому составу отличаются от хлоритовых минералов других групп максимальным содержанием Al₂O₃, достигающим 24—27%. На кривых нагревания обстоятельство это сказывается увеличением интенсивности второго эндотермического эффекта, достигающего величины первого, а в некоторых случаях и превосходящего его. Вторая эндотермическая реакция начинается при 730° (выделение 2% H₂O). При 780° происходит увеличение скорости дегидратации и отсюда до 800—820° происходит потеря около 4% H₂O. Характер второго эндотермического эффекта



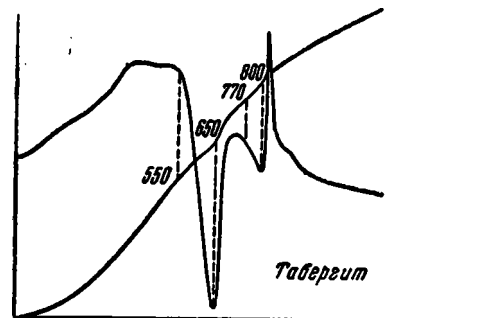
Ф и г. 6. Кривая нагрева пеннина.



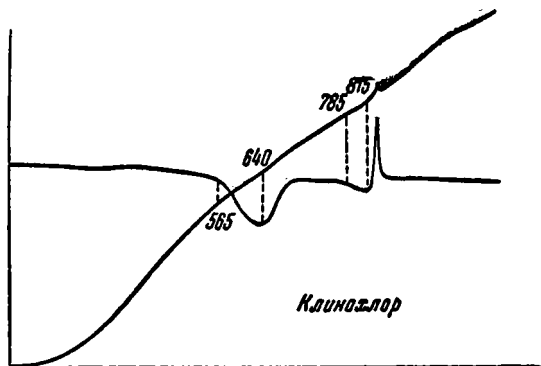
Ф и г. 7. Кривая нагрева и обезвоживания кеммерита.



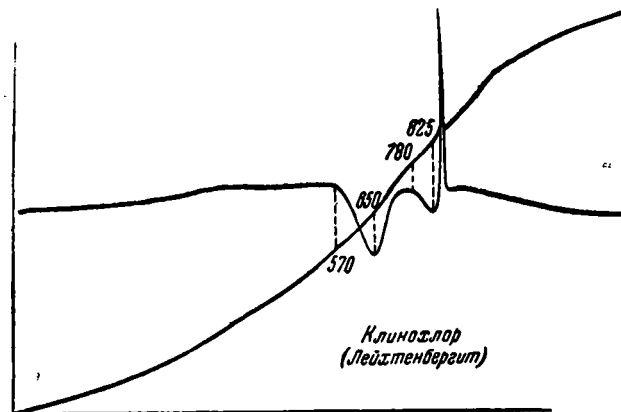
Ф и г. 8. Кривая нагрева и обезвоживания пеннина.



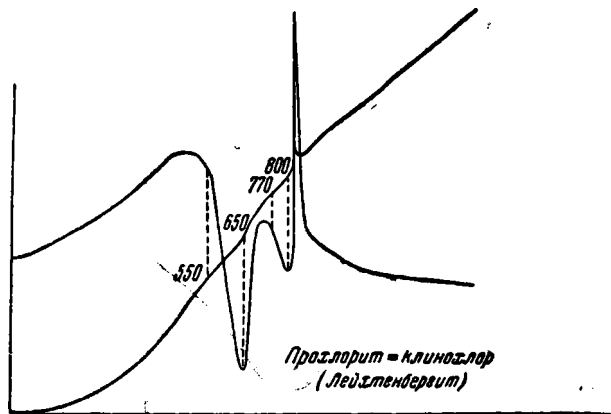
Ф и г. 9. Кривая нагрева табергита.



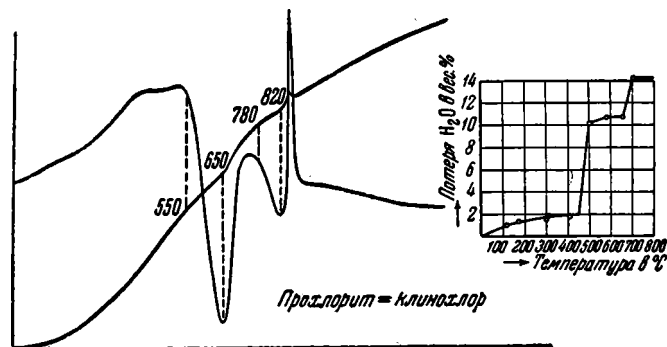
Фиг. 10. Кривая нагревания клинохлора.



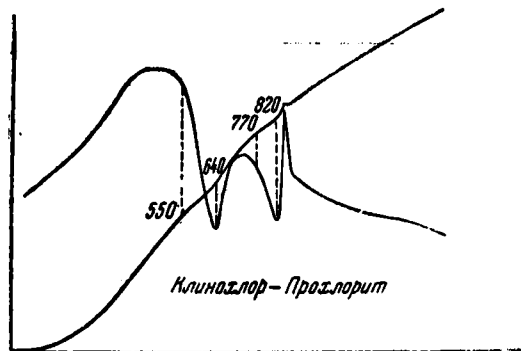
Фиг. 11. Кривая нагревания клинохлора (лейхтенбергит).



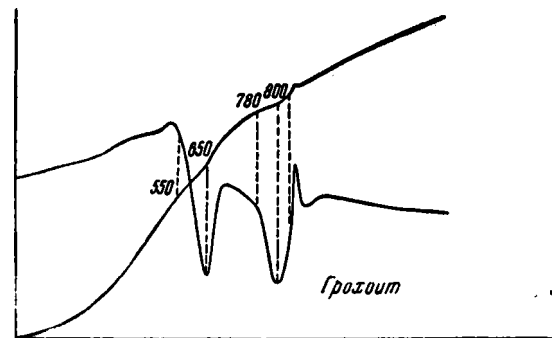
Фиг. 12. Кривая нагревания прохлорит-клинохлора (лейхтенбергит).



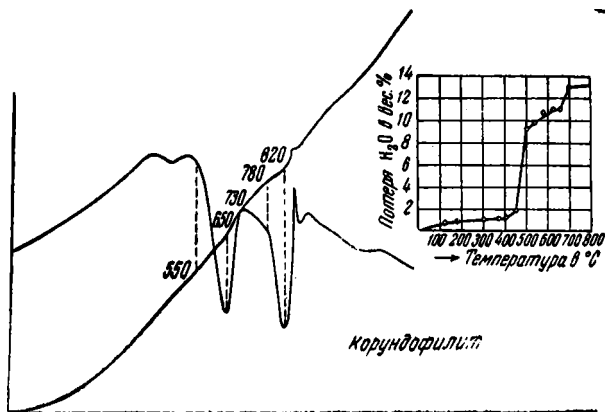
Фиг. 13. Кривая нагревания и обезвоживания прохлорит-клинохлора.



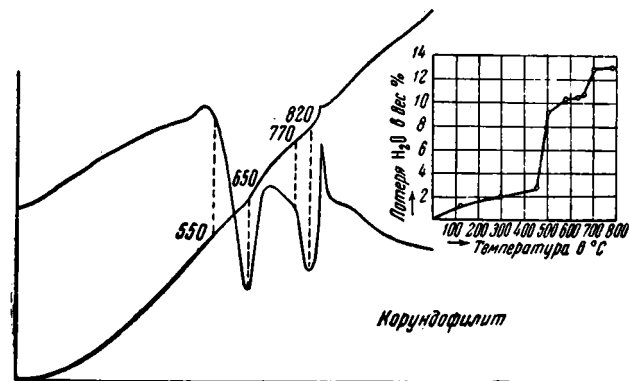
Фиг. 14. Кривая нагрева клинохлор-прохлорита.



Фиг. 15. Кривая нагрева грозита.



Фиг. 16. Кривые нагрева и обезвоживания корундофилита.



Фиг. 17. Кривые нагрева и обезвоживания корундофилита.

отличает термограммы прохлорито-корундофилитовой подгруппы от пенниноклинохлоровой. В остальном же термическая характеристика обеих групп одинакова.

II. МАГНЕЗИАЛЬНО-ЖЕЛЕЗИСТАЯ, ИЛИ РИПИДОЛИТОВАЯ, ГРУППА

Результаты обезвоживания минералов этой группы показывают, что от 400 до 500° происходит выделение 7% H₂O и в интервале около 650—670° лишь 0.5% H₂O. Следовательно, дегидратация хлоритов магнезиально-железистой группы отличается от таковой магнезиальных хлоритов, во-первых, незначительным понижением интервала температуры выделения первой порции воды и, во-вторых, уменьшением количества воды, освобождающейся во вторую стадию, интервал температур которой остается таким же (650—670°). Общее количество воды, входящее в состав минералов этой группы, несколько меньше, чем в минералах, входящих в состав предыдущей группы. В табл. 4 приведены некоторые анализы, характеризующие образцы данной группы (фиг. 18—21).

Таблица 4

Магнезиально-железистая, или рипидолитовая, группа

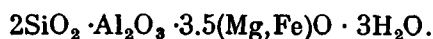
Коллекция	Н. К. Морозенко	В. С. Домарева	Е. А. Перепечиной	Н. К. Морозенко
Название разновидности, по Орселю	Рипидолит	Рипидолит	Рипидолит	Рипидолит
Аналитик	Б. М. Френкель		О. П. Бояршинова	Б. М. Френкель
Компоненты	Б. М. Френкель		О. П. Бояршинова	Б. М. Френкель
SiO ₂	25.60	26.20	24.96	25.28
TiO ₂	Следы	Следы	0.08	1.21
Al ₂ O ₃	22.48	22.61	20.60	22.74
Fe ₂ O ₃	3.46	3.42	4.86	7.82
FeO	21.06	20.08	24.29	22.13
MnO	0.75	0.60	0.54	0.34
CaO	Не обн.	Следы	Следы	Не обн.
MgO	15.72	15.40	13.12	10.30
K ₂ O + Na ₂ O	—	—	—	—
H ₂ O—110°	—	—	0.76	—
Пот. при прок.	11.25	11.79	11.12	10.46
Сумма	100.32.	100.10	100.33	100.28
<i>S</i>	1.77	1.80	1.79	1.62
<i>f</i>	0.71	0.74	1.00	1.18
<i>a</i>	0.1	0.1	0.14	0.23
Ng	1.626	1.624	1.630	1.638
Nm	—	—	1.628	—
Np	1.623	1.619	1.628	1.633
Ng—Np	0.003	0.005	0.002	0.005
2V	+ малый	+ умеренный	— 0°	— умеренный

На кривых нагревания (фиг. 18—21), в соответствии с данными обезвоживания, наблюдается интенсивный эндотермический эффект при 550—640° (первое выделение воды). Второй эндотермический эффект при 700—750° (второе выделение воды) выражен слабее. Теплота этой реакции настолько мала, что в некоторых случаях она даже не регистрируется. При 810°C наблюдается четкий экзотермический эффект, интенсивность которого значительно уменьшается для образца, в котором около 10% MgO (фиг. 21).

Образцы хлоритов магnezияльно-железистой группы характеризуются большим содержанием закиси железа (24%) и меньшим MgO (около 15—10%). Количество SiO₂ также уменьшается до 24—25%.

Минералы этой группы пользуются большим распространением. Характеризуются они своеобразием морфологии и специфическими оптическими свойствами, также обособляющими ее от других групп.

По нашим данным в группе магnezияльно-железистых хлоритов наибольшим распространением пользуется разновидность рипидолит; она достаточно четко выражена и часто встречается в природе. Название рипидолит было применено вначале для обозначения хлоритов, богатых закисным железом и образующих агрегаты червеобразного строения в жилах альпийских гнейсов. В дальнейшем некоторые авторы стали считать названия рипидолит и прохлорит однозначными (синонимами). Орсель (Orsel, 1927) хотя и относит рипидолит к группе прохлоритов, но подчеркивает самостоятельность этой разновидности и даже ряд делеситов относит к рипидолиту, для которого и предлагает следующую эмпирическую формулу:



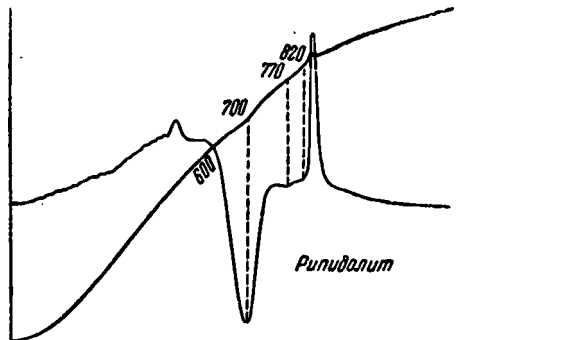
Отношение $f = \frac{\text{FeO}}{\text{MgO}}$ всегда заключается между 0.5—1.5, а значение $a = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ очень невелико, не превышает 0.15.

По классификации Винчелла 1926 г.¹, для рипидолита $N_m = 1.610—1.630$. В 1936 г. (Winchell, 1936) им был описан новый минерал — румпфит. Светопреломление румпфита $N_m = 1.610—1.630$, а для рипидолита оно повышено $N_m = 1.630—1.650$. (Двупреломление обоих минералов 0.004.)

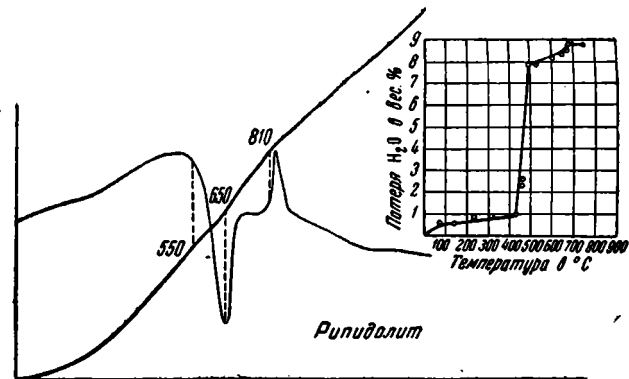
Автор, со своей стороны, рипидолитам приписывает состав, лежащий в пределах магnezияльно-железистой группы, и светопреломление $N_m = 1.620—1.640$ (точнее 1.618—1.640). В согласии с Орселем, для них характерен коэффициент $f = 0.5—1.5$ и, в связи с большим содержанием FeO, сильный плеохроизм. Обычно у рипидолита очень низкое двупреломление (0.002—0.005), аномальные малиновые цвета интерференции и положительный угол оптических осей. При $f = \frac{\text{FeO}}{\text{MgO}} \geq 1$ — угол оптических осей отрицательный.

Наиболее распространенная форма кристаллов рипидолита — идиоморфные шестигранные таблечки — чешуйки или столбики, сложенные из этих таблечек. Нередко столбики червеобразно изогнуты (вермикулитообразное строение). Микрофотография (фиг. 22) иллюстрирует подобное

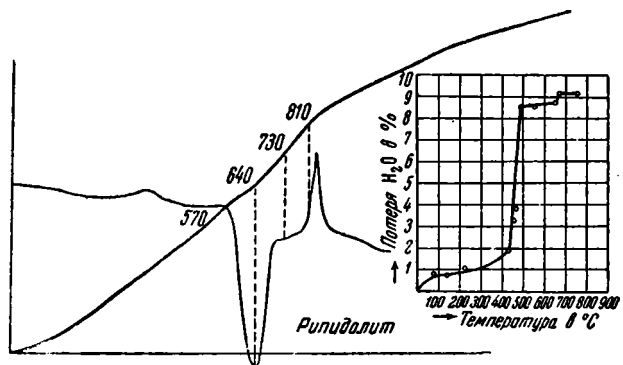
¹ Классификация хлоритов, основанная на соотношении оптических свойств и составов хлоритов, впервые была им предложена в 1926 г. В течение ряда лет она подвергалась проверке и через 10 лет, в 1936 г., опубликована с некоторыми изменениями.



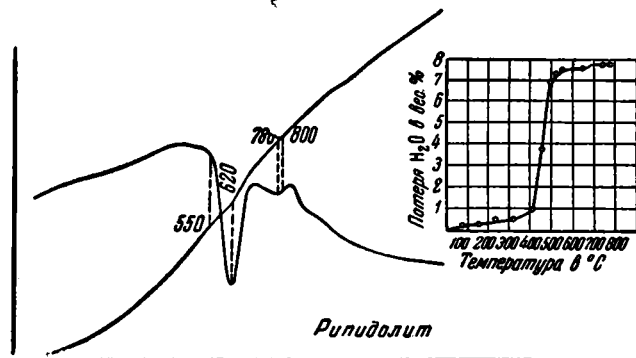
Фиг. 18. Кривая нагрева рипидолита.



Фиг. 19. Кривые нагрева и обезвоживания рипидолита.



Фиг. 20. Кривые нагрева и обезвоживания рипидолита.



Фиг. 21. Кривые нагрева и обезвоживания рипидолита.

строение. Встречаются радиально- и секториально-лучистые неодинаково поляризующие агрегаты хлоритов, представленные на микрофотографиях фиг. 23 и 24.

III. ЖЕЛЕЗИСТАЯ, ИЛИ АФРОСИДЕРИТО-ТЮРИНГИТОВАЯ, ГРУППА

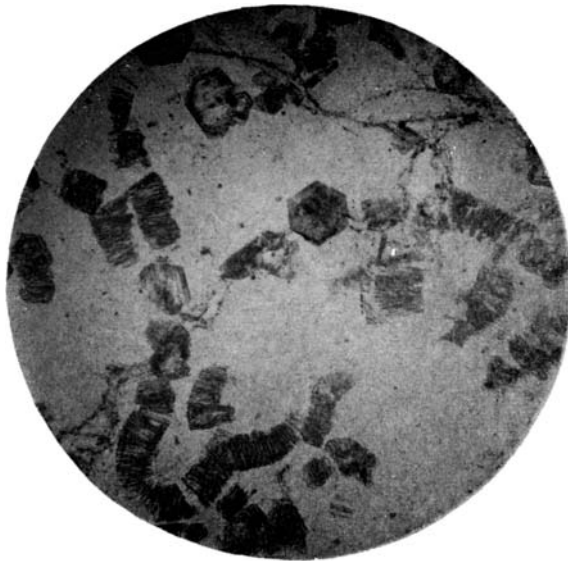
Нами исследовано десять образцов, отнесенных к железистой группе. В табл. 5 приведены данные химических анализов образцов и оптические свойства некоторых из них. В минералах, относящихся сюда, нередко на-

Таблица 5

Железистая группа хлоритов, или афросидерито-тюрингитовая

Коллекция	А. Г. Теремецкой	А. О. Розенцвита		В. И. Исколю
Название разновидности	Афросидерит	Тюрингит	Тюрингит	Тюрингит
Аналитик	О. П. Бояршинова	К. А. Баглаева	Б. М. Френкель	О. П. Бояршинова
Компоненты				
SiO ₂	29.20	26.56	30.50	21.66
TiO ₂	0.31	0.24	0.19	0.19
Al ₂ O ₃	20.04	20.19	18.00	18.56
Fe ₂ O ₃	2.26	1.27	2.36	9.05
FeO	29.24	36.51	34.81	36.94
MnO	1.30	2.04	1.25	0.08
CaO	0.08	0.24	Не обп.	Следы
MgO	7.20	2.68	2.73	2.16
Na ₂ O	}	Следы	0.10	—
K ₂ O				
H ₂ O—110°				
Пот. при прок.	10.57	9.97	10.29	10.62
Сумма	100.20	100.10	100.23	100.18
<i>S</i>	2.31	2.14	2.66	1.52
<i>f</i>	2.2	8.0	7.3	9.5
<i>a</i>	0.07	0.04	0.09	0.31
Ng	1.648	1.665	1.664	1.676
Nm	1.648	1.665	1.664	—
Np	1.642	1.654	1.654	1.669
Ng — Np	0.006	0.011	0.010	0.007
2V	— оч. малый	— оч. малый	— 3—5°	—

блюдается зональность, хорошо видная на представленной микрофотографии (фиг. 25). Это характерный диагностический признак при определении разновидности в шлифе. Три изученных нами образца были из месторождений осадочного типа, а семь из типично магматически-гидротермальных месторождений.



Ф и г. 22. Рипидолит; вермикулитообразное строение.



Ф и г. 23. Рипидолит; радиально-лучистое строение.



Ф и г. 24. Ринидолит; секториально-лучистое строение.



Ф и г. 25. Зональное строение железистого хлорита.

Полученные кривые для всех образцов сходны, и этот факт подчеркивает, что, независимо от генезиса минерального вида, его термическая характеристика остается постоянной (типичные кривые даны на фиг. 26—29).

Образец тюрингита (фиг. 29) является наиболее хорошо изученным из железистых хлоритов и потому он был использован и нами в качестве эталона.

На кривой нагревания этого тюрингита наблюдается в интервале 340—400° крутой подъем; около 500° он переходит в глубокий эндотермический эффект, оканчивающийся при 570°. При 1010°С происходит довольно слабая и несколько размытая экзотермическая реакция. Полученная кривая нагревания резко отличается от всех кривых для предыдущих разновидностей хлоритов: во-первых, на ней отсутствует вторая эндотермическая реакция, а также резко выраженный экзотермический пик при 800—820°; во-вторых, первая интенсивная эндотермическая реакция протекает при более низких температурах и оканчивается при 570°. Для всех других минеральных разновидностей эта температура соответствует началу реакции. Истинное начало эндотермической реакции для тюрингита по кривой нагревания не определяется, так как происходящий перед этим экзотермический подъем (очевидно, соответствующий окислению закисного железа) накладывается на эндотермический эффект. Ориентировочно можно считать начало первого эндотермического эффекта 390°.

К сожалению, провести кривую обезвоживания в соответствующих условиях (в атмосфере инертного газа, чтобы избежать окисления 37% FeO) нам не удалось. Данные по обезвоживанию, полученные Юнгом и Кёллером (Jung u. Köhler, 1930) по тензиметрическому методу, показали, что в этом тюрингите, содержащем около 10,5% H₂O, приблизительно 9% воды скачкообразно улетучивается при 420°. Остаток выделяется при более высоких температурах, от 420 до 500°. Авторы далее указывают на большое сходство кривых обезвоживания тюрингита и шамозита с таковыми каолинита.

