

СИНХРОННЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАК СОВРЕМЕННЫЙ МЕТОД ДИАГНОСТИКИ И ИЗУЧЕНИЯ БИОГЕННЫХ И АБИОГЕННЫХ ГИПЕРГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ

Н. М. Боева

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

Поступила в редакцию 25 июня 2016 г.

Аннотация: установлены ранее неизвестные термические характеристики гипергенных минералов, связанные с размерным эффектом: выявлена зависимость энтальпии дегидроксилизации палыгорскита и температура трансформации структуры магнетита от размера частиц минералов, а также - дисперсности, габитуса кристаллов галлуазита, гиббсита и гетита от формы основного эндотермического эффекта. Впервые методом синхронного термического анализа (СТА) были диагностированы и исследованы бесструктурные, рассеянные формы органического вещества в минералах зоны гипергенеза. Для выявления энергетически неэквивалентных позиций гидроксильных в структуре минералов разработан метод модифицированного дифференциального термического анализа, резко повышающий разрешающую способность обычного метода СТА.

Ключевые слова: синхронный термический анализ, зона гипергенеза, алюмогидролизаты, оксиды железа, органическое вещество.

SIMULTANEOUS THERMAL ANALYSIS AS MODERN METHOD OF DIAGNOSTICS AND STUDYING OF BIOGENIC AND ABIOGENOUS SUPER GENE MINERALS

Summary: earlier unknown unknown thermal characteristics of supergene minerals associated with the size effect: The dependence of enthalpy dehydroxylation palygorskite and temperature transformation of the structure of the size of the magnetite particles of minerals, as well as - of dispersion, crystal habit halloysite, gibbsite and goethite on the shape of the main endothermic effect. For the first time they have been diagnosed and studied structureless, diffuse forms of organic matter in the minerals of the supergene zone. To identify energy-energetically non-equivalent positions of hydroxyl in the structure of minerals developed a method modified differential thermal analysis, dramatically raising the resolution of the conventional method of STA.

Keywords: simultaneous thermal analysis, supergenesis zone, alumohydrolyzates, iron oxides, organic substance.

Длительное время термический анализ применялся в основном как аналитический метод для идентификации и изучения отдельных фаз при нагревании и служил дополнением к методам структурного анализа. Однако, в ряде случаев, особенно при исследовании тонкодисперсных минералов, которые в большинстве своем присутствуют в зоне гипергенеза, именно с помощью синхронного термического анализа (СТА) можно получить больше информации о фазовом составе исследуемых веществ, чем любым другим методом [1]. В литературе существует немало монографий, где определенное место занимает СТА. Можно назвать работы В. П. Петрова, И. А. Гинзбурга, Н. А. Рукавишниковой, Ф. В. Чухрова, В. П. Ивановой, Г. О. Пилюяна А. М. Цветкова, Е. П. Вальяшихиной, Н. Д. Топора, благодаря которым была создана

советская школа термического анализа. За рубежом также многие исследователи уделяли методу термического анализа немалое внимание. В монографии Л. Г. Берга [2] проанализирована практически вся литература по термическому анализу, вышедшая к тому времени. Под редакцией Р. Маккензи выпущен сборник, в котором обобщены материалы по истории, методике, технике, термоаналитическим характеристикам минералов и органических веществ [3].

Благодаря развитию и усовершенствованию приборной базы, СТА получил новый виток в развитии, все больше приобретая количественно-калориметрический характер. Основные преимущества рассматриваемого метода при диагностике гипергенных минералов и эволюции их кристалломорфологических свойств в процессах гипергенеза, заключаются в воз-

возможности количественного определения параметров комплексных эндо- и экзотермического пиков: их площади, ширины, индекса асимметрии, высоты, температуры начала, максимума и окончания их проявления, изменения массы минерала в процессе нагревания.

Впервые отмечено, что на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) *галлуазита* левое плечо основного эндоэффекта, отвечающего за дегидроксилизацию минерала, гораздо выположеннее по сравнению с правым плечом. И это, помимо наличия низкотемпературного эндоэффекта, является диагностическим признаком наличия *галлуазита* в породе.

Особенности дегидратации *сметитов* интенсивно изучались в течение весьма длительного времени. Собственные исследования показали, что процесс дегидратации *сметитов* носит более сложный характер. Было установлено, что чем выше температура дегидратации монтмориллонита, тем дольше сохраняется его способность к регидратации при нагревании. Это является важной характеристикой для промышленности [4]. С помощью СТА можно определить еще одну из важнейших технологических характеристик *сметита* - катионообменную емкость (КОЕ) и состав обменных катионов [5]. Существует зависимость между плотностью заряда и максимумом основного эндоэффекта для одновалентных и двухвалентных катионов [6].