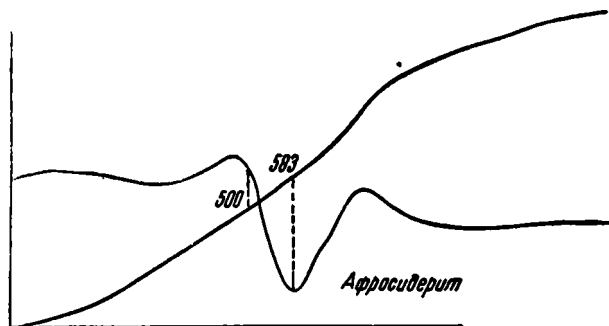
Эти данные соответствуют нашим кривым нагревания. В тюрингите вся конституционная вода выделяется в один прием и при 420°, а не при 500°, как в других разновидностях. Экзотермическая реакция, характерная для магнезиальных хлоритов, отсутствует, а появляющаяся при 1010° экзотермическая размытая реакция, связанная с содержанием железа и свойственная ферриалюмокремневному веществу в высокодисперсном состоянии, наблюдается у нонtronитов, ферригаллуазитов и других железистых минералов глин.

Сходства между кривыми нагревания тюрингита и каолина мы не отмечаем, хотя по данным обезвоживания эти минералы и близки между собою.

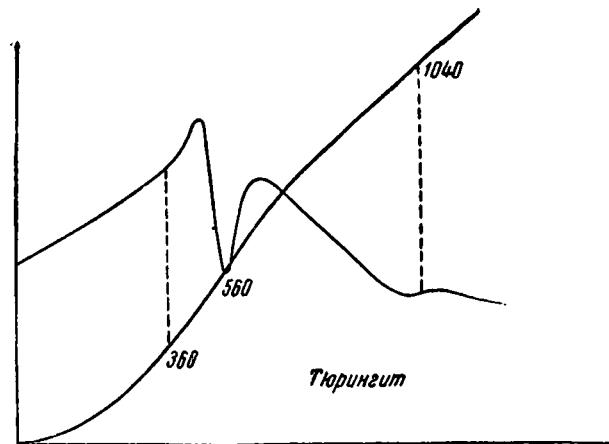
5. Интерпретация термических эффектов, зарегистрированных на кривых нагревания

А. Эндотермическая реакция

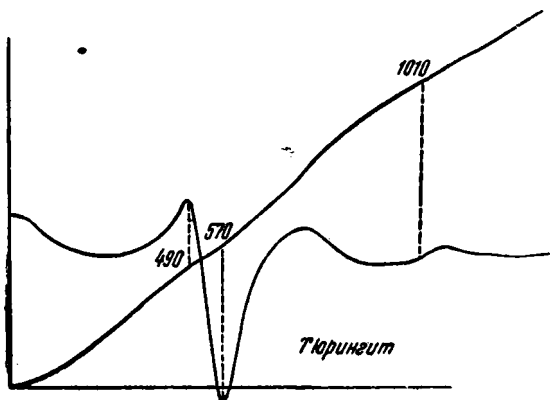
Как было указано в предыдущих разделах, в каждом хлорите магнезиальной или магнезиально-железистой группы присутствуют две порции конституционной воды, входящие в бруситоподобный и слюдоподоб-



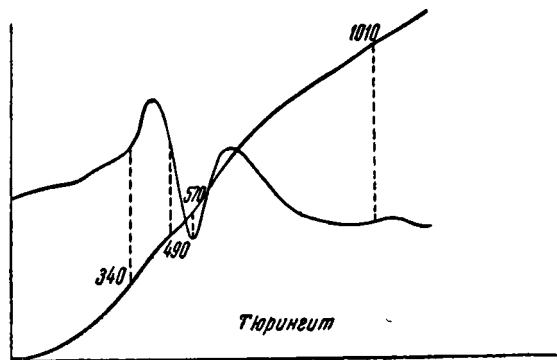
Ф и г. 26. Кривая-нагревания афросидерита:



Ф и г. 27. Кривая нагревания тюрингита.



Ф и г. 28. Кривая нагревания тюрингита.



Ф и г. 29. Кривая нагревания тюрингита.

ный слой и выделяющиеся в различных температурных интервалах. Им отвечают два эндотермических эффекта, наблюдаемых на термограммах. Вероятно, должна существовать также известная зависимость между интенсивностью второй эндотермической реакции и содержанием глинозема в минерале. По нашим наблюдениям, в пределах пеннино-клинохлоровой подгруппы она наиболее слабо развита у кеммерерита (фиг. 7), содержащего около 11% Al_2O_3 , и достигает максимума у прохлорит-клинохлора (фиг. 13) с 19% Al_2O_3 . То же и в минералах прохлорито-корундофилитовой подгруппы, где при содержании около 25% Al_2O_3 второй эндотермический эффект по интенсивности равен первому. Этот эффект начинается при 730° и до 780° он развит слабо (выделение 2% H_2O), а затем происходит как бы перелом и начиная с 780° идет интенсивная реакция с выделением 4% H_2O , заканчивающаяся при 800—820°.

У магнезиально-железистых хлоритов, в связи с увеличением содержания железа и уменьшением роли слюдоподобного слоя, интенсивность второй эндотермической реакции, соответствующей выделению воды из этого слоя, резко уменьшается.

В железистых хлоритах дегидратация происходит при более низкой температуре и в один прием. Кроме того, у железистых хлоритов перед эндотермической реакцией, соответствующей выделению всей воды, наблюдается экзотермический подъем, свидетельствующий о частичном переходе закисного железа в окисное в кристаллах хлорита. Эти факты подтверждают то, что железистые силикаты со слоистой структурой обладают способностью легко терять воду, а железо, принимающее участие в их составе, легко окисляется.

Нами были проведены дополнительные опыты, заключавшиеся в том, что образец прохлорит-клинохлора (см. табл. 2 и фиг. 13) был длительно прогрет при 500° (до полного удаления первой порции воды). На кривой нагревания, зарегистрированной после этой обработки, полностью отсутствовала первая эндотермическая реакция.

Г. А. Ковалевым в Рентгеновской лаборатории ВСЕГЕИ были сняты дебаграммы природного и прогретого при разных температурах клинохлора. Данные приведены в табл. 6.

Дебаграмма порошка клинохлора, прогретого при 500°C, показала, что структура хлорита значительно разрушается. Это выражается в исчезновении большого количества линий, по сравнению с природным образцом, и уменьшении интенсивности оставшихся линий клинохлора.

Двупреломление минерала сохраняется, даже повышается. Светопреломление уменьшается от 1.579—1.572 (сырой образец) до 1.550—1.540.

После нагревания при 700° и полного удаления второй порции конституционной воды была также нанесена кривая нагревания. На ней уже отсутствовали обе эндотермические реакции, но был зафиксирован экзотермический эффект с полной интенсивностью. Этот факт говорит о том, что экзотермическая реакция, тесно примыкающая ко второй эндотермической, не зависит от предварительной обработки и является результатом дальнейшего нагревания. Предварительная термическая обработка образца (при 700°) протекала в течение 4 месяцев и не отразилась на экзотермическом эффекте, хотя промежуток между концом эндотермической реакции и началом экзотермической — всего лишь 10—20°C.

Сравнение дебаграммы прогретого при 700°C образца (табл. 6) с естественным клинохлором показывает, что произошло резкое изменение, выражающееся в исчезновении почти всех хлоритовых линий. Сохраняются сильно ослабленные 2—3 линии клинохлора. Происходит полное разрушение структуры клинохлора. Оптическое исследование в иммерсии

Дебаграммы хлоритов

Диаметр камеры 46.00 мм; излучение железное ($\lambda \text{ Fe K } \alpha = 1.934 \text{ \AA}$); поправка введена по NaCl; β -отражения в таблице исключены

Клинохлор природный		Клинохлор, прогретый при 500° (после 1-й эндотермической реакции)		Клинохлор, прогретый при 700° (после 2-й эндотермической реакции)		Клинохлор, прогретый при 900° (после экзотермического эффекта)		Оливин (эталон)	
I		II		III		IV		V	
$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I
6.91	7	—	—	—	—	3.92	2	3.95	4
4.68	6	—	—	—	—	3.78	2	3.79	2
3.51	10	3.54	2	—	—	3.50	3	3.53	3
2.82	7	2.80	4—3	2.81	5	3.03	2	3.02	2
2.62	1	—	—	—	—	2.88	2	—	—
2.56	6	—	—	—	—	2.77	5	2.792	7
2.44	5	2.46	6	2.48	6—5	2.51	6	2.516	7
2.37	3	—	—	—	—	2.45	6	2.466	8
2.26	3	2.27	3	2.26	5	2.34	2	2.356	3
—	—	2.19	2	—	—	2.25	7	2.261	8
2.00	10	2.00	2	—	—	2.16	3—4	2.162	5
1.87	5	1.87	3—4	1.87	3	2.05	1	2.044	2
1.82	6	—	—	—	—	1.87	1	1.878	2
1.70	1	1.72	6	1.74	6	—	—	1.786	1
1.65	4	—	—	—	—	1.73	10	1.744	10
1.56	8	1.55	10	1.57	6—5	1.66	2	1.667	3
1.54	8	—	—	—	—	1.61	2	1.617	2
1.50	2	1.51	2	1.50	3	1.56	2	1.569	3
1.46	1	—	—	—	—	1.49	6—5	1.495	6
1.40	2	—	—	1.39	2	1.47	7—6	1.478	8
1.39	10	1.38	3—2	1.36	6	1.38	7—6	1.393	8
1.32	3	1.36	2	—	—	1.34	6	1.349	7
1.30	3	1.34	3	1.30	1	1.31	4	1.314	6
1.22	5	—	—	—	—	1.28	2	1.295	3
1.17	2	—	—	—	—	1.18	2	1.188	3
1.14	3	—	—	—	—	1.16	2	1.168	3
						1.13	3	1.138	4
						1.09	3	1.099	4
						1.08	0.5	1.079	2
						1.05	1	1.064	3
						1.04	5	1.037	10
						1.02	3	1.022	6

Примечание. Дебаграммы образцов клинохлора, прогретых до 500 и 700°, близки между собой. Они показывают, что структура клинохлора разрушается и зарождается новый минерал — оливин. Данные таблицы показывают, что не все линии оливина выявляются на дебаграммах, а лишь наиболее интенсивные. Наряду с линиями оливина, можно констатировать отдельные линии клинохлора (подчеркнутые).

Клинохлор после экзотермического эффекта превращается в оливин (ср. IV и V колонки). Исключение представляет линия с $\frac{d\alpha}{n} = 2.88 \text{ \AA}$.

Данные для оливина взяты из рентгеновского определителя минералов (Михеев и Дубинина, 1938).

порошка минерала, прогретого при 700°, показывает его полную изотропность. Показатель светопреломления резко повышается. Общий облик минерала говорит о полном его разрушении.

Б. Экзотермическая реакция

Все хлориты, исследованные нами, содержащие не менее 9—10% MgO, дают экзотермическую реакцию около 820°C. Интенсивность этой реакции прямо пропорциональна содержанию MgO. Железистые разности с незначительным содержанием MgO не показывают этого эффекта. Наблюденный факт, а также то обстоятельство, что экзотермическая реакция существует у обезвоженных серпентинов, состоящих из MgO и SiO₂, приводят нас к заключению, что этот эффект связан с взаимодействием MgO и SiO₂ и является результатом образования силиката магнезия (Лебедев, 1947).

Конечными продуктами при термическом разложении серпентина, при высоких температурах являются форстерит и кристобалит. По данным П. П. Будникова и А. С. Бережного (1946) и некоторых других исследователей, продуктом взаимодействия MgO и SiO₂ в твердом состоянии при температурах 1000—1200°, независимо от состава исходной смеси, является форстерит. Этот факт объясняется, по видимому, строением кристаллической решетки форстерита из изолированных тетраэдров (островная структура), тогда как для образования метасиликатов необходимо сочленение этих тетраэдров (Caillere, 1935).

Экзотермическая реакция, регистрируемая на кривых нагревания при 800—825° С, характерна почти для всех магнезиальных и алюмомагнезиальных силикатов (Иванова, 1940).

Для расшифровки экзотермического эффекта, регистрируемого на всех термограммах магнезиальных и магнезиально-железистых хлоритов, была снята дебаеграмма образца клинохлора, прогретого при 900—1000°, т. е. за предел экзотермической реакции. Полученная рентгенограмма полностью совпадает с рентгенограммой эталонного оливина (табл. 6). Следовательно, экзотермический эффект, наблюдаемый при нагревании хлоритовых минералов, является результатом образования оливина. Кристаллизация оливина происходит скачкообразно в узком температурном интервале и, возможно, при строго определенной температуре. Хотя начало образования отдельных кристаллов оливина относится к более низким температурам (на дебаеграммах образцов клинохлора, прогретых при 600 и 700° С, выявляются несколько наиболее интенсивных линий оливина), но проведенные нами опыты показали, что в клинохлоре, прогретом в течение 4 месяцев при температуре лишь на 20° ниже температуры начала экзотермической реакции, кристаллизация главной массы оливина не произошла. Кривая нагревания этого, предварительно термически экспонированного образца, фиксирует интенсивный экзотермический эффект—кристаллизацию оливина.

На дебаеграмме прогретого при 900° клинохлора, кроме линий оливина, присутствует одна дополнительная линия, очевидно относящаяся к кристаллизующимся окислам Al₂O₃ и MgO. Полная их кристаллизация происходит при более высоких температурах. Орсель и Кайер (Orsel et Caillere, 1938), изучая минералогические фазы, образующиеся при нагревании ортохлоритов, пришли к заключению, что при 1400° образуются шпинель и оливин.

Дебаеграмма железистого хлорита—тюрингита, прогретого при 1100°, показывает полное сходство с дебаеграммой эталонного гематита (табл. 7). При нагревании железистых хлоритов в окислительной среде не происходит таким образом кристаллизации железистых оливинов типа фаялита, а железо полностью окисляется в гематит. Так как на дебаеграммах не обнаружено дополнительных линий, кроме линий, характерных

для гематита, то очевидно, что кристаллизация других фаз (в состав которых входит оставшаяся алюмосиликатная часть) происходит при более высоких температурах.

Таблица 7
Дебаграммa железистого хлорита после нагревания

Тюрингит после нагревания до 1100°		Гематит (эталонный)		Тюрингит после нагревания до 1100°		Гематит (эталонный)	
$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I
3.67	4	3.68	4	1.31	3	1.31	5
2.69	10	2.70	10	1.26	3	1.26	3
2.51	10	2.52	10	1.22	2	1.22	1
2.20	6	2.20	6	1.21	1	1.21	1
1.84	8	1.83	10	1.19	2	1.19	2
1.69	8	1.69	10	1.16	2	1.16	2
1.61	4	1.60	5	1.14	3	1.14	4
1.48	7	1.48	9	1.10	4	1.10	6
1.46	7	1.45	9	1.05	3	1.05	4
1.35	3	1.34	2				

Примечание. Эталонная характеристика гематита взята из рентгеновского определителя минералов (Михеев и Дубинина, 1938).

Заключение

В заключительных табл. 8 и 9 (см. стр. 80—84) приводим характеристику трех групп хлоритов, полученную на основании наших экспериментальных исследований.

Из рассмотрения табл. 9 следует, что содержание воды (единственного окисла в группе хлоритов, изоморфно не замещающегося) незначительно, но достаточно плавно уменьшается от магнезиальной группы (14—12.0%) к магнезиально-железистой (12.0—10.5) и железистой (10.5—10.0%). Магний и железо, повидимому, вследствие близости ионных радиусов ($\text{Fe}^{2+} - 0.83 \text{ \AA}$, $\text{Mg} - 0.78 \text{ \AA}$), могут замещать друг друга при всяких условиях, и в нашем ряду хлоритов содержание MgO от 36% (пеннии) уменьшается до 2.7% (тюрингит), а содержание FeO увеличивается от 0.8 до 38 вес. %.

Среди исследовавшихся нами хлоритов удалось подобрать 13 образцов, в которых уменьшение содержания MgO от 36 до 2% происходит постепенно, примерно через 3 вес. % (табл. 9).

Увеличение FeO идет тоже плавно; соответственно орселевский коэффициент $f = \frac{\text{FeO}}{\text{MgO}}$ изменяется от 0.02 до 9.50.

Если не производить разделения хлоритов на орто- и лептохлоритовые группы, а рассматривать их как один непрерывный изоморфный ряд, то попутно с изменением химического состава должно происходить постепенное же изменение физических свойств и строения кристаллической решетки минерала.

Светопреломление N_m в ряду 13 хлоритов достаточно плавно повышается от 1.573 до 1.676 (табл. 9).

Из результатов термического анализа следует, что на кривых нагревания регистрируется экзотермическая реакция, зависящая от содержания MgO (образование оливина). Максимальное развитие она имеет у пеннинов и клинохлоров, содержащих 30—36% MgO. По мере уменьшения содержания MgO интенсивность этой реакции падает; она слабо выражена у минерала, содержащего около 10% MgO, вовсе не регистрируется на термограммах тех железистых хлоритов, где количество MgO уменьшается до 7%.

13 исследованных рентгеновским способом минералов имеют сходные дебаграммы. Резкого изменения в структуре исследованных минералов не происходит, несмотря на существенные изменения в них содержания MgO и FeO.

Эти экспериментальные данные позволяют сделать следующие выводы:

- 1) в группе хлоритов существует непрерывный изоморфный ряд;
- 2) в природе встречаются почти все промежуточные составы этого непрерывного изоморфного ряда хлоритов. Но, безусловно, минералы некоторых групп пользуются наибольшим распространением.

При нанесении составов хлоритов по нашим и литературным данным (OgceI, 1927), на квадрат, в углах которого находятся антигорит — амезит, ферроантигорит — дафнит, сгущения точек получаются главным образом в трех участках.

I участок соответствует составам пеннинов, клинохлоров, прохлоритов¹ (по горизонтальной оси 30—70 мол. % алюминиевого компонента и по вертикальной оси до 10 мол. % железистого компонента).

II участок соответствует составам рипидолитов (50—70 мол. % алюминиевого компонента и 40—60 мол. % железистого компонента).

III участок находится в основном тюрингитовом поле (60—80 мол. % алюминиевого компонента и 80—90 мол. % железистого компонента) и частично спускается к афросидеритам.²

¹ По Винчеллу вместо прохлоритов — корундофилиты.

² Литературу см. стр. 85

Наименование групп (подгруппы)	Магнезиальная	
	Пеннинно-клинохлоровая	Прохлорито-корундофилитовая
Наименование разновидностей и количество изученных образцов	Кеммерерит Кочубейт Пеннин Клинохлор Клинохлор-прохлорит } 16	Прохлорит-клинохлор Ринидолит Прохлорит Корундофилит } 12
1	2	3

Химическая

SiO ₂	130—34	25—29
Al ₂ O ₃	1—19.5	19—27
Fe ₂ O ₃	2—4	1.5—3.5
FeO	0.0—3.5	5—16
MgO	33.5—36.5	22.5—30.5
H ₂ O	13.3—14.1	11.7—13.2
$S = \frac{SiO_2}{R_2O_3}$	4—2.5	2.25—1.50
$f = \frac{FeO}{MgO}$	0.00—0.006	0.12—0.41
	Характерен коэффициент S	Характеризуется высоким содержанием Al ₂ O ₃ , в связи с чем коэффициент S достигает минимального значения — 1.50

Оптическая

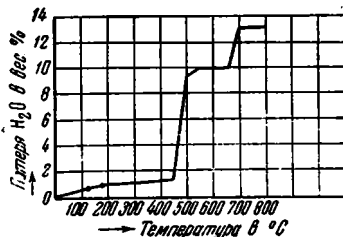
Светопреломление Nm	1.570—1590	1.590—1.620
Двупреломление Ng—Np	До 0.011	
Характерные оптические свойства	Характерны слабо серые интерференционные тона	

Термическая

Характер дегидратации (кривая обезвоживания)

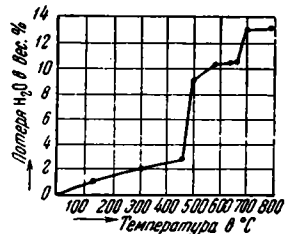
Конституционная вода скачкообразно выделяется в две стадии при различных температурах. Первая порция воды выделяется при 500° С и ее в три раза больше, чем во второй порции. Удаление второй воды происходит при 700° С

Кривая обезвоживания



При 500° С выделяется
~ 8.5% H₂O
От 500 до 650° С выделяется
~ 0.5% H₂O
От 650 до 700° С выделяется
~ 3% H₂O

Кривая обезвоживания



При 500° С выделяется
~ 7% H₂O
От 500 до 650° С выделяется
~ 1.5% H₂O
От 650 до 700° С выделяется
~ 2% H₂O

Магнезиально-железистая	Железистая
Рипидолит } 20 Делессит }	Тюрийит } 12 Шамозит } Афросидерит }
4	5

характеристика в %

23—27
20—23
3.5—8
20—25
10—16
10.5—11.8
2—1.7
0.71—1.18

Соотношения окислов алюминия и железа (Al_2O_3 , FeO) примерно одинаковые. Характерен коэффициент f , с его увеличением равномерно растет и светопреломление

21—30
18—20
3—9
29—36
2—7
10—10.5
—
2.2—9.5 и выше

характеристика

1.620—1.640
От 0.002 до 0.007

Характерно слабое дупреломление. Аномальные малиновые интерференционные тона, сильный плеохроизм. Вермикулитообразное строение

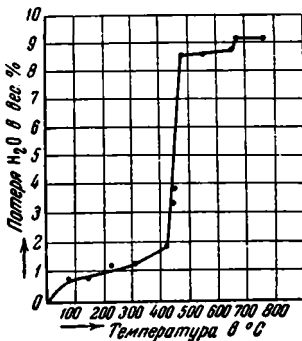
1.640—1.670
От 0.002 до 0.013

Наличие зональности присуще лишь этой группе. Умеренное дупреломление

характеристика

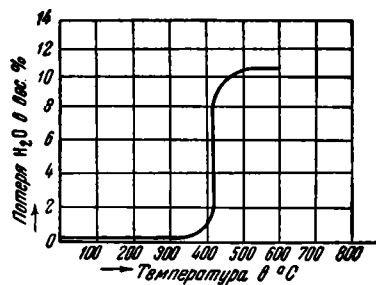
Почти вся конституционная вода выделяется сразу при температуре 475° С
При 700° С выделяется лишь 0.5—1% H_2O