Каркас структуры *палыгорскита* пронизан каналами, заполненными молекулами воды. Автором впервые была отмечена следующая закономерность – в более крупных частицах *палыгорскита* присутствует большее количество групп OH_n , которые прочно связаны со структурой кристалла, поэтому потери массы при нагревании в интервале температур 200–400°C в образцах возрастают с увеличением размера частиц минерала. Таким образом, по потерям массы второго эндоэффекта можно судить о размерах слагающих индивид частицах [7].

Сведения о термическом поведении *гиббсита* в литературе разноречивы, так как у него существуют специфические особенности, связанные с дисперсностью, совершенством структуры, изоморфизмом Al и Fe, отражающиеся на характере термограмм. Было установлено, что форма основного эндоэффекта на кривых ДСК, связанная с дегидроксилизацией *гиббсита*, свидетельствует о степени дисперсности минерала и габитусе кристаллов. При нагревании крупнозернистого *гиббсита* основной эндоэффект характеризуется четырьмя остановками. Четкое раздвоение эндоэффекта говорит о крупных одномерных кристаллах минерала. Чем более удлиненной формой обладают кристаллы, тем большую интенсивность имеет эндоэффект. Эндоэффект без дополнительных перегибов свидетельствует о мелких размерах кристаллов *гиббсита*.

Гетит. Сложная форма основного эндоэффекта, связанного с удалением воды, ранее объяснялась присутствием в пробе частиц минерала разной размерности. Методом СТА

установлено, а рентгенофазовым анализом подтверждено, что чем крупнее частицы, тем более вероятно образование гематитовой пленки вокруг частиц *гетита*, которая препятствует равномерному удалению адсорбционной воды, что отражается на кривых ДСК в виде дополнительных перегибов в основном эндоэффекте.

Магнетит. Впервые было установлено, что в отдельных случаях *магнетит* начинает окисляться с образованием *гематита* в диапазоне температур от 380°С до 395°С (общепризнанный интервал – от 580 до 1000°С), образуя экзоэффект. Это связано с рекристаллизацией чрезвычайно мелких - частиц *магнетита*, существующих в образце. На термограмметрических кривых (ТГ) при съемке *магнетита* в атмосфере воздуха наблюдается значительная прибавка в весе: если *магнетит* первоначально присутствует в пробе, то прибавка в весе на ТГ кривой начинается при температуре 600°С. Если *магнетит* образуется в пробе в результате перехода *гематита* в *магнетит* при нагревании, прибавка в весе начинается при температуре 800°С.

Органическое вещество. Продукты взаимодействия органического и неорганического вещества широко развиты в зоне гипергенеза. СТА имеет большое преимущество перед другими видами анализов, так как позволяет исследовать и диагностировать бесструктурные концентрированные и рассеянные формы ОВ в породах. ОВ фиксируется на кривых ДТА и ДСК в виде выположенного экзоэффекта. После прокаливания породы, содержащей примесь ОВ, меняется ее цвет. В атмосфере аргона при не полностью выгоревшем ОВ образец приобретает темный до черного оттенок, в атмосфере кислорода – более светлый. Возможность съемки в атмосфере воздуха и аргона позволяет более точно диагностировать ОВ в породе. В зависимости от условий съемки и от степени связанности ОВ с минералом, экзоэффект может проявляться на кривых ДСК в интервале температур от 200 до 1000°С.

Для выявления энергетически неэквивалентных позиций гидроксильных в структуре минералов, автором был разработан метод модифицированного термического анализа (мДТА), резко повышающий разрешающую способность обычного метода СТА. С его помощью можно изучать процессы, которые накладываются друг на друга при регистрации измерений. Благодаря мДТА появилась возможность идентифицировать минералы в горных породах, которые имеют одинаковые температурные интервалы реакций. Основанный на анализе формы термических эффектов, с помощью программы Netzsch Peak Separation, метод был адаптирован и опробован на примерах реакции дегидратации монтмориллонита. Обычной кривой ДСК монтмориллонита свойственен один раздвоенный эндоэффект дегидратации в интервале 50 – 250°С, модифицированной – три четких пика: первый отвечает за удаление молекулярной воды с поверхности минерала, второй – за удаление воды из межслоевого пространства – из гидратных оболочек одновалентных катионов, третий – двухвалентных катионов (рис. 1). Методом мДТА были идентифицированы

гетит и гиббсит в боксите, температурные интервалы дегидратации которых находятся приблизительно в одном диапазоне. Интервал дегидратации гиббсита – 240–450°C, гетита – 300–420°C. На рисунке 2 представлена модифицированная кривая ДСК боксита. На ней наблюдается четкое разделение одного сложного эндоэффекта на два, с максимумами при температуре 325°C для гиббсита и 345°C для гетита. По энтальпии дегидратации и по общим потерям массы в интервале 200–400°C, с помощью программы Pro-

teus рассчитываются содержания гиббсита и гетита в породе.