Кривая обезвоживания



Вся конституционная вода в количестве 9% выделяется при более низкой температуре 420° С

Кривая обезвоживания

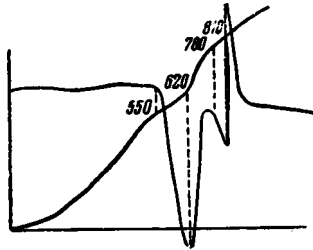


По Юнгу и Кёлеру

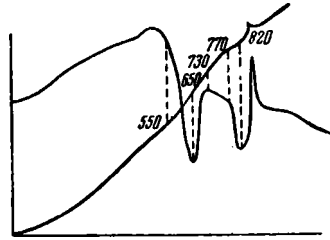
Термические эффекты, зафиксированные на кривых нагрева

На термограммах регистрируется два эндотермических эффекта. Первый от 550 до 650° и второй от 760 до 800—810° С. Сразу же за вторым эндотермическим эффектом следует очень большой экзотермический пик, соответствующий реакции, протекающей в узком температурном интервале 810—840° С

Интенсивность первого эндотермического эффекта в три раза больше второго



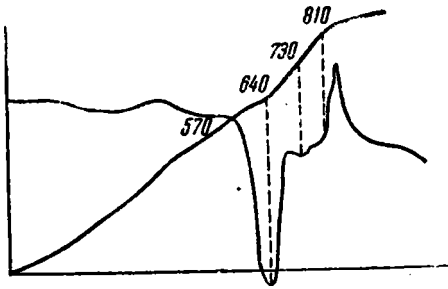
Интенсивность первого и второго эндотермических эффектов примерно одинакова



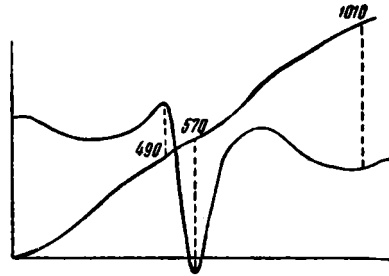
Расшифровка термических эффектов

Первый и второй эндотермические эффекты соответствуют удалению первой и второй порций конституционной воды. Окончательный распад минерала происходит после второго эндотермического эффекта. Экзотермическая реакция происходит в результате взаимодействия в твердом состоянии активных аморфных окислов SiO_2 и MgO и образования ортосиликата магния

Интенсивная эндотермическая реакция при 550—650° С и слабо выраженный эндотермический эффект при 730—760° С (в некоторых случаях эта реакция и вообще не фиксируется).
Ярко выраженный экзотермический эффект при 810—840° С.
Интенсивность этого эффекта уменьшается с уменьшением содержания MgO



На термограммах от 340 до 500° С регистрируется подъем, переходящий в интенсивную эндотермическую реакцию, которая заканчивается при 570° С. Характерные отличия от предыдущих групп: 1) отсутствие экзотермической реакции при 810—840° С, 2) эндотермический эффект протекает при более низких температурах



Первая эндотермическая реакция (интенсивная) является результатом удаления основного количества конституционной воды

Экзотермический подъем при 340—500° С соответствует окислению FeO в Fe₂O₃. Эндотермическая реакция — выделение конституционной воды. Гидроксильные группы более слабо связаны с железом, в связи с чем температура удаления воды понижается

Химическая характеристика
хлоритов, расположенных в порядке возрастания $\frac{\text{FeO}}{\text{MgO}}$ в их составе

Компоненты	А н а л и т и к и												
	В. И. Искюль		Ю. Н. Княпович	В. И. Искюль		К. А. Бакланова		Б. М. Френкель	О. П. Бояршинова	Б. М. Френкель	О. П. Бояршинова	Б. М. Френкель	О. П. Бояршинова
SiO ₂	33.87	30.25	28.08	27.23	24.92	26.76	29.70	26.20	24.96	25.28	29.20	30.50	21.66
TiO ₂	Нет	0.04	Нет	0.15	0.13	0.14	1.18	Следы	0.08	1.21	0.31	0.19	0.19
Al ₂ O ₃	12.78	18.99	20.93	22.16	25.91	19.72	16.09	22.81	20.60	22.74	20.04	18.00	18.56
Fe ₂ O ₃	2.36	2.48	1.86	1.84	3.42	1.26	1.66	3.42	4.86	7.82	2.26	2.36	9.05
FeO	1.30	0.82	5.02	8.02	7.27	16.34	20.64	20.08	24.29	22.13	29.24	34.81	36.94
MnO	0.14	0.02	Следы	0.31	0.12	0.32	0.31	0.60	0.54	0.34	1.30	1.25	0.08
CaO	Нет	Нет	0.32	Следы	—	0.36	0.26	Следы	Следы	Не обн.	0.08	Не обн.	Следы
MgO	35.67	33.90	30.63	27.81	26.22	22.61	18.44	15.40	13.12	10.30	7.20	2.73	2.16
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.10	—
K ₂ O													
Cr ₂ O ₃													
NiO													
H ₂ O	—	—	—	—	—	0.04	0.18	—	0.76	—	—	—	0.92
Пот. при прок.	13.78	13.56	12.26	12.72	12.08	12.34	11.74	11.79	11.12	10.46	10.57	10.29	10.62
Сумма	99.80	100.06	99.80	100.24	100.07	99.89	100.20	100.30	100.33	100.28	100.20	100.23	100.18
$f = \frac{\text{FeO}}{\text{MgO}}$	0.02	0.01	0.09	0.16	0.16	0.41	0.60	0.74	1.00	1.18	2.20	7.30	9.50
Nm	1.573	1.575	1.593	1.590	1.601	1.610	1.613	1.622	1.630	1.635	1.648	1.664	1.676

ЛИТЕРАТУРА

- Берг Л. Г., Николаев А. В., Роде Е. Я. Термография. М.—Л., Изд. Акад. Наук СССР, 1944, 121.
- Будников П. П. и Бережной А. С. Реакции в твердой фазе в силикатных системах. Журн. «Успехи хим.», 1946, 15, вып. 5.
- Гинзбург И. И. Геохимия и геология древней коры выветривания на Урале. Тр. Инст. геол. наук Акад. Наук СССР, 1947, вып. 31.
- Григорьев Д. П. Правила составления названий минералов по их химическому составу. Зап. Мин. общ., 1947, 76, вып. 3.
- Иванов Л. Л. Кальцит, кварц и прохлорит с Кавказа. Изв. Акад. Наук, 1916, 10, 621.
- Иванова В. П. О термической характеристике некоторых минералов из группы водных алюмомагнезиальных силикатов. Тр. 3-го совещ. по эксперимент. минералог. и петр. М.—Л., Акад. Наук СССР, 1940.
- Искюль В. Н. Экспериментальные исследования в области химической конструкции силикатов. Хлориты. Петроград, 1917.
- Курнаков Н. С. Физико-химическое исследование змеевиков и хлоритов. Зап. Мин. общ., 1926, ч. 55, вып. 1.
- Лебедев В. И. К вопросу о последовательности кристаллизации в зависимости от энергетического состояния элементов в решетке. Докл. Акад. Наук СССР, 1947, 56, № 3.
- Михеев В. И. и Дубинина В. Н. Рентгеновский определитель минералов. Зап. Ленингр. горн. инст., 1938, 11, 2.
- Bannister F. A. a. Whittard W. F. A magnesian chamosite from the Wenlock limestone of Wickwar, Gloucestershire. Min. Mag., 1945, 27, No 190, 99.
- Caillère S. Sur le caractère spécifique de la bowlingite. C. R. Acad. Sci. Paris, 1935, 200, No 17.
- Grim R. E. a. Rowland R. A. Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials, pt. 1. Amer. Min., 1942, 27, No 11—12.
- Hallimond A. F. On the relation of chamosite and daphnite to the chlorite group. Min. Mag., 1939, 25, No 167, 441.
- Jung H. u. Köhler. Untersuchungen über Thüringit von Schmiderfeld in Thüringen. Chem. d. Erde, 1930, 5, 182.
- Mauguin Ch. Le maille cristalline des chlorites. Bull. Soc. Min. Fr., 1930, 53, 279.
- McMurchy. The crystal structure of the chlorite minerals. Zs. Krist., 1934, 88, H. 5/6.
- Orcel J. Recherches sur la composition chimique des chlorites. Bull. Soc. Min. Fr., 1927, 50, 75.
- Orcel J. et Caillère S. Nouvelles observations sur la transformation des prochlorites margésiennes sous l'action de la chaleur. C. R. Acad. Sci. Paris, 1938, 207, No 18, 788.
- Smith W. C., Bannister F. A. a. Hey M. N. Pennantite, a new manganese rich chlorite from Benallt Mine. Min. Mag., 1946, 27, No 194.
- Tschermak G. Die Chlorit Gruppe. Teil 2. Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien, Abt. I, 1891, 100.
- Winchell A. N. Chlorite as a polycomponent system. Amer. Journ. Sci., 1926, 5, 11.
- Winchell A. N. Third study of chlorite. Amer. Min., 1936, 21, No 10.

К. М. ФЕОДОТЬЕВ

ГИДРАТЫ ГЛИНОЗЕМА

ВВЕДЕНИЕ

Группу минералов под этим заголовком составляют три представителя: гидраргиллит (гиббсит), диаспор и бёмит. Их объединяет родство по алюминию и гидроксилу.

Все минералы, входящие в эту группу, белого цвета, но иногда окрашены примесями в бурый, коричневый и красный цвета. Встречаются они главным образом в бокситах, где гидраргиллит и бёмит являются породообразующими, во вторичных кварцитах — диаспор и гидраргиллит, и в гидротермальных образованиях — гидраргиллит, диаспор, бёмит.

Гидраргиллит — $Al(OH)_3$

Представляет собой трехводный гидрат глинозема. Кристаллизуется в моноклинных табличках, сростающихся в шарообразные или сталактитообразные конкреции, а также образует сплошные массы совместно с диаспором, каолинитом или пирофиллитом.

Нами исследовался образец минерала из Новой Каледонии и приготовленный искусственно.

Показатели светопреломления, характеризующие этот минерал, приведены в табл. 1.

Таблица 1

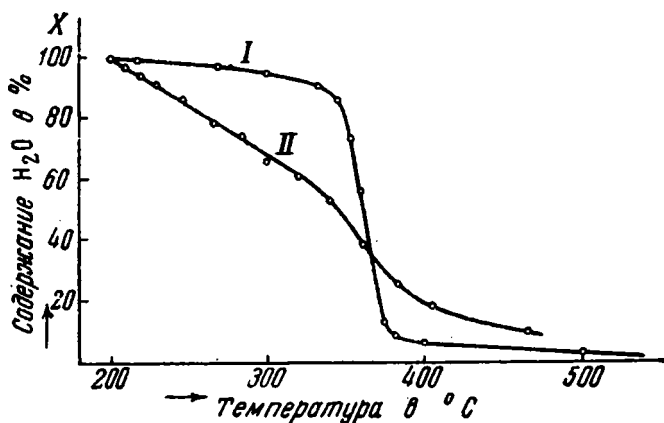
Показатели светопреломления гидраргиллита

№ п/п.	Название минерала	Светопреломление		Автор исследования
		Ng	Np	
1	Гидраргиллит новокаледонский . .	1.576	1.566	Феодотьев
2	Гидраргиллит искусственный . .	1.579	1.571	Феодотьев
3	Гидраргиллит	1.587	1.566	Ларсен (1937)
4	Гидраргиллит вишневогорский . .	—	1.569	Бонштедт-Куплетская (1947)

Химическая характеристика исследованных нами гидраргиллитов дана в табл. 3.

Первые термические исследования гидраргиллита принадлежали Н. С. Курнакову и Г. Г. Уразову (1924). Они относятся к 1923 г., когда методика термического анализа была еще весьма несовершенная. Запись кривых нагревания производилась с большой скоростью; дифференциальная термопара еще только завоевывала теперешнее свое положение. На кривых нагревания для искусственного гидраргиллита, записанных этими авторами, отмечено было замедление в нагревании образца между 200 и 285° и остановка при 518°.

Г. Ахенбахом (Achenbach, 1931) в 1931 г. произведено было изотермическое обезвоживание также искусственного гидраргиллита. Им была установлена потеря воды минералом, при упругости водяного пара 0 мм



Фиг. 1. Кривые обезвоживания частично обезвоженного гидраргиллита (II) и искусственного бёмита (I), по Швиршу.

ртутного столба в два приема: при 205° удалялось 23.7% H₂O (потеря 2 мол. H₂O = 23.1%), а остальные 10.8% уходили из минерала постепенно до 645°.

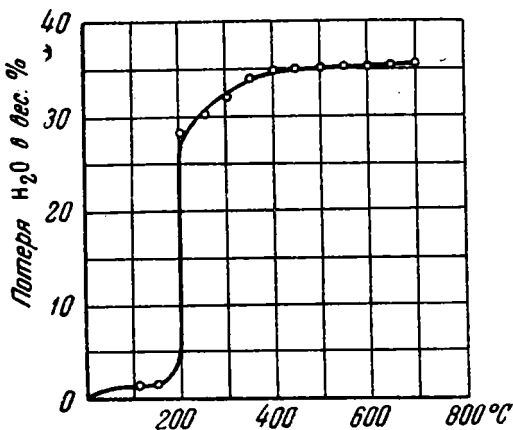
Ахенбах считает, что при потере 2 мол. H₂O гидраргиллит переходит в моногидрат, который он на основании своих рентгенографических исследований отождествляет с бёмитом. Мы сравнили рентгенографические данные Ахенбаха с таковыми Г. Швирша (Schwirsch, 1933) и установили близкое сходство обезвоженных препаратов по Ахенбаху с синтетическим бёмитом по Швиршу.

Упомянутая только что работа Швирша была непосредственным продолжением работы Ахенбаха (1931). Гидраргиллиту уделено в ней меньше места, но больше бёмиту и прочим минералам. По Швиршу, первые 26.7% H₂O гидраргиллита теряются в интервале температур 150—200°; из них 9.5% воды незначительными порциями выделяются до 190°, а 17.2% освобождаются в интервале 190—200°. При этом обезвоживании теряется не 23.1% H₂O, как следует из расчета потери 2 мол. H₂O, а 26.7%. Остается в обезвоженном образце 8.0% H₂O.

Швирш производит дальнейшее обезвоживание этого препарата и параллельно с ним синтетического бёмита. Кривые обезвоживания приведены на фиг. 1. Из них следует, что тождества в образцах нет: бёмит (I кривая) теряет воду в очень узком температурном интервале, 350—380°. Обезвоженный гидраргиллит (II кривая) свою высокотемпературную воду

теряет постепенно от 200 до 470°. Такой характер выделения воды из гидраргиллита цитируемый автор называет «цеолитным».

Кривая обезвоживания новокаледонского гидраргиллита (фиг. 2), записанная нами, дает потерю 28% H_2O до 200°, остальные 7% H_2O выделяются постепенно. Искусственный гидраргиллит (фиг. 3) теряет 25.5% H_2O до 200°, остальные 9.5% H_2O выделяются постепенно. Эти данные целиком подтверждают результаты исследования Швирша.



Фиг. 2. Кривая обезвоживания гидраргиллита из Новой Каледонии.

Тензиметрическая кривая гидраргиллита, полученная И. В. Борисевич, приближается к кривой нагревания: из 35% H_2O , находящихся в искусственном гидраргиллите, 8.3% выделяется в интервале 100—190°, около 20% H_2O выделяется между 190 и 200°, 2% H_2O уходят между 190—380° и остальные 5% воды — довольно резко между 380—460°. Диаграммы тензиметрических дан-

ных для искусственного гидраргиллита приведены на фиг. 4.

Для вишневогорского образца тензиметрическое исследование показывало, что вода в количестве 27% (из 33%) начинает удаляться при 250°. Оставшиеся 6% H_2O выделяются постепенно до 470° (фиг. 5).

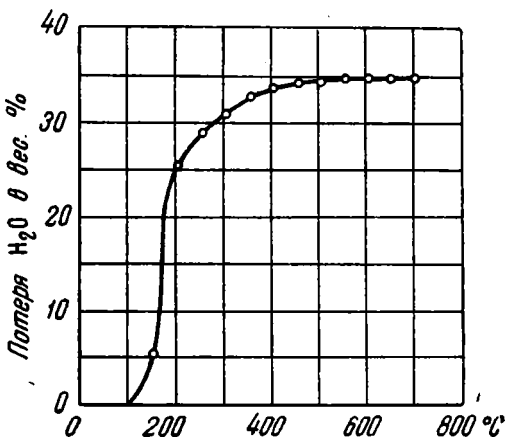
Дальнейшие наши исследования заключались в регистрации кривых нагревания обоих упомянутых выше образцов гидраргиллита и в записи обезвоживания их.

На кривой нагревания новокаледонского гидраргиллита нами отмечены три эндотермические остановки: 1) 290—297°, 2) 300—349° и 3) 518—562° (фиг. 6).

Кривая нагревания искусственного гидраргиллита дает подобный же результат. На ней наблюдаются также три эндотермических эффекта: 1) 190—200°, 2) 260—310° и 3) 490—550° (фиг. 7).

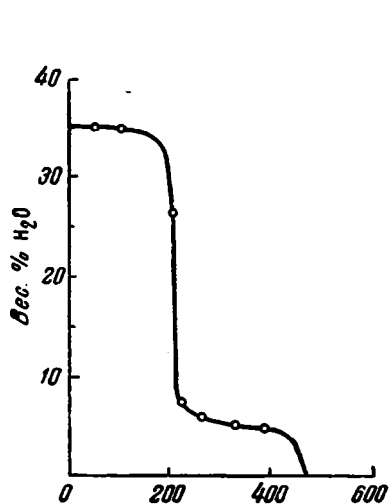
Для вишневогорского гидраргиллита, спорадические образования которого обнаружены Э. М. Бонштедт-Куплетской (1947), кривая нагревания дает также три эндотермических эффекта: 1) 250—260°, 2) 305—360° и 3) 550—575° (фиг. 8).

Первая реакция, протекающая в искусственном гидраргиллите в интервале 190—200°, в образце из Новой Каледонии обнаруживается в интервале 290—297°. Отмечается она резким эндотермическим эффектом, с очень узким температурным интервалом. На кривых нагревания природных минералов эта реакция отмечается всегда.

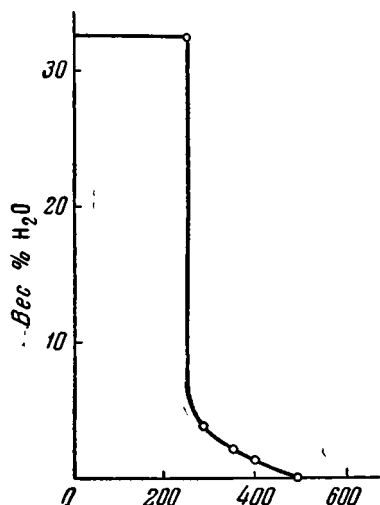


Фиг. 3. Кривая обезвоживания искусственного гидраргиллита.

На кривых нагревания препаратов, полученных в условиях низкотемпературного синтеза, как это было показано в работе Д. С. Белянкина, В. П. Бутузова и К. М. Феодотьева (1948), первый эндотермический эффект отсутствует (фиг. 9). Все три эндотермических эффекта кривых обезвоживания и тензиметрии связаны с потерей воды.



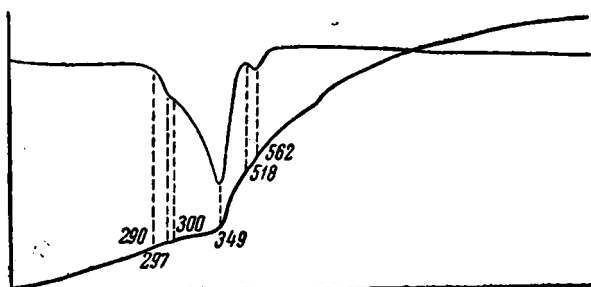
Фиг. 4. Тензиметрическая кривая искусственного гидрагиллита, по И. В. Борисевич.



Фиг. 5. Тензиметрическая кривая вишневогорского гидрагиллита.

Для природных образований потеря воды отмечается на кривых на-

гревания начиная с 290°. Искусственные образования начинают ее терять при 190°, причем Феодотьевым (1948) было показано, что на участке 190—200° происходит потеря $1/2$ мол. H_2O . Далее наступает перерыв в обезвоживании, и на втором участке 260—310° выделяется несколько более $1 1/2$ мол. H_2O . Наконец, в интервале 490—550° уходит последняя вода, и вещество переходит в безводный $\gamma - Al_2O_3$. По такому же пути идет обезвоживание и природного гидрагиллита с образованием того же $\gamma - Al_2O_3$.



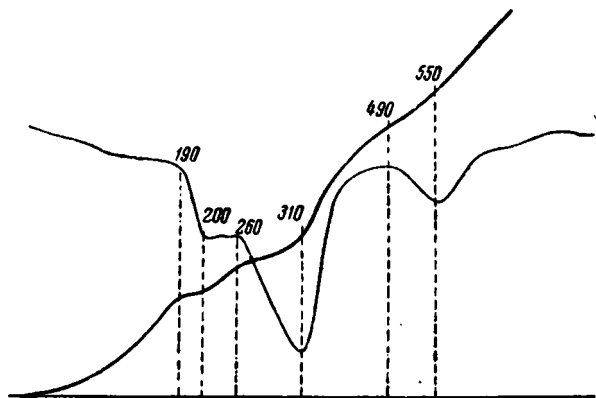
Фиг. 6. Кривая нагревания гидрагиллита из Новой Каледонии.