Результаты проведенных исследований позволили установить, что в познании и диагностике природных и синтезированных минералов и материалов СТА является таким же современным прецизионным методом как рентген, электронная микроскопия, ИКС, ЭПР и др. Он дополняет и детализирует эти методы, а в отдельных случаях – является наиболее информативным, простым и более корректным.

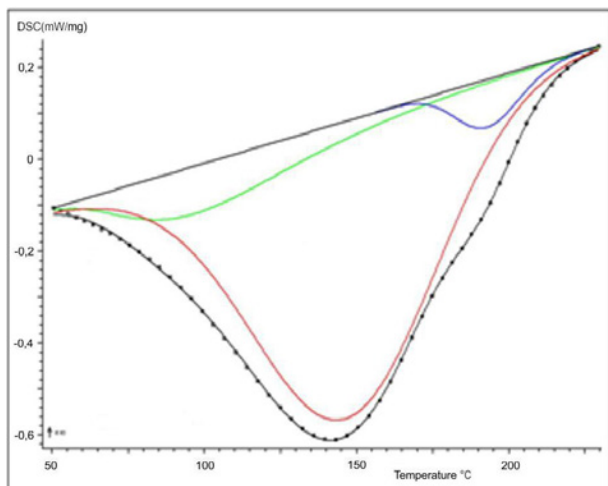


Рис. 1. Исходная и модифицированная кривые ДСК монтмориллонита.

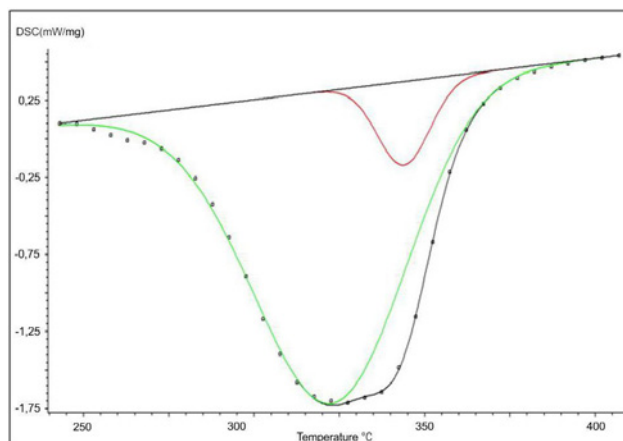


Рис. 2. Исходная и модифицированная кривые ДСК гиббсита и гетита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боева, Н. М. Синхронный термический и электронно-микроскопический методы и их возможности в изучении гипергенного минералообразования / Н. М. Боева, Н. С. Бортников, В. М. Новиков, А. Д. Слукин // В сб.: Актуальные проблемы геологии, прогноза, поисков и оценки месторождений твердых полезных ископаемых. – Киев: Академперіодика. – 2012. – С. 121–122.
2. Берг, Л. Г. Введение в термографию / Л. Г. Берг. – М.: АН СССР. – 1961. – 180 с.
3. The montmorillonite minerals (smectites) / In: The differential thermal investigation of clays. Ed. R. C. Mackenzie // Mineral. Society (Clay minerals group), London, 1957. – P. 140–164.
4. Боева, Н. М. Сравнительная характеристика двух генетических типов месторождений бентонитового сырья /

Н. М. Боева, В. В. Наседкин // Изв. вузов. Геология и разведка, 2009. – № 6. – С. 27–31.

5. Боева, Н. М. Определение катионообменной емкости монтмориллонита методом синхронного термического анализа / Н. М. Боева, Ю. И. Бочарникова, П. Е. Белоусов, В. В. Жигарев // Физическая химия, 2016. – Т. 90. – № 8. – С. 1154–1159.
6. Боева, Н. М. Зависимость энтальпии дегидратации от обменных катионов монтмориллонита в бентоните острова Сахалин / Н. М. Боева, Ю. И. Бочарникова, В. М. Новиков // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер.: Геология. – 2015. – № 4. – С. 84–90.
7. Наседкин, В. В. Кристаллохимические исследования нескольких образцов палыгорскита различного генезиса / В. В. Наседкин, Н. М. Боева, А. Л. Васильев // Кристаллография, 2009. – Т. 54. – № 5. – С. 930–947.

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии Наук (ИГЕМ РАН), Москва

Боева Наталья Михайловна, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник
E-mail: boeva@igem.ru
Тел.: +7-495-230-8436

Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Boeva N. M., the Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, senior researcher
E-mail: boeva@igem.ru
Тел.: +7-495-230-8436