гревания начиная с 290°. Искусственные образования начинают ее терять при 190°, причем Феодотьевым (1948) было показано, что на участке 190—200° происходит потеря $1/2$ мол. H_2O . Далее наступает перерыв в обезвоживании, и на втором участке 260—310° выделяется несколько более $1 1/2$ мол. H_2O . Наконец, в интервале 490—550° уходит последняя вода, и вещество переходит в безводный $\gamma - Al_2O_3$. По такому же пути идет обезвоживание и природного гидрагиллита с образованием того же $\gamma - Al_2O_3$.

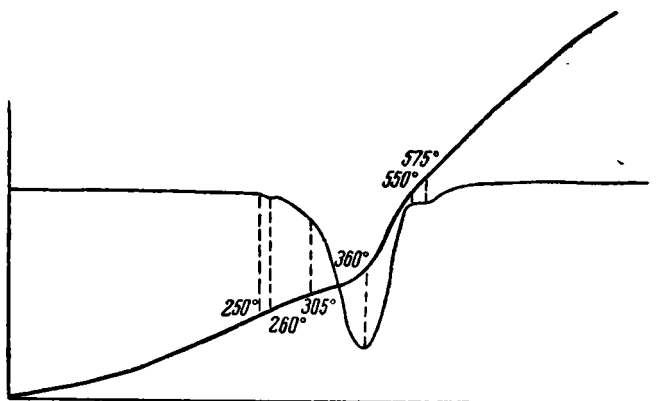
Бёмит — $AlO(OH)$

В 1925 г. Бёмом (Böhm, 1925) был получен искусственно кристаллический моногидрат, отличный от природного диаспора. Этот продукт, на

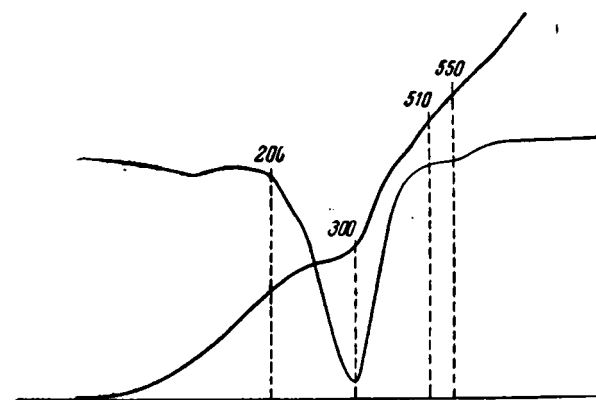
основании рентгеновского спектра, был им отождествлен с минералом глинозема, составляющим многие бокситы. Впоследствии, в 1930 г., Лаппаран



Ф и г. 7. Кривая нагревания искусственного гидратгиллита.



Ф и г. 8. Кривая нагревания вишневогорского гидратгиллита.



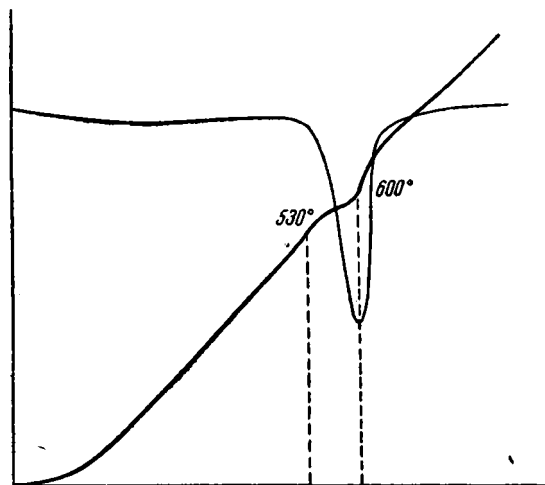
Ф и г. 9. Кривая нагревания гидратгиллита, синтезированного при 20°.

(Lapparent, 1930_{1,2}, 1935) выделил этот моногидрат из французских бокситов и дал ему наименование бёмита.

Бёмом (Böhm, 1925) моногидрат получался кристаллизацией гидрата глинозема в автоклаве при повышенной температуре и соответствующем ей давлении водяного пара. Швиршем (Schwirsch, 1933) бёмит синтезировался из гидрагиллита обезвоживанием его в автоклаве, при температуре 300° и давлении 20 кг/см², в течение 106 часов.

Однако бёмит, как было показано в предыдущем разделе, не получается при обезвоживании гидрагиллита, на что Швиршем не было обращено внимания. При этом образуется продукт, содержащий менее одной молекулы воды и при нагревании показывающий «цеолитный» характер ее связи.

Бёмит был также выделен из одного образца боксита Е. П. Левандо и изучен ею оптически и термически (Левандо, 1940), параллельно с бёмитом из французского боксита месторождения Мезоге (департамент



Ф и г. 10. Кривая нагрева вишневогорского бёмита.

Вар), а также искусственным, приготовленным по Бёму. Это было первое термическое изучение природного бёмита.

Кривые нагрева бёмита из карбоновых отложений и французского, обнаруживают одинаковые данные: эндотермический эффект разложения бёмита в интервале 474—505°.

Проведенное Левандо обезвоживание природного и синтетического бёмита показало также идентичность в диссоциации обоих образцов, протекающей в интервале 300—350°.

Химическая характеристика бёмита, недавно обнаруженного Э. М. Бонштедт-Куплетской в Вишневых горах в виде тонкого прожилка в нефелиновом сиените, приведена в табл. 3. Кристаллооптические константы его, по Бонштедт-Куплетской: $n_g = 1.661$, $n_p = 1.646$, $2V = +80-85^\circ$. Записанная нами кривая нагрева (фиг. 10) показала диссоциацию в интервале 530—600°. Тензиметрическая кривая, по И. В. Борисевич, — изотермическую диссоциацию при 520° (фиг. 11).

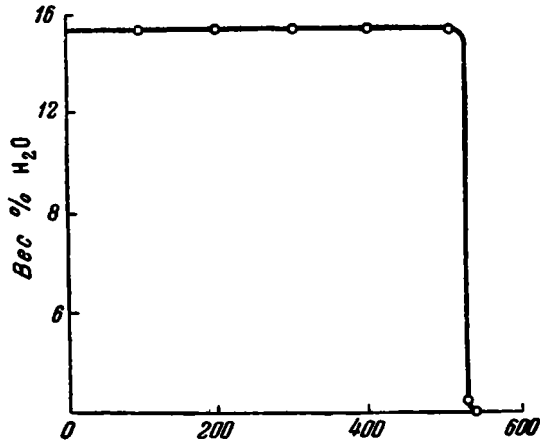
Наше исследование природного образца бёмита выявило интервал диссоциации 515—600°, близкий к таковому для вишневогорского образца и несколько отличающийся от данных Е. И. Левандо (1940). Обезвоживание бёмита по Швиршу приводит к образованию $\gamma - Al_2O_3$.

Диаспор — $\text{AlO}(\text{OH})$

Моногидрат глинозема в природе встречается в двух модификациях: в виде диаспора и в виде бёмита, описанного выше.

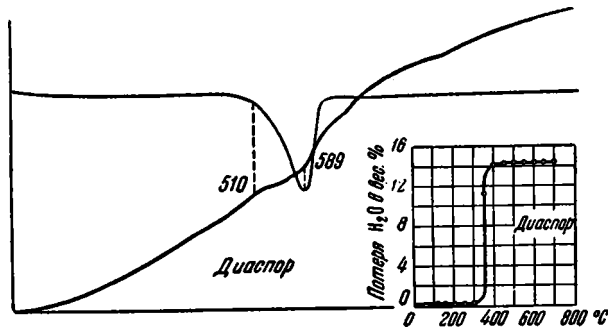
Диаспор образует вытянутые по одной оси ромбические таблитчатые кристаллы, иногда тонкие чешуйки и листоватые массы.

Наши исследования относились к одному уральскому образцу, охарактеризованному химическим анализом, помещенным в табл. 3. Оптические константы его следующие: $n_g = 1.745$, $n_p = 1.705$, $2V = +85^\circ$.



Ф и г. 11. Термическая кривая верховоуральского бёмита.

Впервые термический анализ этого минерала был опубликован Н. С. Курнаковым и Г. Г. Уразовым (1924). На кривой нагревания диаспора отразилась эндотермическая реакция диссоциации минерала с началом при 518° .



Ф и г. 12. Кривая нагревания и обезвоживания уральского диаспора.

В работе Швирша приводится кривая обезвоживания природного образца диаспора. Так же как и кривая нагревания, она указывает на выделение воды в один прием между 342 и 400° .

Термические исследования уральского образца заключались в регистрации кривой нагревания, и в обезвоживании вещества диаспора.

На кривой нагревания отмечается четкий интервал обезвоживания диаспора между 510 и 590° . Кривая обезвоживания указывает на диссоциацию между 300 и 400° (фиг. 12). Обезвоживание диаспора приводит

Температуры термических эффектов гидратов глинозема

Название минерала	Эндотермические эффекты, °С			Автор исследования
	I	II	III	
Гидраргиллит новокаледонский	290—297	300—349	518—562	Феодотьев Бонштедт-Куплетская (1947)
Гидраргиллит вишневогорский	250—260	305—360	550—575	
Гидраргиллит искусственный	190—200	260—310	490—550	Феодотьев
Бёмит из карбоновых отложений	—	—	515—600	Феодотьев
Бёмит вишневогорский	—	—	530—600	Феодотьев
Бёмит из карбоновых отложений	—	—	474—505	Левандо (1940)
Бёмит искусственный	—	—	474—505	Левандо (1940)
Диаспор уральский	—	—	510—590	Феодотьев

Таблица 3

Химические анализы гидратов глинозема

Название минералов	Гидраргиллит (гипсбит) новокаледонский		Гидраргиллит искусственный	Диаспор уральский		Бёмит вишневогорский
	Музея Ленингр. политехн. инст.			Д. С. Веляя кика		
Коллекция	Е. А. Свержинская		К. М. Феодотьева		Э. М. Бонштедт-Куплетской	
Аналитики	Е. А. Свержинская		Ю. Н. Кипович		Н. И. Влодавец	
Химич. состав	Вес. %	Теорет. состав	Вес. %	Вес. %	Теорет. состав	Вес. %
	Al ₂ O ₃	63.20		65.35	64.43	
Fe ₂ O ₃	0.03	—	0.04	1.36	—	0.62
SiO ₂	0.32	—	0.18	0.37	—	0.87
TiO ₂	—	—	—	0.19	—	—
CaO	0.11	—	0.05	0.04	—	0.14
MgO	0.04	—	Нет	0.08	—	—
K ₂ O+Na ₂ O	0.04	—	0.12	—	—	—
H ₂ O ⁺	35.74	34.65	34.94	14.79	15.03	15.30
H ₂ O ⁻	0.86	—	0.21	0.07	—	0.29
Сумма	100.34	100.00	99.97	100.16	100.00	100.08

к образованию новой кристаллической фазы со светопределением $n_g = 1.675$ и $n_p = 1.663$ (Schwirsch, 1923). Рентгеновское исследование обезвоженного при 400° образца и сравнение с данными такового для корунда дает совпадающие дебаеграммы, на основании чего Швириш указывает на существование перехода диаспора в корунд, хотя светопределение для корунда значительно выше определенного им.

В табл. 2 сведены температуры диссоциации описанных минералов, полученные на основе кривых нагревания.

Заклучение

Термическое исследование минералов группы гидратов глинозема, проведенное нами при помощи всех существующих методик, дает возможность сделать ряд выводов.

Нагревание гидрагиллита, как было показано, приводит к промежуточному образованию бёмитовой формы, характеризующейся меньшим количеством воды («цеолитная» вода, по Швиршу). В согласии с этим подобные же результаты дают и тензиметрические кривые (фиг. 4, 5 и 11).

Природный и искусственный гидрагиллиты тождественны между собой, что также относится и к бёмитам. Диаспор, безусловно, являющийся особой структурной разновидностью моногидрата глинозема, характеризуется специальной рентгеноструктурой и оптическими константами, термически же он неотличим от бёмита.

Рассмотренная группа минералов носит название — гидраты глинозема. Составляющие ее образования вряд ли, однако, можно считать просто гидратами. Входящие в них гидроксильные группы занимают места кислорода (Белов, 1947, стр. 134).

Термическое исследование подтверждает такое строение бёмита и диаспора. Выделение воды из них происходит при достаточно высоких температурах в один прием. Это заставляет предполагать симметричное расположение гидроксильных групп в полиэдрах, подтверждая таким образом выведенную для них структуру.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М., Изд. Акад. Наук СССР, 1947.
- Белянкин Д. С., Бутузов В. П. и Феодотьев К. М. Об одной особенности кривой нагревания гидрагиллита. Пробл. сов. почвовед., 1949, 15, 18. М., Акад. Наук СССР, 1949.
- Бонштедт-Куплетская Э. М. О гидратах глинозема из нефелиновых пегматитов Вшневых гор. Зап. Мин. общ., 1947, 66, 246.
- Куриakov Н. С. и Уразов Г. Г. Кривые нагревания тихвинских бокситов. Изв. Инст. физ.-хим. анализа, 1924, 2, 495.
- Ларсен Е. и Берман Г. Определение прозрачных минералов под микроскопом. Л.— М., ОНТИ, 1937.
- Левандо Е. П. Сравнительное изучение природного бёмита из тихвинских и французских бокситов и искусственного бёмита. Тр. 3 Совещ. по экспер. мин.. М.— Л., Акад. Наук СССР, 1940, 153.
- Феодотьев К. М. К вопросу о термической диссоциации трехводного гидрата глинозема. Сб. «Акад. Д. С. Белянкину к 75-летию со дня рождения и 45-летию научной деятельности». М., Акад. Наук СССР, 1946, 484.
- Achenbach H. Thermischer Abbau von synthetischem Hydrargillit und die dabei entstehenden Phasen. Chem. d. Erde, 1931, 6, 307.
- Böhm J. Ueber Aluminium- und Eisenhydroxyde. Zs. anorg. Chem., 1925, 149, 203.
- De Lapparent J. (1). Les bauxites de la France méridionale, p. 6. Paris, 1930.
- De Lapparent J. (2). Les minéraux des bauxites françaises. Bull. Soc. Franç. min., 1930, 53, 261.
- De Lapparent J. Les hydroxydes d'aluminium des argiles bauxitiques de l'Ayrshire (Écosse). Bull. Soc. Franç. min., 1935, 58, 246.
- Schwirsch H. Thermischer Abbau der natürlichen Hydroxyde des Aluminiums und des dreiwertigen Eisens. Chem. d. Erde, 1933, 8, 252.

К. М. ФЕОДОТЪЕВ

ВОДНЫЕ БОРАТЫ

1. ВВЕДЕНИЕ

Водные бораты представляют собой соединения полиборных кислот (главным образом гексаборной) со щелочами и щелочными землями. Многие из известных боратов до последнего времени представляли лишь минералогический интерес. К таковым относится, например, ссайбелиит, образующий, как оказывается, значительные скопления. Нашему исследованию подверглись бораты из Западного Казахстана.

Бораты представляют собой минералы бесцветные или белые; многие из них обладают стекляннм блеском. Удельный вес небольшой. Твердость не превышает 4.

При нагревании все водные бораты отдают воду в определенных интервалах температур. Многие, кроме того, показывают экзотермические реакции, отвечающие, по видимому, кристаллизации аморфизованной молекулы. При дальнейшем нагревании почти все расплавляются, не достигая 1000°.

Нами изучены следующие бораты:

I. Кальциевые

1. Инноит
2. Колеманит
3. Пандермит

II. Магниеые

4. Индерит
5. Курнаковит
6. Ссайбелиит

III. Кальциево-магниеые и кальциево-натриеые

7. Индерборит
8. Гидроборацит
9. Улексит

2. КАЛЬЦИЕВЫЕ БОРАТЫ

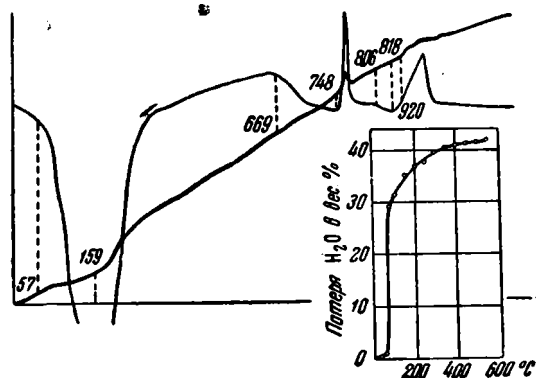
а) Инноит — $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

Ниже приводятся данные для минерала с Индерского озера (Каз. ССР). Оптические данные его, по А. М. Болдыревой (1936), следующие: $n_g = 1.516$, $n_m = 1.505$, $n_p = 1.495$, $n_g - n_p = 0.021$, $2V = -84^\circ$. Химический анализ этого образца приведен в табл. 1 (см. стр. 101).

Впервые термическое исследование иниоита опубликовано А. Н. Волковым по данным Лаборатории высоких температур ВСЕГЕИ (1937) и Н. С. Курнаковым, А. В. Николаевым и В. И. Николаевым (1937). Эти работы носили предварительный характер.

В 1937 г. А. М. Болдыревой была опубликована кривая нагревания иниоита, полученная К. М. Феодотьевым и Е. В. Донской (Болдырева, 1937). На ней отмечены два эндотермические эффекта — в интервале температур 57—159° и 669—748°, и два экзотермические — при температурах 748 и 818° (фиг. 1).

А. В. Николаев (1947) приводит несколько иные данные: четыре эндотермические эффекта при 95, 100—130, 395 и 655° и один экзотермический при 740°.



Фиг. 1. Кривая нагревания и обезвоживания иниоита.

Повидимому, А. В. Николаевым пропущен экзотермический эффект при 818°, соответствующий полиморфному превращению в кристаллической среде, получившейся из аморфного состояния, которое предшествовало первой экзотермике.

А. Г. Курнаковой (1947) опубликованы, в числе других, кривые нагревания индерского и синтетического иниоитов. Данные для природного иниоита полностью совпадают с таковыми по А. В. Николаеву. Синтетический иниоит повторяет все эндотермические эффекты, а экзотермический эффект двойной: при температурах 740 и 785°. Данные А. Г. Курнаковой, таким образом, ничего нового не прибавляют.

Нагревание иниоита сопровождается выделением воды. Опыты по обезвоживанию, описанные в 1940 г. В. П. Ивановой и К. М. Феодотьевым, а также А. В. Николаевым (1947), показывают, что 75% (около 10 мол.) воды выделяются до 100° (точнее при 80°). Фактические данные обеих работ совпадают; А. В. Николаев из своих данных делает вывод, что иниоит теряет здесь шесть молекул воды и переходит в семиводный гидрат-мейергофферит. Далее он отмечает также 3.5-водное соединение, считая, что последние 3.5 мол. воды выделяются постепенно. Кривая нагревания, к сожалению, не отражает этой ступенчатости выделения воды.

Наблюдающаяся при 740° экзотермическая реакция присуща почти всем боратам и заключается в кристаллизации аморфизованного распада вещества. Относительно происхождения второго экзотермического эффекта, к сожалению, мы не имеем прямых указаний; этот эффект требует дальнейшей работы по его расшифровке.

б) Колеманит — $\text{Ca}_2\text{V}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Впервые найден в Калифорнии, где он является одним из промышленных минералов.

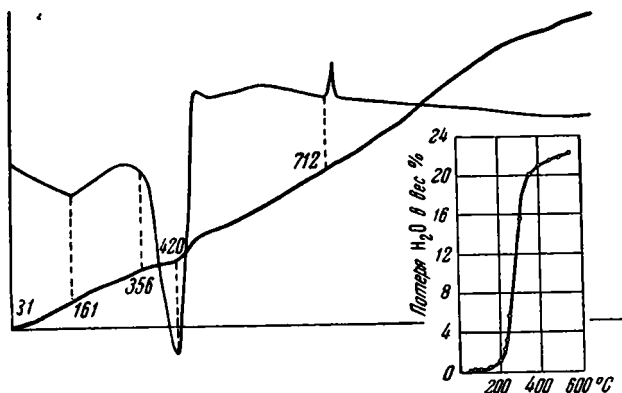
Нами исследовался минерал с Индерского озера. Оптические данные для него следующие: $n_g = 1.614$, $n_m = 1.592$, $n_p = 1.586$, $2V = +56^\circ$. n_p совпадает с (010), $n_g \wedge [001] = 84^\circ$. Химическая характеристика приведена в табл. 1 (стр. 101).

Термическое изучение этого минерала производилось одновременно во Всесоюзном геологическом институте (ВСЕГЕИ) и в Институте общей и

неорганической химии (ИОНХ) АН СССР. По данным К. М. Феодотьева и Е. В. Донской (Болдырева, 1937), на кривой нагревания наблюдается большой эндотермический эффект в интервале 356—420° и экзотермический эффект при 712° (фиг. 2).

А. В. Николаев (1947, табл. 38) дает для колеманита следующие температуры термических эффектов: эндотермические — при 320—380°, 380—400° и 410°; экзотермический — в интервале 710—770°.

К сожалению, у цитируемого автора нет соответствия между данными, сведенными в таблицу, и приведенной кривой. Выше мы повторили табличные данные, на кривой же виден большой эндотермический эффект, начало которого не отмечено, а конец обозначен 410°. Экзотермический эффект не имеет температуры начала. Конец помечен 780°. Кроме того, нанесен ряд температур, не обусловленных какими-либо ясными эффектами на кривой нагревания; они не нашли себе отражения и в приведенной автором табл. 38. Учитывая такое состояние фактического материала в исследовании А. В. Николаева, мы считаем, что для колеманита существует одна эндотермическая реакция при 356° и одна экзотермическая при 712°. Первая из этих реакций соответствует обезвоживанию вещества и распаду структуры.



Фиг. 2. Кривая нагревания и обезвоживания колеманита.

А. В. Николаев (1947) указывает на наличие последовательного скачкообразного обезвоживания с образованием 4- и 2-водного гидратов, а также на возможность образования одноводного гидрата.

Так как других указаний по поводу различной степени гидратации в литературе мы не встречали, приводим данные А. В. Николаева, хотя наши данные по обезвоживанию показывают один интервал выделения основной массы воды между 200 и 350°. Никаких перегибов на кривой мы не наблюдали. На фиг. 2 приведена полученная нами кривая обезвоживания.

Экзотермический эффект соответствует кристаллизации вещества, аморфизованного обезвоживанием.

Экзотермический эффект соответствует кристаллизации вещества, аморфизованного обезвоживанием.

в) Пандермит — $\text{Ca}_4\text{V}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Впервые найден в Пандермо (Малая Азия).

Термические исследования произведены нами на материале с Индерского озера. Оптическая характеристика пандермита следующая: $n_g = 1.593$, $n_m = 1.585$, $n_p = 1.574$. Двуосный, отрицательный. В табл. 4 (стр. 101) приведены два имеющиеся химические анализа индерского пандермита. Они более или менее сходны между собой и из них вытекают следующие молекулярные отношения основных окислов:

$$1. \text{CaO} : \text{V}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 4.0 : 4.8 : 6.9.$$

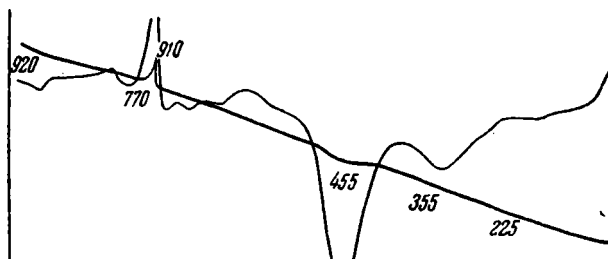
$$2. \text{CaO} : \text{V}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} \approx 4.0 : 4.8 : 7.0.$$

Характерно, что почти во всех боратах стехиометрия окислов нарушена. Так, например, отношение $\text{RO} : \text{V}_2\text{O}_5$ для гидроборачита равно 2 : 2.83, для иниота 2 : 2.88, для колеманита 2 : 2.92, для курнаковита 2 : 2.81, для индерита 2 : 2.87. Во всех случаях, как и в пандермите, наблюдается заниженное количество V_2O_5 . Авторы пересчетов принимали для этих минералов отношение равным 2 : 3. Естественно, по аналогии, и для пандермита построить формулу с отношением:



Ее мы и принимаем для индерского пандермита: $4\text{CaO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Термическое исследование было впервые произведено А. В. Николаевым (1937). Его исследования показали наличие двух эндотермических эффектов: в интервале температур 225—355° и с началом при 455°, и одного экзотермического эффекта в интервале температур 770—910°.



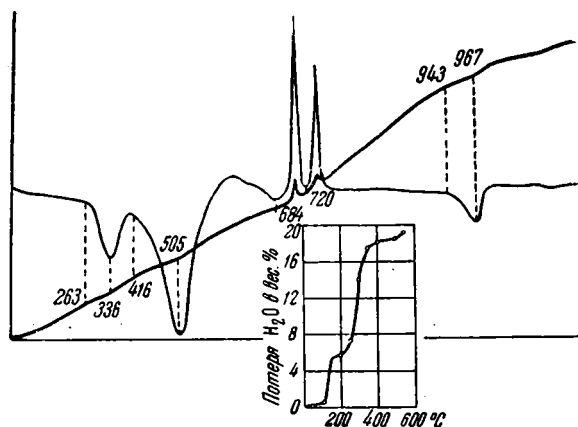
Фиг. 3. Кривая нагревания пандермита, по А. В. Николаеву.

В это же время термическим исследованием пандермита занимались в Лаборатории высоких температур К. М. Феодотьев и Е. В. Донская (Болдырева, 1937). На полученной этими авторами кривой нагревания пандермита наблюдаются два эндотермические

эффекта в интервалах температур: 263—336° и 416—505°, два экзотермические — при 684 и 720°.

На фиг. 3 и 4 приведены кривые нагревания по А. В. Николаеву и по К. М. Феодотьеву с Е. В. Донской. На первом рисунке (фиг. 3) после большого экзотермического эффекта явно наблюдается второй, меньший эффект, не учтенный автором.

Первые два эндотермические эффекта отвечают дегидратации пандермита. Во время первой эндотермической реакции, по микротензиметрическим исследованиям И. В. Борисевич, выделяется 2 мол. H_2O , во время второй — 3.5 мол. H_2O . Полторы молекулы выделяются постепенно при более высоких температурах. Таким образом, мы получаем при нагревании пандермита переход из семиводного гидрата в пятиводный и уже затем, после удаления из последнего 3.5 мол. H_2O , происходит распад молекулы пандермита и аморфизация вещества.



Фиг. 4. Кривая нагревания и обезвоживания пандермита.

Аморфизованная молекула ассоциируется в кристаллическое вещество. Реакция кристаллизации протекает с большим тепловым эффектом при температуре 684°.

Происхождение второго экзотермического эффекта осталось не выясненным.

Т а б л и ц а 1

Химические анализы кальциевых боратов с Индерского озера Казахской ССР (аналитик Е. Н. Егорова)

Компоненты	Иниопт Ca ₃ B ₄ O ₁₁ ·13H ₂ O		Колеманит Ca ₃ B ₄ O ₁₁ ·5H ₂ O		Пандермит Ca ₄ B ₁₀ O ₁₁ ·7H ₂ O			
	Вес. %	Молек. колич.	Вес. %	Молек. колич.	Месторожд. № 36		Месторожд. № 28	
					Вес. %	Молек. колич.	Вес. %	Молек. колич.
SiO ₂	Не обн.	—	0.07	—	0.08	—	0.07	—
Al ₂ O ₃	} 0.07	—	0.06	—	0.08	—	0.05	—
Fe ₂ O ₃		—	0.01	—	0.04	—	0.03	—
MnO	—	—	Следы	—	Следы	—	Следы	—
CaO	20.34	363	27.37	489	32.41	578	32.34	577
MgO	0.08	—	0.10	—	0.41	—	0.11	—
Na ₂ O	} 0.09	—	} 0.10	—	} 0.10	—	} 0.11	—
K ₂ O		—		—		—		
B ₂ O ₃	36.57	522	49.92	713	48.50	693	48.76	697
Cl ₂	Не обн.	—	Следы	—	Следы	—	Следы	—
SO ₃	Не обн.	—	0.09	—	0.09	—	0.28	—
CO ₂	Не обн.	—	Не обн.	—	Не обн.	—	Не обн.	—
H ₂ O выше 105°	} 43.00	2400	22.69	1261	18.02	1001	18.12	1006
H ₂ O при 105°			—	0.04	—	0.50	—	0.50
Нераств. остаток	0.04	—	Нет	—	Нет	—	—	—
Сумма	100.19	—	100.45	—	99.93	—	100.37	—

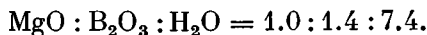
3. МАГНИЕВЫЕ БОРАТЫ

а) Индерит — Mg₂B₆O₁₁·15H₂O

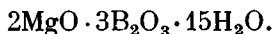
Минерал впервые найден в Индере (Каз. ССР). Сrostки кристалликов с обликом псевдоромбических призм образуют стяжения-желвачки, рассеянные в кирпично-красных глинах.

Оптические свойства, по А. М. Болдыревой (Болдырева и Егорова, 1937): двусный, отрицательный, 2V — большой. Ng = 1.504, Nm = =1.488, Ng ∩ C = 5°. (Np определить не удалось). Химический анализ приведен в табл. 2 (стр. 104).

Главные окислы находятся в следующем соотношении:



Принимая во внимание, что недостаток B₂O₃ свойствен всем индерским боратам, эмпирическую формулу эту приводим к такому простому виду:

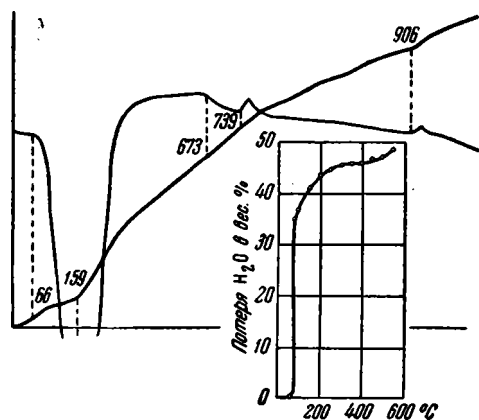


Впервые термическое исследование этого минерала было выполнено в Лаборатории высоких температур ВСЕГЕИ К.М. Феодотьевым и Е.В. Донской (Болдырева, 1937). На кривой нагревания индерита они получили два

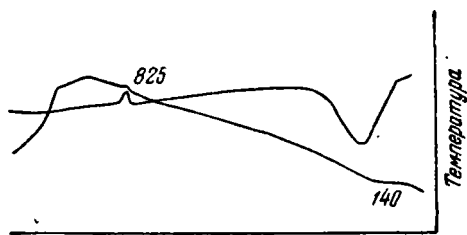
эндотермические эффекта: в интервале температур 66—159° и 673—739°, и два экзотермические — при 739 и 906° (фиг. 5).

А. В. Николаев (1947) приводит в своей работе также кривую нагревания индерита, но с одним только эндотермическим эффектом при 140° и одним экзотермическим — при 825° (фиг. 6).

Как показывают опыты по обезвоживанию (фиг. 5), вода индерита начинает выделяться при 60°. Главная ее масса кончает выделяться



Фиг. 5. Кривая нагревания и обезвоживания индерита.



Фиг. 6. Кривая нагревания индерита, по А. В. Николаеву.

при 150°. Следовательно, эндотермический эффект является отражением реакции дегидратации.

Один из экзотермических эффектов соответствует реакции образования кристаллического вещества; за счет чего происходят два других эффекта — эндотермический и экзотермический — неясно.

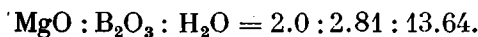
Опубликованные А. Г. Курнаковой (1947) новые данные по кривым нагревания индерского и синтетического индерита подтверждают наши данные как по виду кривой нагревания, так и по температурам возникновения реакций.

б) Курнаковит — $Mg_2B_6O_{11} \cdot 13H_2O$

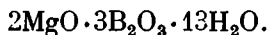
Минерал впервые найден на Индерском озере в 1938 г.

Оптическая характеристика его следующая: минерал двуосный, отрицательный, угол $2V$ около 80°. $N_g = 1.525$, $N_m = 1.510$, $N_p = 1.489$.

Твердость курнаковита 3. Удельный вес 1.85. Химическая характеристика приведена в табл. 2. Из данных химического анализа следует, что отношение главных окислов равняется:



Основываясь на общих положениях для индерских боратов, эти данные сводим к эмпирической формуле следующего вида:



Термическая характеристика впервые получена в Лаборатории высоких температур ВСЕГЕИ Х. С. Никогосяном. Установленная им кривая нагревания показывает только один термический эффект в интервале температур 81—105°. Экзотермические реакции, характерные для боратов, отсутствуют.

Эндотермический эффект соответствует дегидратации минерала. Обращают на себя внимание два момента — отсутствие экзотермического эффекта и очень низкая температура дегидратации. Первое обстоятельство указывает на родство курнаковита с ссайбелиитом, хотя курнаковит более богат водой.

Найден курнаковит в линзе среди ссайбелиитовых отложений. Несомненно, между обоими минералами имеется связь.

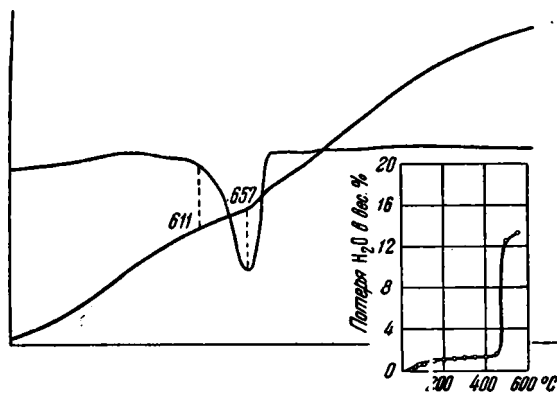
В опубликованных материалах кривая нагревания курнаковита отсутствует.

в) Ссайбелиит (β -ашарит)— $MgHBO_3$

Впервые найден в Венгрии в 1861 г. (Schaller, 1928). Наши термические исследования производились над минералом с Индерского озера, именованным ашаритом. Образец этого минерала характеризуется следующими оптическими данными: $N_g = 1.646 \pm 0.004$, $N_m = 1.642 \pm 0.002$, $N_p = 1.575 \pm 0.002$, $2V$ — малый, отрицательный. Для немецкого ашарита в справочнике Ларсен-Бермана находим: $N_g = N_m = 1.550$, $N_p = 1.530$. Как видим, по светопреломлению оба минерала сильно различаются между собою.

Впоследствии этот минерал был назван β -ашаритом, в отличие от немецкого α -ашарита. Химический состав обоих минералов, а также описанных ранее Н. У. Эльсвортом и Е. Пуатевином камселлита (1921) и Лове и Славицом — ссайбелиита (1911), укладываются в одни и те же пределы.

В 1939 г. было опубликовано в Докладах Академии Наук СССР сообщение Т. Н. Агафоновой и Е. В. Искуль (1939) об идентичности индерского ашарита и камселлита как по химическому составу, так и по оптическим свойствам и структурным особенностям (идентичные дегидраграммы).



Фиг. 7. Кривая нагревания и обезвоживания ссайбелиита.

В то же время В. Т. Шеллером (Schaller, 1928) была установлена идентичность камселлита и ссайбелиита, а в более поздней работе этот же автор (Schaller, 1942), располагавший и индерским образцом (β -ашаритом), после тщательных оптических и рентгеноаналитических исследований приходит к выводу об идентичности всех магниальных боратов типа $MgHBO_3$ и относит их к ссайбелииту. И, повидимому, он прав, так как приоритет среди этих, одинаковых по составу, по оптическим данным и структуре образований принадлежит ссайбелииту, как описанному значительно ранее других.

На этом основании и мы будем называть индерский минерал состава $MgHBO_3$ ссайбелиитом, отождествляя с ним β -ашарит.

Химические данные для ссайбелиита с Индерского озера приведены в табл. 2. Термическое исследование его было произведено в 1935 г., одновременно в Лаборатории высоких температур ВСЕГЕИ и в ИОНХ. Полученные кривые нагревания идентичны. Совпадают они с нашими новыми данными.

Ссайбелиит из всех водных боратов дегидратируется и распадается при наивысшей температуре 611°. На кривой нагревания наблюдается один эндотермический эффект в интервале температур 611—657°. Обычной для водных боратов экзотермической реакции здесь не существует (фиг. 7).

При обезвоживании минерала 12% из имеющихся 13% воды выделяются в интервале 450—500°. При этом, повидимому, осуществляется распад молекулы, и в конце обезвоживания начинает лететь борный ангидрид.

Обезвоживание протекает здесь за счет выделения гидроксильного иона, входящего в структуру молекулы ссайбелиита. Таким образом, вода его должна носить конституционный характер, почему она и выделяется при столь высокой температуре (611°).

Таблица 2

Химические анализы магниевых боратов с Индерского озера
(аналитик Е. Н. Егорова)

Компоненты	Индерит Mg ₃ B ₆ O ₁₁ ·15H ₂ O		Курнаковит Mg ₃ B ₆ O ₁₁ ·13H ₂ O		Ссайбелиит MgHBO ₃	
	Вес. %	Молек. колич.	Вес. %	Молек. колич.	Вес. %	Молек. колич.
SiO ₂	0.13	—	0.10	—	0.20	—
Al ₂ O ₃	0.02	—	} 0.20	—	0.16	—
Fe ₂ O ₃	0.32	—		—	0.13	—
MnO	{ Не опр.	—	Не опр.	—	0.02	—
CaO	0.16	—	0.16	—	Не обн.	—
MgO	14.65	363	15.46	383	46.70	1161
K ₂ O	} 0.17	—	} Не опр.	—	0.26	—
Na ₂ O		—		—	0.20	—
B ₂ O ₃	36.20	520	37.58	540	40.85	583
Cl ₂	Не опр.	—	Не опр.	—	0.11	—
SO ₃	Не опр.	—	Не опр.	—	0.63	—
CO ₂	0.17	—	Не опр.	—	Не обн.	—
F ₂	—	—	0.14	—	—	—
H ₂ O выше 105°	} 48.20	2675	} 47.09	2614	10.95	608
H ₂ O при 105°					—	—
Нераств. остаток	—	—	0.20	—	—	—
Сумма	100.02	—	100.93	—	100.59	—
— O = F	—	—	0.06	—	—	—
— O = Cl	—	—	—	—	0.03	—
Всего	—	—	100.87	—	100.56	—

4. КАЛЬЦИЕВО-МАГНИЕВЫЕ И КАЛЬЦИЕВО-НАТРИЕВЫЕ БОРАТЫ

а) Индерборит — CaMgB₆O₁₁·11H₂O

Минерал этот был найден на Индерском озере в 1940 г. (Горшков, 1941).

Так как этот минерал новый, приводим его физические свойства. Индерборит бесцветен, прозрачен и обладает сильным стекляннным блеском; хрупок. Спайность совершенная по [100]. Твердость 3.5. Удельный вес 2.004.

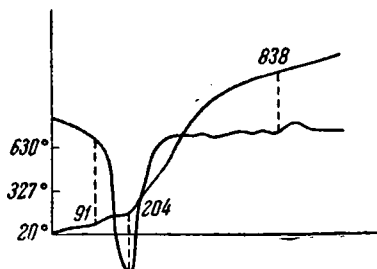
Оптические данные по Н. Ю. Икорниковой-Леммлейн (1944): Ng = = 1.530, Nm = 1.512, Np = 1.482; 2V = — 77°; Np ∩ C = 2.5°.

Химический состав индерборита приведен в табл. 3 (стр. 107). Как видим, химически минерал оказывается родственным гидроборациту. Отличает его от последнего наличие пяти лишних молекул воды: гидроборацит — $6\text{H}_2\text{O}$, индерборит — $11\text{H}_2\text{O}$.

Термическое исследование этого минерала было произведено в Лаборатории высоких температур ВСЕГЕИ В. П. Ивановой (Игорникова-Леммлейн, 1944).

На кривой нагревания (фиг. 8) наблюдается один большой эндотермический эффект в интервале температур $91-204^\circ$ и один экзотермический эффект при 838° .

Эндотермическая реакция, отвечающая обезвоживанию вещества, протекает за один прием. Экзотермическая — обозначает общую для всех боратов кристаллизацию аморфизованного вещества.



Фиг. 8. Кривая нагревания индерборита, по В. П. Ивановой.

б) Гидроборацит — $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

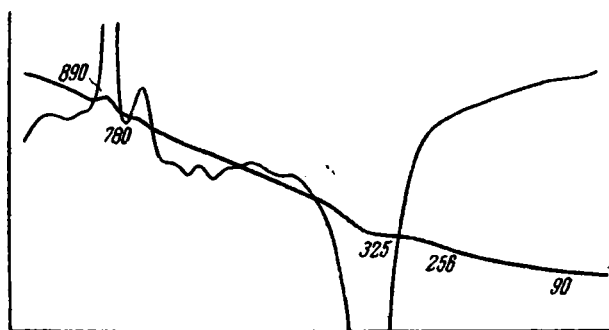
Гидроборацит был впервые найден Гессом и Вёртом в коллекции кавказских минералов и описан в 1834 г. (Hess, 1834).

Нами был термически исследован образец гидроборацита с Индерского озера.

Оптические данные его, по А. М. Болдыревой (1936), следующие: $N_g = 1.571$, $N_m = 1.534$, $N_p = 1.522$; $2V = +60^\circ$; $N_p \wedge C = 33^\circ$.

В табл. 3 приведен химический анализ этого образца.

Термическое исследование гидроборацита было впервые произведено в Лаборатории высоких температур ЦНИГРИ в 1935 г. (Волков, 1937) и



Фиг. 9. Кривая нагревания гидроборацита, по А. В. Николаеву.

одновременно в Институте общей и неорганической химии (ИОНХ) Академии Наук СССР (Курнаков и др., 1937) на материале с Индерского озера.

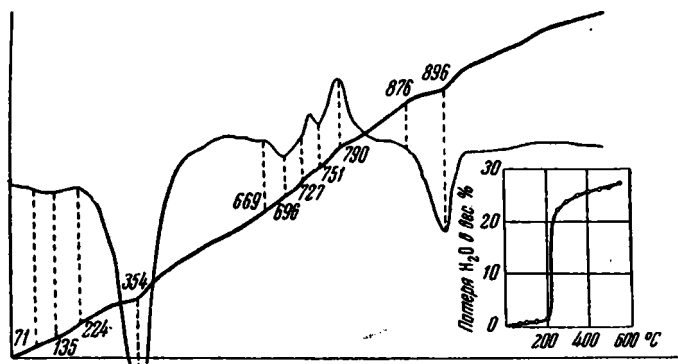
Как первая, так и вторая работы показывают только первые шаги в термическом исследовании боратов.

Дальнейшие исследования А. В. Николаева (1937) показали, что при нагревании гидроборацита наблюдается: эндотермическая реакция при 314° и экзотермические реакции при 782° и 810° (фиг. 9).

В 1937 г. в работе А. М. Болдыревой (1937) была опубликована часть незаконченного к тому времени исследования по индерским боратам, про-

водившегося К. М. Феодотьевым и Е. В. Донской. Эти авторы на кривой нагревания гидроборацита нашли: эндотермические реакции в интервале 224—354° и 669—696° и экзотермические реакции при 727 и 751°. Кроме того, ими отмечено плавление вещества при 876° (фиг. 10).

На кривой нагревания гидроборацита, опубликованной А. В. Николаевым (фиг. 9), есть эндотермическая остановка, предшествующая первой



Фиг. 10. Кривая нагревания и обезвоживания гидроборацита.

экзотермической, но она автором не учтена и для нее в таблице не приведены температурные данные.

Нагревание гидроборацита приводит к обезвоживанию вещества, сопряженному с разрушением структуры минерала.

Первый эндотермический эффект соответствует потере большей части воды. А. В. Николаев (1947), на основании опытов по обезвоживанию, устанавливает наличие двух гидратов — с 4.5 мол. H_2O и одноводного. Наши опыты по обезвоживанию показывают (фиг. 10), что главная масса воды выделяется скачкообразно в один прием до температуры 250°, лишь 0.2 мол. всей воды выделяется плавно при более высоких температурах. По микротензиметрическим определениям И. В. Борисевич (1948) при 230° выделяется 1.5 мол. H_2O , при 250° 2 мол. H_2O , остальные 2.5 мол. H_2O выделяются постепенно в интервале 250—600°. Следовательно, мы имеем гидраты: 6-водный гидроборацит и 4.5-водный. Остальная вода носит конституционный межпакетный характер.

Причина экзотермических эффектов окончательно не установлена. По всей вероятности, первый из них соответствует переходу аморфного вещества в кристаллическое, ангидридоподобное. Второй эффект, по видимому, связан с полиморфным превращением в закристаллизованном ангидриде.

в) Улексит — $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$

Синоним — борнатрокальцит.

Термическое исследование производилось нами на материале с Индерского озера.

Оптическая характеристика использованного образца следующая: $N_g = 1.519$, $N_m = 1.505$, $N_p = 1.496$; $2V = +78^\circ$.

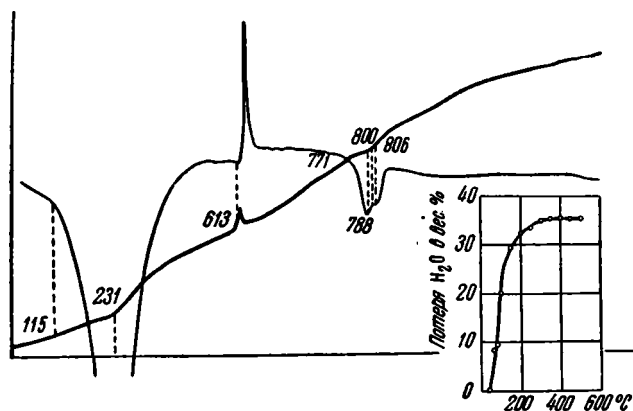
Химическая характеристика приведена в табл. 3.

Первое термическое исследование было произведено Т. Л. Валькером (Walker, 1921) на образце из провинции Маритайм. Записанная кривая обезвоживания дала два участка потери воды. Первый участок начинается

с 51° и заканчивается на 60°. Потеря воды в этом температурном интервале составляет 9%. Небольшой температурный интервал в 20° отделяет этот участок от следующего, непрямолинейного участка, занимающего трехсотградусный интервал, на протяжении которого теряется 25% воды (из 35,38% H₂O в образце).

Кривые нагревания, как и для всех боратов, записаны были впервые и одновременно в Лаборатории высоких температур ВСЕГЕИ и ИОНХ Академии Наук СССР.

На кривой нагревания уллексита большой эндотермический эффект наблюдается в интервале температур 115—231°. Экзотермический эффект констатирован при 613° (фиг. 11).



Фиг. 11. Кривая нагревания и обезвоживания уллексит

Таблица 3

Химический анализ кальциево-магниевых и кальциево-натриевых боратов с Индерского озера (аналитики М. М. Тихомирова и Е. Н. Егорова)

Компоненты	Индерборит CaMgV ₂ O ₁₁ ·11H ₂ O		Гидроборанит CaMgV ₂ O ₁₁ ·6H ₂ O		Уллексит NaCaV ₂ O ₆ ·8H ₂ O	
	Вес. %	Молек. колич.	Вес. %	Молек. колич.	Вес. %	Молек. колич.
SiO ₂	Не опр.	—	Не обн.	—	0.25	—
Al ₂ O ₃	} 0.02	—	} 0.06	—	} 0.07	—
Fe ₂ O ₃		—		—		—
MnO	Не опр.	—	Не опр.	—	Не обн.	—
CaO	11.16	199.3	13.86	248	14.12	252
MgO	8.01	198.7	9.93	247	0.11	—
K ₂ O	} Не опр.	—	} 0.12	—	} 0.14	—
Na ₂ O		—		—		6.08
B ₂ O ₃	40.90	584.3	49.22	703	41.99	603
Cl ₂	Не опр.	—	Не обн.	—	Не обн.	—
SO ₃	Не опр.	—	Не обн.	—	Не обн.	—
CO ₂	Не опр.	—	Не обн.	—	Не обн.	—
F ₂	Не обн.	—	Не обн.	—	Не обн.	—
H ₂ O выше 105°	} 39.54	} 2194	} 26.59	} 1478	} 36.95	} 2060
H ₂ O при 105°						
Нераств. остаток	—	—	0.10	—	0.25	—
Сумма	99.63	—	99.88	—	99.96	—

Кривая улексита была нами записана до температуры, значительно превышающей температуру плавления вещества, начавшегося при 770°.

Зарегистрированный большой эндотермический эффект отвечает обезвоживанию улексита. Все восемь молекул воды выделяются в один прием и при сравнительно низких температурах.

Экзотермический эффект отвечает кристаллизации аморфизованного вещества.

Очень интересным оказался эндотермический эффект, соответствующий плавлению вещества: он двухступенчатый. При 770° начинается плавление первого вещества, находящегося, по видимому, в избытке; конец при 788°. Второе вещество отмечается температурной точкой 800°. На кривой остается след лишь конца реакции, окончание которой регистрируется при 806°.

Заключение

В предыдущих разделах приведены термические данные по всем трем группам водных боратов с Индера: кальциевым, магниевым, кальциево-магниевым и натриевым боратам.

В табл. 4 сведены все констатированные на кривых нагревания эндотермические эффекты. При рассмотрении этой таблицы поражает сложность построения боратов: каждый минерал имеет, по видимому, свое собственное строение и, например, колеманит — $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ не может рассматриваться как менее водный гидрат, происходящий от инионита — $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. В противном случае мы имели бы подобие в термической характеристике обоих минералов, чего в действительности нет.

Интересную попытку разобраться в структуре водных боратов мы находим у А. В. Николаева (1947). Заключительная глава его монографии «Физико-химическое изучение природных боратов» посвящена вопросу свойств и строения солей полиборных кислот, каковыми являются природные бораты.

Таблица 4

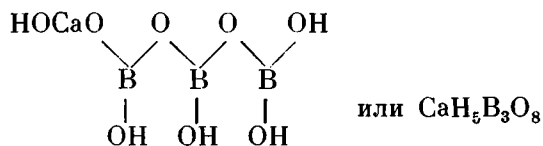
Термическая характеристика водных боратов

№ п/п.	Название и химическая характеристика минерала	Эндотермические эффекты, °С				Экзотермические эффекты, °С	
		I	II	III	IV	I	II
Кальциевые бораты							
1	Инионит $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. . .	57—159	669—748	—	—	748	818
2	Колеманит $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. . .	356—420	—	—	—	712	—
3	Пандермит $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. . .	263—336	416—505	—	—	684	720
Магниевые бораты							
4	Индерит $\text{Mg}_2\text{B}_8\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. . .	66—159	673—739	—	—	739	906
5	Курнаковит $\text{Mg}_2\text{B}_8\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	81—105	—	—	—	—	—
6	Ссайбелиит MgHBO_3	—	611—657	—	—	—	—
Кальциево-магниевые и кальциево-натриевые бораты							
7	Индерборит $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	91—204	—	—	—	838	—
8	Гидроборацит $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	224—354	669—696	—	—	727	751
9	Улексит $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. . .	115—231	—	—	—	613	—

Вопрос этот, понятно, очень сложен и, повидимому, без углубленного структурного исследования с соответствующими специальными экспериментами разрешен быть не может.

Ограничимся здесь лишь несколькими критическими нашими замечаниями на примерах строения кальциевых гексаборатов (колеманит, иниоит), некоторых двойных боратов и пандермита.

Строение колеманита $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ А. В. Николаев представляет в виде структурной формулы:



После удвоения формулы получаем $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Автор приводит нижеследующую табличку (Николаев, 1947, стр. 216), в которой отражается последовательное присоединение молекул воды к водородам гидроксильных групп (гидратация водорода).

Простая формула	Удвоенная формула	Минерал
$\text{CaH}_5\text{B}_3\text{O}_8$	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Колеманит
$\text{CaH}_4(\text{H}_3\text{O})\text{B}_3\text{O}_8$	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Мейергофферит
$\text{CaH}_3(\text{H}_3\text{O})_2\text{B}_3\text{O}_8$	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	В продуктах обезвоживания иниоита
$\text{CaH}_2(\text{H}_3\text{O})_3\text{B}_3\text{O}_8$	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	
$\text{CaH}(\text{H}_3\text{O})_4\text{B}_3\text{O}_8$	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	Иниоит; курнаковит (Mg вместо Ca)

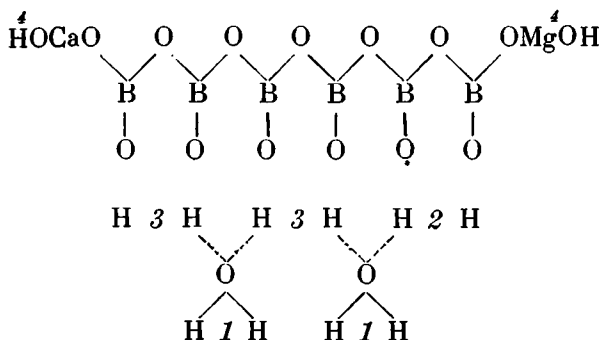
«Дальнейшая гидратация для кальция невозможна (катион кальция редко гидратируется в такого рода соединениях) и, действительно, более богатых водой форм, чем иниоит, для кальция не встречено» (Николаев, 1947, стр. 217).

На фиг. 12 приведены кривые обезвоживания иниоита, заимствованные у А. В. Николаева (1947, стр. 144), на которых наблюдается 7-водный гидрат и 3.5-водный гидрат. Никаких 11- и 9-водного гидратов в экспериментальных данных мы не находим. Следовательно, помещенное ниже (1947, стр. 217) утверждение Николаева: «Получение 11- и 7-водного гидрата при обезвоживании иниоита также очень показательно», повидимому, следует поставить под сомнение. Следует считать, что в схему укладываются только существующие в природе минералы.

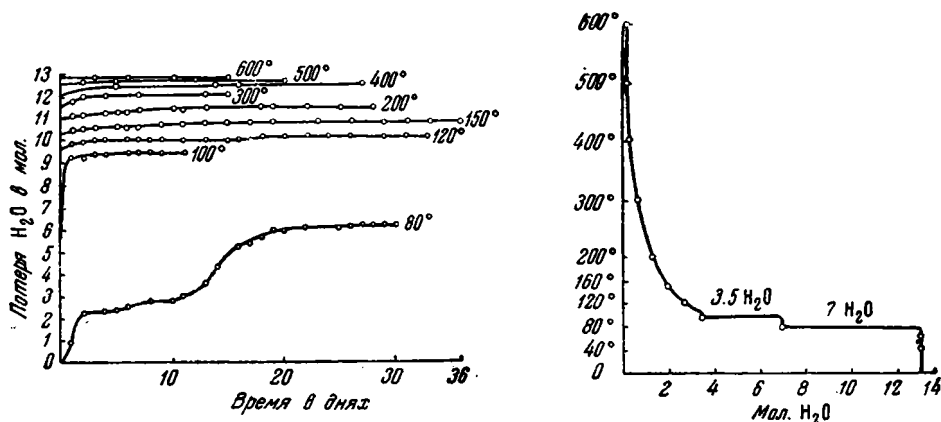
Автору не было необходимости придумывать промежуточные гидраты, которых не существует (см. наши данные по обезвоживанию иниоита) так как последние три молекулы воды присоединяются к равнозначным гидроксилам и, следовательно, отделяются при одной температуре.

Другое возражение против подобной схемы заключается в том, что при обезвоживании, происходящем по этой схеме, должны были бы иметь место последовательные переходы от иниоита через мейергофферит к колеманиту. Экспериментально такие переходы не подтверждаются. Отделение шести молекул воды дает гидрат $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, но отсутствуют данные, позволяющие идентифицировать этот гидрат с минералом мейергофферитом.

В разделе о двойных боратах Николаев (1947, стр. 218) таким же путем, как это было рассмотрено выше, строит двойные бораты, например, гидроборатит:



Автором проставлены здесь цифры, соответствующие четырем ступеням дегидратации, так что в первую ее стадию выделяются 2 мол. H_2O при низ-



Фиг. 12. Изотермы обезвоживания и диаграмма состояния пинноита, по А. В. Николаеву.

ких температурах, а во вторую отделяется 1 мол. H_2O из шести гидроксильных, образованная за счет распада двух гидроксильных групп, находящихся в одинаковом положении. В третью стадию выделяются 2 мол. H_2O за счет распада четырех оставшихся гидроксильных. В четвертую стадию выделяется последняя молекула H_2O за счет двух гидроксильных, находящихся при Ca и Mg.

На фиг. 13 приведены экспериментальные кривые А. В. Николаева (1947, стр. 143), где показаны основания этой теории.

Тензиметрическое изучение гидроборатита, произведенное И. В. Борисевич, показало наличие в составе гидроборатита 1.5 мол. H_2O , выделяющейся при 230°, и 2 мол. H_2O — при 250°. Остаточные 2.5 мол. выделяются постепенно между 250 и 600°. Следовательно, мы имеем один гидрат $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — гидроборатит и второй гидрат $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 2.5 мол. H_2O имеют более прочную конституционную связь.

В этом же ряду кальциево-магниевых соединений находится индерборит, у которого вода целиком удаляется при очень низкой температуре. Никаких связей различной прочности в его структуре обнаружить нельзя.

Разобранные три примера показывают, что при современном состоянии наших знаний, при отсутствии рентгеноструктурных работ по боратам и проч., лучше воздержаться от больших обобщений, продолжая накапливать экспериментальные факты.

Нам думается, что вряд ли правильно рассматривать бораты вообще как гидраты солей. Вода в них, за малыми исключениями, не гидратная, но входит в структуру в виде гидроксила, меняя свое положение от минерала к минералу.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- А га ф о н о в Т. Н. и И с к ю л ь Е. В. Об идентичности индерского ашарита и камселлита. Докл. Акад. Наук СССР, 1939, 26, № 6, 328.
- Б о л д ы р е в а А. М. Гидроборцит и иницит с Индерских гор. Мат. ЦНИГРИ, общ. сер., 1936, сб. 1, 62.
- Б о л д ы р е в а А. М. Исследование индерита и вмещающей его породы. Зап. Мин. общ., 1937, 66, вып. 4, 651.
- Б о л д ы р е в а А. М. и Е г о р о в а Е. Н. Индерит — новый водный борат магния. Мат. ЦНИГРИ, общ. сер., 1937, сб. 2, 46.
- В о л к о в А. Н. Месторождения боратов Индера. «Большая Эмба», 1, М.—Л., Изд. Акад. Наук СССР, 1937, 505.
- Г о р ш к о в Г. С. Новый минерал из района Индера. Докл. Акад. Наук СССР, 1941, 33, № 3, 254.
- И к о р н и к о в а - Л е м м л е й н Н. Ю. Исследование нового водного гексабората индерборита. Зап. Мин. общ., 1944, ч. 73, вып. 4, 193.
- К у р н а к о в Н. С., Н и к о л а е в А. В. и Н и к о л а е в В. И. Некоторые результаты работ по естественным боратам. «Большая Эмба», 1, М.—Л., Изд. Акад. Наук СССР, 1937, 609.
- К у р н а к о в а А. Г. Физико-химическое изучение кальциевых и магниевых боратов. Изв. Сект. ф.-х. анализа, 1947, 15, 125.
- Н и к о л а е в А. В. Кривые нагревания боратов. Тр. 2-го Совещ. по эксперим. минерал. и петрогр. М.—Л., Изд. Акад. Наук СССР, 1937, 79.
- Н и к о л а е в А. В. Физико-химическое изучение природных боратов. М.—Л., Изд. Акад. Наук СССР, 1947.
- H e s s H. Der Hydroboracit, eine neue Mineralspecies. Poggend. Ann. Phys. Chem., 1834, 31, 49.
- S c h a l l e r W. T. The probable identity of Camsellite with Szabelyite. Amer. Min., 1928, 13, No 6, 230.
- S c h a l l e r W. T. The Identity of Ascharite, Camsellite and β -ascharite with Szabelyite. Amer. Min., 1942, 27, No 7, 467.
- W a l k e r T. L. Ulexite from the Maritime Provinces. Contr. Canad. Min. Univ. Toronto Studies, Geol. Series, 1921, No 12, 54.
-

А. И. Ц В Е Т К О В

БЕЗВОДНЫЕ КАРБОНАТЫ

ВВЕДЕНИЕ

Термическое поведение карбонатов наиболее удобно изучать методом регистрации кривых нагревания. Совокупность данных, получаемая при этом, является, с одной стороны, весьма ценным диагностическим средством, а с другой — дает материал для суждения о физико-химической природе как самих карбонатов, так и продуктов их диссоциации, а равным образом и сущности процессов, происходящих в них при нагревании.

Ниже приводятся результаты проведенного нами термического исследования наиболее обычных карбонатов и некоторых их смесей. Основной задачей было получить термографические данные, характеризующие отдельных представителей карбонатов, и вместе с тем сравнимые между собою; иными словами — получить эталонные термограммы для карбонатов. Это обусловило довольно жесткие требования как к чистоте исходных материалов, так и к экспериментальным условиям записи термограмм. Для исследования были взяты возможно более чистые карбонаты. Часть из них была получена из фондов Геологического музея имени академика А. П. Карпинского АН СССР; частично были использованы материалы, имеющиеся в лаборатории. В дополнение к природным карбонатам в отдельных случаях записывались кривые нагревания химически чистых синтезированных препаратов.

Запись осуществлялась обычным в СССР способом — одновременной регистрацией температурной и дифференциальной кривых на пирометре Курнакова. При исследовании для всех образцов соблюдалось в пределах возможного тождество экспериментальной обстановки. Эталоном была принята памертво обожженная окись магния. Массы образца и эталона — по 5 г, скорость нагревания 10—12° в минуту. Термопара проградуирована по точкам плавления и инверсии химически чистых Na_2SO_4 (241 и 884°) и K_2SO_4 (583 и 1069°) в точно тех же условиях, что и последующая запись термограмм. Кривые нагревания всех образцов записаны в воздушной среде без применения атмосферы CO_2 .

Относительно последнего, общепотребительного способа записи кривых нагревания необходимо заметить, что в смысле определения температуры диссоциации он дает менее четкие результаты, чем при нагревании в атмосфере CO_2 . При нагревании на воздухе постепенно с ростом темпе-

ратуры происходит увеличение скорости диссоциации. Это, в зависимости от экспериментальной обстановки (чувствительность записи, масса образца, скорость нагревания и др.), может обусловить заметное отклонение дифференциальной кривой от нулевого положения, еще задолго до того, как упругость диссоциации достигнет значения одной атмосферы, а следовательно, и фиксацию начала диссоциации при более низких температурах. Все же и при этом главное течение реакции происходит при температуре, отвечающей парциальному давлению CO_2 в одну атмосферу, и эта температура может быть определена довольно уверенно.

Снижение температуры начала диссоциации может стать значительно большим, если карбонат сильно загрязнен примесями, или же сознательно смешан с термоинертным веществом для уменьшения энергии реакций (вообще говоря, весьма значительной для карбонатов). В этом случае карбонат, разделенный частицами инертного вещества, распределяется в соответствии с большим объемом, а значит и парциальное давление CO_2 над образцом в процессе нагревания становится меньшим. Следствием этого явится снижение температуры начала диссоциации. В определенных условиях это снижение оказывается столь большим, что полученные данные уже не могут служить для характеристики чистого карбоната. Весьма показательной в этом отношении является работа Ф. Л. Кутберта и Р. А. Роуленда (Cuthbert a. Rowland, 1947), в которой авторы для ряда безводных карбонатов фиксируют именно такие, резко заниженные (на $150-200^\circ$) температуры диссоциации их. Это снижение неизбежно должно было произойти, потому что образцы разбавлялись термически инертным глиноземом в отношении 25 % карбоната, 75 % Al_2O_3 . Конечно, такие кривые, удовлетворяя определенным целям, никак не могут характеризовать чистые карбонаты.

Изучение диссоциации в атмосфере CO_2 , когда распад карбонатов становится возможным лишь при упругости диссоциации в одну атмосферу, дает более четкие и более совпадающие результаты. Однако и в этих условиях все же возможно расхождение в определении температуры диссоциации для разных образцов того или иного карбоната вследствие различия их физического состояния, наличия изоморфных или механических примесей и т. д. Тем самым вполне оправдывается более легко осуществимое на практике термографическое изучение карбонатов в условиях воздушной среды.

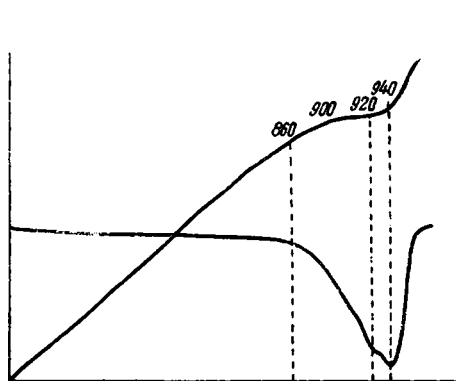
История термического и термографического изучения отдельных представителей безводных карбонатов достаточно подробно освещена несколько раньше (Цветков, 1949). В настоящей статье приводятся главным образом экспериментальные данные автора по этой группе минералов и интерпретация этих данных.

Кальцит

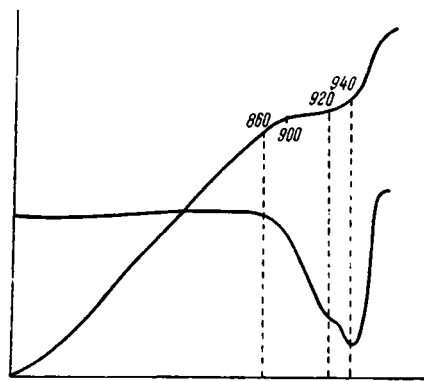
Кривые нагревания природных кальцитов записаны нами для двух образцов: 1) для прозрачного и бесцветного монокристаллического кальцита (исландский шпат) из Краснодарского края (фиг. 1) и для такого же по внешнему виду исландского шпата из Якутской АССР (фиг. 2).

Первый образец был проанализирован химиком О. П. Острогорской и показал содержание $\text{CaO} - 56.11\%$, $\text{CO}_2 - 43.82\%$. Состав кальцита из Якутии, по данным Ивановой и Феодотьева (1945): $\text{CaO} - 54.82\%$; $\text{CO}_2 - 43.83\%$. Оптические константы обоих образцов соответствуют стандартным для кальцита: $N_o = 1.658$, $N_e = 1.486$. На фиг. 3 дана термограмма для синтезированного, химически чистого карбоната кальция ($99.97\% \text{CaCO}_3$). Общий характер термограмм одинаков для всех образцов,

но некоторое различие есть в отношении температур диссоциации. Природные кальциты показывают одинаковые температуры начала проявления диссоциации (860°) а также и главного течения ее ($900-920^{\circ}$). Для



Ф и г. 1. Исландский шпат, Краснодарский край.



Ф и г. 2. Исландский шпат, Якутская АССР.

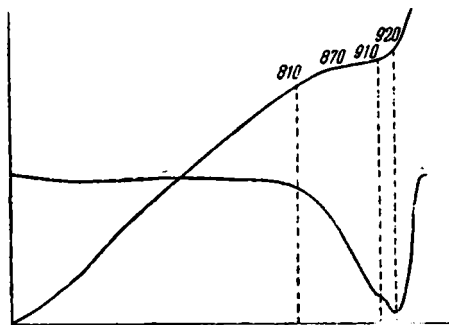
синтезированного образца эти температуры снижены до 810° и $870-910^{\circ}$ соответственно.

Причина этого, учитывая чистоту исследованных материалов и тождество условий записи, повидимому, связана с некоторым различием физических свойств образцов: снижение температуры диссоциации синтезированного материала вероятнее всего вызвано его большей дисперсностью.

Необходимо обратить внимание на следующий поразительный факт. Дифференциальные кривые всех образцов имеют четкий перелом, близкий к концу диссоциации. Так как он проявлен совершенно одинаково на всех кривых, то не может быть отнесен за счет ошибок опыта. Приходится считать его выражением

наличия перелома в скорости процесса диссоциации. А. А. Байков и А. С. Тумарев (1937), на основании определения потери CO_2 после длительных прокаливаний кальцита в атмосфере CO_2 при различных температурах, пришли к выводу о том, что одновременно с диссоциацией образуется твердый раствор извести (CaO) в CaCO_3 , который достигает предельной концентрации 2.5% CaO и 97.5% CaCO_3 к моменту достижения упругости диссоциации 760 мм. Далее начинается быстрая диссоциация этого раствора с образованием второй твердой фазы, опять же предельного твердого раствора (4% CaCO_3 + 96% CaO). С исчезновением первой фазы (твердый раствор извести в углекислом кальции) начинается выделение углекислоты при повышении температуры из второй фазы, пока она не превратится в чистую CaO при достаточно высокой температуре.

В свете такой трактовки процесса диссоциации отмечаемый на наших дифференциальных кривых перегиб при $910-920^{\circ}$ может получить вполне

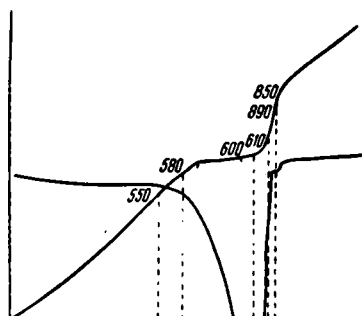


Ф и г. 3. Синтезированный карбонат кальция.

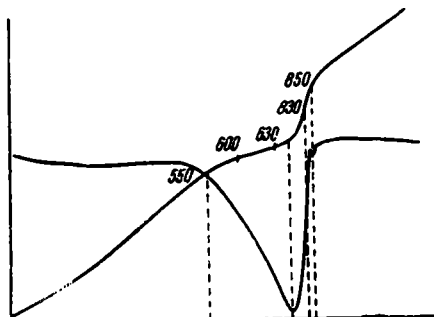
исчерпывающее объяснение именно как начало диссоциации конечного твердого раствора CaCO_3 в CaO , но, конечно, вопрос этот требует тщательной проверки.

Магнезит

Кривые нагревания магнезитов (MgCO_3) записаны для пелитоморфного магнезита из Чкаловской обл. (фиг. 4) и крупнокристаллического магнезита из Челябинской обл. (фиг. 5). По данным аналитика О. П. Остро-



Фиг. 4. Пелитоморфный магнезит, Чкаловская обл.



Фиг. 5. Крупнокристаллический магнезит, Челябинская обл.

горской, первый содержит: MgO — 47.13%, CO_2 — 54.33%, второй, по В. П. Ивановой и К. М. Феодотьеву (1945), MgO — 46.16%, CaO — 0.65%, CO_2 — 51.50%.

Показатели преломления для магнезита из Чкаловской обл.: $n_o = 1.699$; $n_e = 1.507$, для магнезита из Челябинской обл.: $n_o = 1.697$; $n_e = 1.506$.

Приведенные кривые в общем повторяют друг друга, но в деталях есть некоторое различие. Для пелитоморфного магнезита диссоциация в основном проходит при почти постоянной температуре 580—600°, в связи с чем на кривой имеется четкая горизонтальная площадка. Наоборот, кристаллический магнезит диссоциирует резко политермически, распадаясь главным образом в интервале 600—630°. Начало диссоциации в обоих случаях относится приблизительно к 550°, а максимум развития реакции для первого 610°, для второго 660°. Таким образом упругость диссоциации, примерно равная одной атмосфере, достигается при 600°, что вполне согласуется с данными многих исследований.

Интересны слабые эндотермические реакции, проявленные на обеих кривых при температурах порядка 820—850°. Такие реакции — явление очень распространенное для природных магнезитов, зависящее от присутствия в составе их некоторого количества CaCO_3 . Специальное химическое определение содержания этой примеси в наших образцах показало: для пелитоморфного магнезита CaCO_3 — 0.86%, кристаллического CaCO_3 — 1.03%. Поскольку, однако, температура предполагаемой реакции диссоциации этого CaCO_3 несколько занижена (несмотря на то, что к этому моменту вследствие интенсивной реакции диссоциации магнезита парциальное давление CO_2 над образцом близко атмосферному), необходимо было доказать ее связь с CaCO_3 прямым опытом. С этой целью для пелитоморфного магнезита с добавкой 1% кальцита была записана повторная термограмма, фиг. 6. Так как никакой новой реакции термограмма не обнаруживает, а вместе с тем получилось заметное усиление реакции при 830—

860° (ср. с фиг. 4), очевидно, что рассматриваемые для фиг. 4 и 5 малые реакции при 820—850° обусловлены примесью именно кальцита.

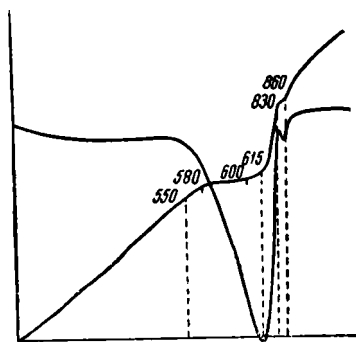
Доломит

На фиг. 7 и 8 приведены термограммы двух образцов белых крупнокристаллических доломитов с Урала: первый из Свердловской обл. и второй из Челябинской обл.

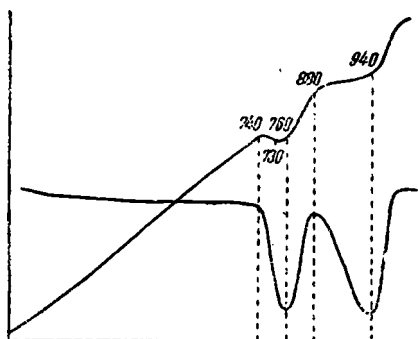
Химический состав доломита из Свердловской обл., проанализированного химиком В. А. Молевой: CaO — 30.48%, MgO — 21.24%, FeO — 1.20% и потеря при прокаливании — 47.26%. Оптические константы $N_o = 1.682 \pm 0.003$, $N_e = 1.500 \pm 0.003$.

Характерной особенностью доломита, двойной углекислой соли Ca и Mg — $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, — является то, что диссоциация его при нагревании происходит в два этапа. Сначала, по общепринятому в настоящее время мнению, при температуре 730—740° происходит распад доломита на свободные карбонаты Ca и Mg, сопровождающийся немедленной диссоциацией образующегося MgCO_3 на MgO и CO_2 , а затем, при достижении соответствующей температуры, диссоциация образовавшегося CaCO_3 .

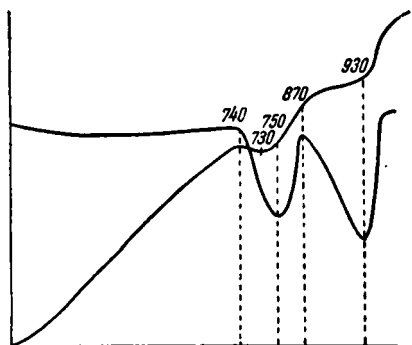
Так как температура распада доломита на сто градусов выше температуры диссоциации магнезита, то последний при образовании диссоциирует с огромной скоростью, что приводит к



Фиг. 6. Пелитоморфный магнезит с добавкой 1% CaCO_3 .



Фиг. 7. Доломит, Урал, Свердловская обл.



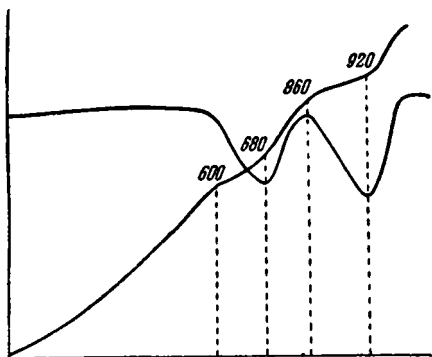
Фиг. 8. Доломит, Урал, Челябинская обл.

снижению температуры образца иногда на 10—20°. В соответствии с этим на кривой нагревания образуется петля перегрева. Таким образом, в отличие от кальцита и магнезита, диссоциация доломита, даже в условиях нагревания на воздухе, проявляется очень резко, благодаря чему определение температуры этой реакции не представляет затруднений.

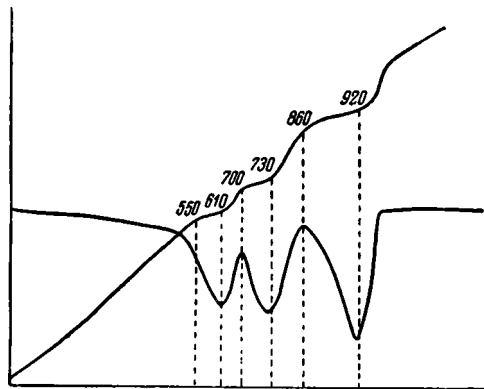
На приведенных термограммах температуры диссоциации и общий характер кривых нагревания находятся в полном соответствии с таковыми для нормальных доломитов. Начало диссоциации обоих образцов происходит при 740°, причем получается петля перегрева на 10°. Начало второй реакции — диссоциации CaCO_3 , осуществляется при 870—880°, главное

развитие наступает при 900° , а заканчивается она при $930-940^{\circ}$. Имеются, однако, случаи, когда диссоциация доломитов не укладывается в приведенную схему. Так, нередко встречаются образцы, у которых диссоциация начинается задолго до 730° и происходит не внезапно, а с постепенно нарастающей скоростью. Соответственно с этим и петли перегрева на термограмме не образуются.

Л. Г. Берг, А. В. Николаев и Е. Я. Роде (1944), на основании специальных экспериментальных исследований Берга (1943), связывают отклонения в характере диссоциации доломитов от ее типичного проявления (внезапная реакция при 730° с петлей перегрева) с наличием в доломите загрязняющих примесей — главным образом растворимых солей щелочных металлов. Ничтожные количества этих последних, как оказывается, способны весьма существенно исказить термограмму доломита. Так, добавка к нормальному доломиту 1% хлористого натрия обуславливает снижение температуры диссоциации примерно на 100° , и термограмма имеет вид, характерный для механической смеси магнезита и кальцита, с первой реакцией при 600° и второй при 900° . Петли перегрева при этом не получается.



Ф и г. 9. Доломит с добавкой 1% NaCl.



Ф и г. 10. Механическая смесь: доломит + магнезит.

Наоборот, при тщательной промывке водой доломита, обнаруживающего снижение температуры диссоциации, — повторная запись для него кривой нагревания обычно дает результаты, приближающиеся к нормальным. В тех же случаях, когда этого не получается и доломит попрежнему диссоциирует при пониженных температурах, по мнению указанных авторов, явление, возможно, связано с присутствием в доломите нерастворимых солей или даже наличием свободного магнезита, т. е. все же обуславливается примесями. Чтобы показать влияние на характер диссоциации растворимых солей, на фиг. 9 приводится термограмма для доломита из Челябинской обл. с добавкой 1% NaCl. Образец с добавкой соли обнаруживает отчетливую диссоциацию уже при 600° , причем реакция нарастает постепенно и петли перегрева не получается. В общем, картина вполне аналогична термограмме для смеси магнезита и кальцита.

На фиг. 10 приводится термограмма для механической смеси магнезита и доломита. Здесь мы видим до некоторой степени независимые друг от друга течения реакций диссоциации обоих минералов, но вместе с тем обнаруживается заметное снижение начала диссоциации доломита и более плавный характер этой реакции.

Анкерит

Для анкерита, представляющего собой, в сущности, доломит, в котором часть магнезия изоморфно замещена железом, характер диссоциации аналогичен таковой доломита, но имеет и специфические особенности. Эти особенности приходится отнести за счет FeCO_3 , образующейся наряду с MgCO_3 при распаде анкерита.

На фиг. 11 приведена термограмма анкерита из Сталинской обл. Украинской ССР.

По данным В. А. Молевой, состав анкерита: CaO — 28.88%, MgO — 11.46%, FeO — 15.36% и потеря при прокаливании — 44.20%, что отвечает формуле: $1.0 \text{CaO} \cdot 0.55 \text{MgO} \cdot 0.42 \text{FeO} \cdot 1.95 \text{CO}_2$, т. е. почти нормальному анкериту $2\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot \text{FeCO}_3$.

Показатели преломления анкерита:

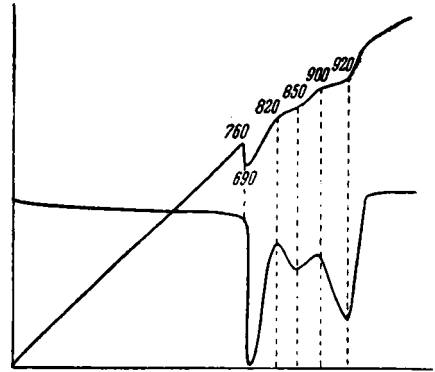
$$N_o = 1.714 \pm 0.002;$$

$$N_e = 1.524 \pm 0.003.$$

Процесс диссоциации анкерита, как это легко вывести из термограммы, проходит в такой последовательности. Сначала, и притом внезапно, при 760° происходит распад анкерита на составляющие карбонаты. При этом температура распада оказывается выше температуры диссоциации FeCO_3 и MgCO_3 . Следствием является немедленный по образованию распад этих карбонатов на соответствующие окислы и CO_2 , причем для FeCO_3 он идет быстрее в силу большей упругости диссоциации этого соединения. Процесс распада протекает при столь интенсивном поглощении тепла, что температура образца резко снижается, обуславливая появление на температурной кривой гигантской петли перегрева и резкий бросок по вертикали вниз дифференциальной кривой. Одновременно с диссоциацией FeCO_3 начинается окисление образующейся FeO в Fe_3O_4 — процесс, противоположный диссоциации в энергетическом отношении (экзотермический). Постепенно нарастая по ходу диссоциации FeCO_3 , окисление в конце концов приобретает преобладающее значение и заставляет дифференциальную кривую изменить отклонение на обратное. Таким образом, возврат дифференциальной кривой после максимума при 690° есть не следствие окончания реакции, а экзотермический подъем окисления. С окончанием его при 820° вновь проявляется продолжающаяся диссоциация MgCO_3 , обуславливая появление второй эндотермической волны, но уже значительно меньшего размера. Третья эндотермическая реакция, как и у доломита, протекает при 900 — 920° , отвечая диссоциации образовавшегося CaCO_3 .

Таким образом, для анкерита сохраняется свойственный доломиту характер диссоциации, но, в отличие от него, здесь первый этап диссоциации термографически разделен на два экзотермическим поднятием, обусловленным окислением диссоциирующего FeCO_3 .

В том случае, если углекислое железо не входит в кристаллическую решетку доломита с образованием анкерита, а представляет собою механическую примесь к доломиту, соответственно этому и термограмма такой двухфазной системы должна представлять иной вид, нежели для анкерита,

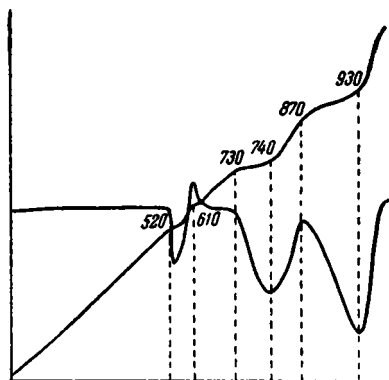


Ф и г. 11. Анкерит, Украинская ССР, Сталинская обл.

хотя по валовому химическому составу образцы были бы близки друг другу.

На фиг. 12 представлена запись кривой нагревания такой именно смеси, отвечающая 80 мол. % доломита и 20 мол. % сидерита.

Поскольку сидерит не был здесь связан в твердом растворе, его диссоциация и окисление закончились до начала распада доломита, и термограмма, таким образом, представляет собой как бы последовательную запись кривых нагревания сидерита и доломита.



Фиг. 12. Механическая смесь: 80 мол. % доломита + 20 мол. % сидерита.

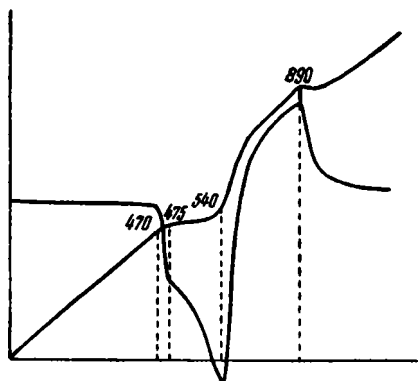
Второй FeO — 47.50%, MgO — 9.07%, MnO — 2.0%, нерастворимый остаток — 4.0%.

Константы светопреломления их соответственно: $n_o = 1.852$ и 1.839 , $n_e = 1.626$ и 1.614 . Обе термограммы по характеру совершенно тожде-

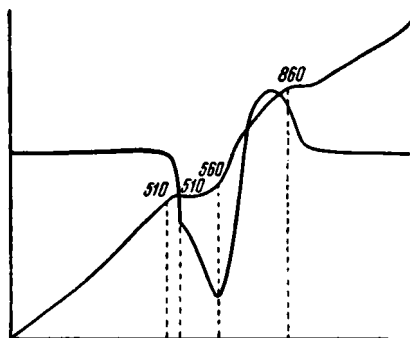
Сидерит

Термическая диссоциация сидерита ($FeCO_3$) иллюстрируется термограммами для двух образцов: крупнокристаллического светлого сидерита из Бурят-Монгольской АССР (фиг. 13) и мелкокристаллического темного сидероплезита с Урала (Челябинская обл.) (фиг. 14).

Первый образец, по анализу В. А. Молевой, содержит: FeO — 46,72%, Fe_2O_3 — 4,50%, MgO — 2,90%, MnO — 8,24%.



Фиг. 13. Крупнокристаллический сидерит, Бурят-Монгольская АССР.



Фиг. 14. Сидероплезит, Урал, Челябинская обл.

ственными, различаясь лишь несколькими температурами, причем процесс диссоциации и связанные с ним дальнейшие превращения материала отображены весьма наглядно.

Начало диссоциации определяется резким перегибом кривых при 470° (фиг. 13), причем дифференциальная кривая круто и прямолинейно опускается вниз. Очень быстро затем она испытывает перелом и далее, при постепенном поднятии температуры образца, более медленно отклоняется вниз, вплоть до температуры 540° . Отсюда начинается стремительное дви-

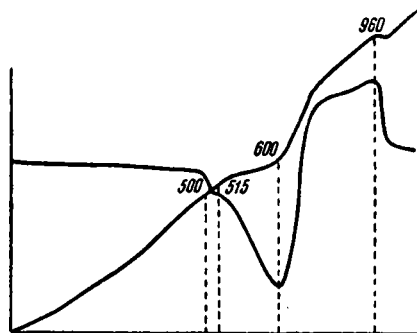
жение ее в обратном направлении, до нулевой линии, практически по вертикали, а выше нулевой — с постепенным замедлением, пока, наконец, при 890° это поднятие прекращается, и кривая естественным путем возвращается к нулевой линии.

Имеются все основания считать проявление перелома в ходе записи эндотермической реакции результатом взаимодействия противоположных энергетических процессов: диссоциации (эндотермика) и окисления FeO в Fe_3O_4 (экзотермика). Окисление, являясь следствием диссоциации, естественно должно было начаться с некоторым запозданием (переломные точки) при 475°. Первое время тепловой баланс складывался в пользу эндотермического эффекта (участок от точки перелома до максимума), а начиная с этого момента, вследствие приближения реакции диссоциации к завершению, преобладающее значение приобрел экзотермический эффект, который в дальнейшем также постепенно окончился.

Родохрозит

Карбонат марганца — родохрозит (MnCO_3) по термографическому выражению процесса диссоциации и последующего окисления вполне аналогичен сидериту, отличаясь от него лишь несколько более высокой температурой начала диссоциации. На фиг. 15 приводится термограмма родохрозита (из Бурят-Монгольской АССР), содержащего, по анализу П. С. Лазаревич, MnO — 52.32%, т. е. 84.77% MnCO_3 . Показатели преломления: $n_o = 1.816$, $n_e = 1.596$.

Дифференциальная кривая обнаруживает резкое проявление начала диссоциации при 500°. Почти немедленно вслед за этим обнаруживается перелом кривой, что по аналогии с сидеритом необходимо отнести на счет начавшегося окисления образующейся при диссоциации MnO . При 600° дифференциальная кривая делает резкий бросок вверх и затем постепенно замедляет это свое экзотермическое направление, заканчивая его при 960°. При этой температуре процесс диссоциации и окисления практически можно считать законченным, так как дифференциальная кривая отсюда быстро возвращается к исходному положению. Таким образом, весь процесс термического превращения родохрозита укладывается в интервале 500—960°, причем преобладающее значение в смысле теплового баланса сначала имеет реакция диссоциации, проявляющаяся от 500 до 600°, а далее реакция окисления. Термограмма для родохрозита, в общем, вполне аналогична таковой для сидерита, отличаясь от последней лишь более высокими температурами начала и конца реакций. Это сходство термограмм вполне естественно, если учесть, что и химическая конституция обоих соединений и характер процессов, происходящих в них при нагревании, однотипны.

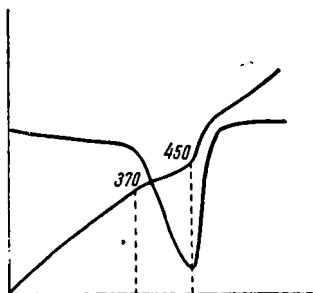


Фиг. 15. Родохрозит, Бурят-Монгольская АССР.

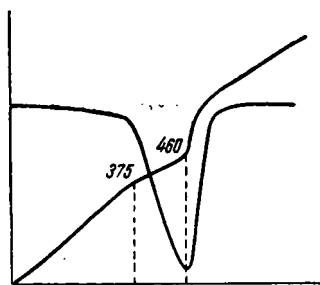
Смитсонит

Карбонат цинка (ZnCO_3) — смитсонит характеризуется наиболее низкой температурой диссоциации среди представителей изоморфной группы кальцита.

На фиг. 16 приводится термограмма для смитсонита из Бурят-Монгольской АССР и на фиг. 17 — для смитсонита из Казахской ССР. Первый содержит: ZnO — 62.68% и потеря при прокаливании — 35.20%, т. е. 96.6% $ZnCO_3$; его светопреломление $N_o = 1.838$ и $N_e = 1.610$. Второй содержит: ZnO — 63.50% и потеря при прокаливании — 34.81%, т. е.



Фиг. 16. Смитсонит, Бурят-Монгольская АССР.

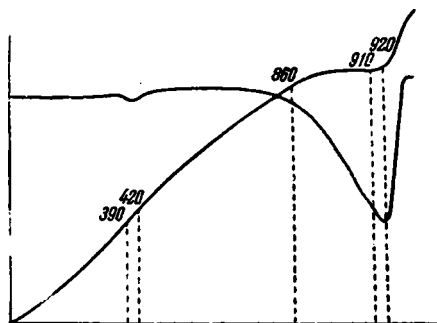


Фиг. 17. Смитсонит, Казахская ССР.

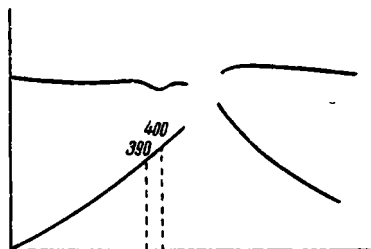
97.8% $ZnCO_3$ (вычислено по количеству Zn). Начало диссоциации отмечается при 370° и 375° и максимум при 450 и 460° соответственно для бурят-монгольского и казахского образцов.

Арагонит

Как известно, арагонит является неустойчивой модификацией $CaCO_3$ и при нагревании переходит в кальцит, причем определенной температур-



Фиг. 18. Арагонит, Армянская ССР.



Фиг. 19. Кривые нагрева арагонита до 600° и кривые охлаждения.

ной точки перехода нет, а скорость превращения увеличивается с ростом температуры. Сухой арагонит может сохраняться неопределенно долгое время, но эта устойчивость его лишь кажущаяся и обусловлена чрезвычайно малой скоростью превращения при низких температурах.

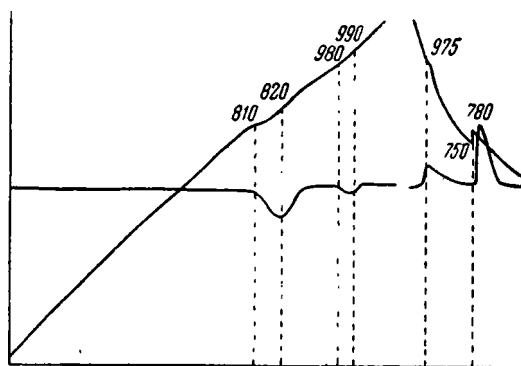
На фиг. 18 приводится термограмма арагонита из Армянской ССР, сел. Мисхана. По анализу В. А. Молевой, этот образец содержит CaO — 56.08% и CO_2 — 44.12%, т. е. практически является химически чистым $CaCO_3$. В соответствии с этим константы светопреломления отвечают чистому минералу: $N_g = 1.684 \pm 0.002$; $N_p = 1.530 \pm 0.003$. Как видим, превращение в кальцит произошло при $400-420^\circ$. Так как реакция эндотер-

мическая, то тем самым однозначно решается вопрос о знаке теплового эффекта превращения при данной температуре. Что эта реакция действительно отвечает превращению арагонита в кальцит, доказывается предельной чистотой материала, а с другой стороны, данными термограммы фиг. 19, которая представляет кривую нагревания арагонита до 600° и последующую кривую охлаждения. Показывая отсутствие теплового эффекта при 400° на кривой охлаждения, термограмма убеждает, что эта реакция протекает необратимо. Диссоциация арагонита происходит при той же температуре, как и кальцита.

Вместе с тем термограмма показывает, что теплота превращения, сравнительно с теплотой диссоциации CaCO_3 весьма мала.

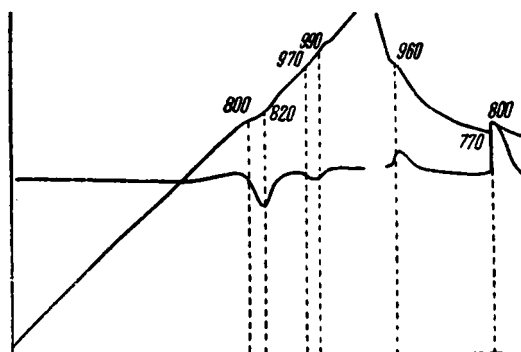
Витерит

Карбонат бария — витерит (BaCO_3) при нагревании до 1100° не обнаруживает реакции диссоциации. Вместо того он претерпевает два энантиотропных превращения, которые, сопровождаясь отчетливыми тепло-



Ф и г. 20. Витерит, Туркменская ССР.

выми эффектами, протекают с большой скоростью и вследствие этого могут служить прекрасным средством идентификации данного минерала. Первое превращение в гексагональную β -форму совершается при 811° и



Ф и г. 21. Кривые нагревания и охлаждения синтезированного BaCO_3 .

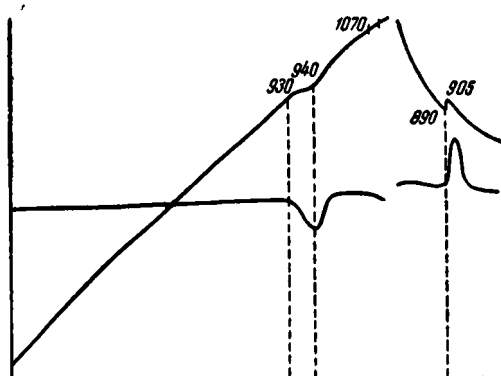
сопровождается значительным тепловым эффектом, второе — в кубическую α -форму при 982° и характеризуется меньшей теплотой реакции.

На фиг. 20 и 21 приводятся кривые нагревания и охлаждения природного витерита (Туркменская ССР) и синтезированного BaCO_3 , высушенного предварительно при 110° . Природный витерит, по анализу П. С. Лазаревич, содержит BaO 77.38% и CO_2 22.2%; $N_g = 1.678 \pm 0.002$; $N_p = 1.530 \pm 0.003$.

Как видим, обе термограммы абсолютно идентичны. Температуры превращений, в пределах точности измерения при данной чувствительности записи, равны соответственно 811° и 982° . Оба превращения обратимы, что наглядно показано кривыми охлаждения, на которых соответствующие реакции проявлены противоположным направлением отклонения кривых (экзотермики), причем для превращения при 811° наблюдается отчетливое переохлаждение порядка $50-60^\circ$.

Стронцианит

Приводимая на фиг. 22 термограмма записана для синтезированного SrCO_3 , предварительно высушенного при 110° , так как в нашем распоряжении не оказалось достаточно чистого природного стронцианита. Основываясь на полном тождестве термограмм природного и синтезированного



Ф и г. 22. Синтезированный стронцианит.

BaCO_3 , мы полагаем, что полученная нами термограмма также характерна и для природного стронцианита, тем более, что даваемый ею результат вполне согласуется с данными ряда исследователей.

Как видим по кривой нагревания, стронцианит в интервале до 1070° обнаруживает четкую реакцию превращения в α -форму при 930° . Кривая охлаждения доказывает обратимый характер этого превращения, причем выясняется, что, как и для витерита, оно проходит с огромной скоростью и при некотором переохлаждении. На термограмме, кроме реакции превращения, начиная с 1070° намечается слабое отклонение дифференциальной кривой, что, возможно, связано со следами начала проявления диссоциации стронцианита.

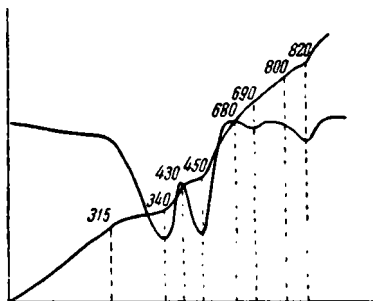
Церуссит

Термическая диссоциация карбоната свинца — церуссита (PbCO_3) происходит, как известно, при низких температурах.

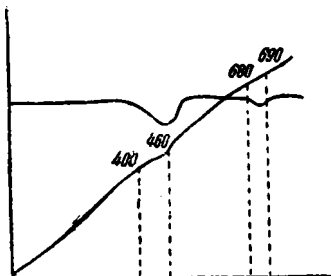
На фиг. 23 приводится термограмма церуссита из Таджикской ССР.

По анализу химика В. М. Сендеровой, минерал содержит: 82.65% PbO и 16.30% CO₂, т. е. 98.95% PbCO₃. Светопреломление его: Ng = 2.100, Nr = 1.800.

Термограмма фиксирует вполне отчетливо четыре эндотермических реакции 315—340°, 430—450°, 680—690° и 800—820°, причем реакция при 680—690° выражена наименее сильно.



Фиг. 23. Церуссит, Таджикская ССР.



Фиг. 24. Церуссит после 3-часового прокаливания при 350°.

Чтобы выяснить природу всех этих реакций, были проведены дополнительные эксперименты.

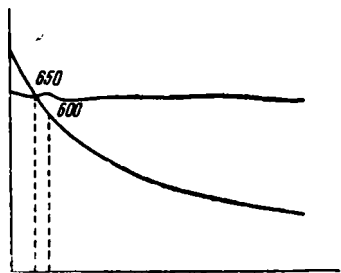
Прокаливанием образца при 500° в течение 3 часов удалось установить, что диссоциация церуссита при этой температуре полностью закончена. Потеря в весе составляла 99.1% теоретического содержания CO₂.

Дополнительное 3-часовое прокаливание другой пробы при 350° обнаружало потерю в весе 83.2%. Кривая нагревания этого продукта (фиг. 24) дала одинарный прогиб при 400—450°, что отвечает второй эндотермической реакции на предыдущей термограмме. Однако площадь реакции на этой кривой оказалась существенно меньшей, чем в первом случае.

Из всего этого следует, что обе первые реакции обусловлены диссоциацией карбоната.

Далее была записана кривая охлаждения церуссита, предварительно медленно нагретого до 820° (фиг. 25). Эта термограмма обнаруживает слабый экзотермический подъем 650—600°, соответствующий по размерам и температуре (учитывается возможность некоторого переохлаждения) эндотермическому прогибу на кривой нагревания при 680—690°, и таким образом доказывает обратимый характер этой реакции. Поскольку диссоциация церуссита к этому моменту полностью закончена, рассматриваемая реакция должна быть отнесена на счет полиморфного превращения образовавшейся при диссоциации красной модификации PbO (тетрагональной) в желтую модификацию (ромбическую).

Наконец, прямым наблюдением установлено, что эндотермическая реакция при 800—820° есть результат плавления материала, т. е. желтой модификации PbO.



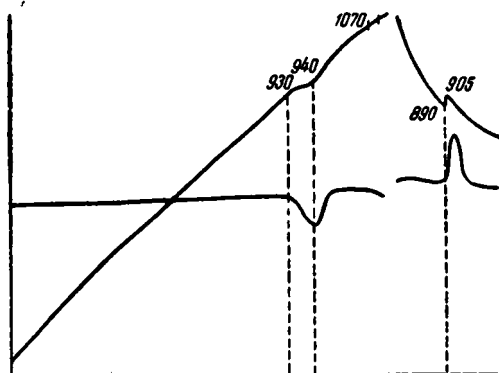
Фиг. 25. Охлаждение церуссита после нагревания до 820°.

На фиг. 20 и 21 приводятся кривые нагревания и охлаждения природного витерита (Туркменская ССР) и синтезированного BaCO_3 , высушенного предварительно при 110° . Природный витерит, по анализу П. С. Лазаревич, содержит BaO 77.38% и CO_2 22.2%; $N_g = 1.678 \pm 0.002$; $N_p = 1.530 \pm 0.003$.

Как видим, обе термограммы абсолютно идентичны. Температуры превращений, в пределах точности измерения при данной чувствительности записи, равны соответственно 811° и 982° . Оба превращения обратимы, что наглядно показано кривыми охлаждения, на которых соответствующие реакции проявлены противоположным направлением отклонения кривых (экзотермики), причем для превращения при 811° наблюдается отчетливое переохлаждение порядка $50-60^\circ$.

Стронцианит

Приводимая на фиг. 22 термограмма записана для синтезированного SiCO_3 , предварительно высушенного при 110° , так как в нашем распоряжении не оказалось достаточно чистого природного стронцианита. Основываясь на полном тождестве термограмм природного и синтезированного



Ф и г. 22. Синтезированный стронцианит.

BaCO_3 , мы полагаем, что полученная нами термограмма также характерна и для природного стронцианита, тем более, что даваемый ею результат вполне согласуется с данными ряда исследователей.

Как видим по кривой нагревания, стронцианит в интервале до 1070° обнаруживает четкую реакцию превращения в α -форму при 930° . Кривая охлаждения доказывает обратимый характер этого превращения, причем выясняется, что, как и для витерита, оно проходит с огромной скоростью и при некотором переохлаждении. На термограмме, кроме реакции превращения, начиная с 1070° намечается слабое отклонение дифференциальной кривой, что, возможно, связано со следами начала проявления диссоциации стронцианита.

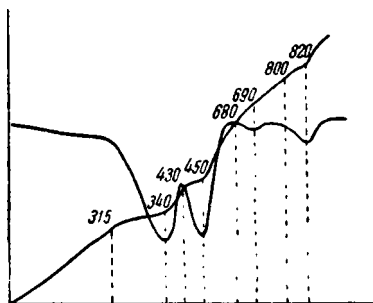
Церуссит

Термическая диссоциация карбоната свинца — церуссита (PbCO_3) происходит, как известно, при низких температурах.

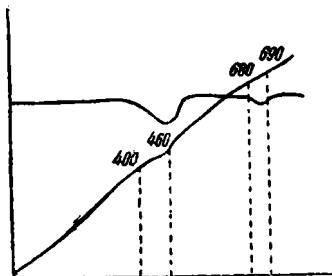
На фиг. 23 приводится термограмма церуссита из Таджикской ССР.

По анализу химика В. М. Сендеровой, минерал содержит: 82.65% PbO и 16.30 CO₂, т. е. 98.95% PbCO₃. Светопреломление его: Ng = 2.100, Nr = 1.800.

Термограмма фиксирует вполне отчетливо четыре эндотермических реакции 315—340°, 430—450°, 680—690° и 800—820°, причем реакция при 680—690° выражена наименее сильно.



Фиг. 23. Церуссит, Таджикская ССР.



Фиг. 24. Церуссит после 3-часового прокаливания при 350°.

Чтобы выяснить природу всех этих реакций, были проведены дополнительные эксперименты.

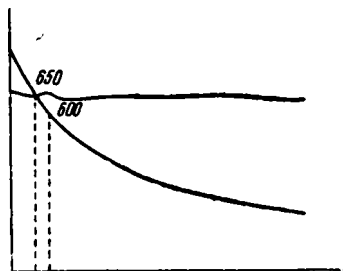
Прокаливанием образца при 500° в течение 3 часов удалось установить, что диссоциация церуссита при этой температуре полностью закончена. Потеря в весе составляла 99.1% теоретического содержания CO₂.

Дополнительное 3-часовое прокаливание другой пробы при 350° обнаружало потерю в весе 83.2%. Кривая нагревания этого продукта (фиг. 24) дала одинарный прогиб при 400—450°, что отвечает второй эндотермической реакции на предыдущей термограмме. Однако площадь реакции на этой кривой оказалась существенно меньшей, чем в первом случае.

Из всего этого следует, что обе первые реакции обусловлены диссоциацией карбоната.

Далее была записана кривая охлаждения церуссита, предварительно медленно нагретого до 820° (фиг. 25). Эта термограмма обнаруживает слабый экзотермический подъем 650—600°, соответствующий по размерам и температуре (учитывается возможность некоторого переохлаждения) эндотермическому прогибу на кривой нагревания при 680—690°, и таким образом доказывает обратимый характер этой реакции. Поскольку диссоциация церуссита к этому моменту полностью закончена, рассматриваемая реакция должна быть отнесена на счет полиморфного превращения образовавшейся при диссоциации красной модификации PbO (тетрагональной) в желтую модификацию (ромбическую).

Наконец, прямым наблюдением установлено, что эндотермическая реакция при 800—820° есть результат плавления материала, т. е. желтой модификации PbO.



Фиг. 25. Охлаждение церуссита после нагревания до 820°.

ЛИТЕРАТУРА

- Байков А. А. и Тумарев А. С. Разложение природных углекислых солей при нагревании. Изв. Акад. Наук СССР, Отд. техн. наук, 1937, № 4, 565—592.
- Берг Л. Г. О влиянии примеси солей на диссоциацию доломита. Докл. Акад. Наук СССР, 1943, 38, № 1.
- Берг Л. Г., Николаев А. В., Роде Е. Я. Термография. М.—Л., Изд. Акад. Наук СССР, 1944.
- Иванова В. П. и Феодотьев К. М. О диагностике и количественном определении водных минералов методом термического анализа. Сов. геол., 1945, сб. 8, 81—91.
- Цветков А. И. Термоаналитические характеристики безводных карбонатов. Тр. Инст. геол. наук Акад. Наук СССР, 1949, вып. 106.
- Guthbert F. L. a. Rowland R. A. Differential Thermal Analysis of some Carbonate Minerals. Amer. Min., 1947, 32, № 3—4, 111—117.
-

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Предисловие	1
А. И. Цветков. Введение в методику термоаналитических исследований	3
Введение	—
Методы записи дифференциальных кривых и описание пирометров академика Н. С. Курнакова и Лешателье—Саладена	6
Нагревательные приборы для термоанализа	11
Регулировка нагрева	16
Термопары	18
Градуировка термопар	23
Регистрирующие гальванометры	29
Эталон	31
Тигли	32
Схемы простейших установок для визуальной записи	34
Установка и настройка пирометра Курнакова	36
Запись термограмм на пирометре Курнакова	43
Влияние экспериментальных факторов на характер термограмм	45
Количественное определение минералов по термограммам	50
Литература	54
В. П. Иванова. Хлориты.	56
1. Общие данные по минералогии хлоритов	—
2. Классификации хлоритовых минералов	57
3. Значение термического анализа при диагностике хлоритов	61
4. Экспериментальные исследования	62
I. Магнезиальная группа	63
а) Пеннинно-клинохлоровая подгруппа	—
б) Прохлорито-корундофилитовая подгруппа	—
II. Магнезиально-железистая, или рипидолитовая, группа	67
III. Железистая, или афросидерито-тюрингитовая, группа	71
5. Интерпретация термических эффектов, зарегистрированных на кривых нагрева	74
А. Эндотермическая реакция	—
Б. Экзотермическая реакция	77
Заключение	78
Литература	85
К. М. Феодотьев. Гидраты глинозема	86
Введение	—
Гидраргиллит	—
Бёмит	89
Диаспор	92
Заключение	94
Литература	—

К. М. Феодотьев. Водные бораты	95
1. Введение	—
2. Кальциевые бораты	—
а) Иниоит	—
б) Колеманит	96
в) Пандермит	97
3. Магниеые бораты	99
а) Индерит	—
б) Курнаковит	100
в) Ссайбелиит (β -ашарит)	101
4. Кальциево-магниеые и кальциево-натриеые бораты	102
а) Индерборит	—
б) Гидроборацит	103
в) Улексит	104
Заключение	106
Литература	110
А. И. Цветков. Безводные карбонаты	111
Введение	—
Кальцит	112
Магнезит	114
Доломит	115
Анкерит	117
Сидерит	118
Родохрозит	119
Смитсонит	—
Арагонит	120
Витерит	121
Стронцианит	122
Церуссит	—
Литература	124

*Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Академии Наук СССР*

*

Редактор издательства *Т. С. Попова*
Технический редактор *В. П. Рожин*
Корректор *В. Г. Богословский*

*

РИСО АН СССР № 374⁰¹. А-12967. Издат. № 2284
Тип. заказ № 2531. Подп. к печати 15/XI 1949 г.
Формат бум. 70×108^{1/4}. Печ. л. 8
Уч.-издат. 10,7. Тираж 1500 экз.

2-я тип. Издательства Академии Наук СССР,
Москва, Шубинский пер., 10

Цена 8 р. 50 к.