

УДК 552.53:549.632:543.572(477.8)

ОСОБЛИВОСТІ ТЕРМІЧНОЇ ДЕГІДРАТАЦІЇ ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ БАДЕНСЬКИХ ГІПСІВ ІЗ КАР'ЕРІВ ЩИРЕЦЬ І ПІСКИ

Я. Яремчук¹, В. Кочубей²

¹*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України
79060 м. Львів, вул. Наукова, 3а
E-mail: slava.yaremchuk@gmail.com*

²*Національний університет "Львівська політехніка"
79013 м. Львів, вул. Степана Бандери, 12*

За даними комплексного термогравіметричного та диференційного термічного аналізів описано особливості термічної дегідратації глинистих мінералів евапоритів сульфатно-карбонатної стадії галогенезу на прикладі баденських гіпсів із кар'єрів Щирець і Піски (Західна Україна). Асоціацію мінералів досліджених проб попередньо визначено рентгенофазовим аналізом. Вона складена діоктаедричними монтморилонітом і гідрослюдою, триоктаедричним хлоритом та змішаношаруватими утвореннями хлорит–монтморилоніт і гідрослюда–монтморилоніт. Визначено Mg-Fe склад хлориту і наявність Fe³⁺ у структурі монтморилоніту, який є переважним мінералом асоціації. Комплексне термічне дослідження багатофазової системи відомого мінерального складу дає змогу не тільки підтвердити визначену асоціацію мінералів чи уточнити її, а й з'ясувати структурні особливості окремих мінеральних фаз.

Ключові слова: глинисті мінерали, диференційний термічний аналіз, термогравіметричний аналіз, рентгенофазовий аналіз, евапорити, гіпси, баденій, Західна Україна.

Глинисті мінерали – це природні дисперсні водні шаруваті чи стрічково-шаруваті силікати й алюмосилікати. Їхня структура побудована з шарів (пакетів), у яких поєднані тетраедричні (кремнекисневі й алюмокисневі) та октаедричні (можуть містити катіони Mg, Al, Fe та інших металів) сітки, що зв'язані спільними аніонами кисню. У складніших структурах міститься додатковий октаедричний шар – бруситовий Mg₃(OH)₆ [2, 9]. Суттєвою складовою глинистих мінералів є вода, яку за характером зв'язку в структурі поділяють на конституційну, міжшарову та адсорбційну, у тім числі гігроскопічну [5, 8]. Конституційна вода найміцніше утримується в мінералах. У структурі вона перебуває у вигляді йонів (OH)⁻ і виділяється за дуже високої температури, що призводить до руйнування ґратки. Міжшарова вода адсорбована між шарами кристалічної ґратки, тому частково має цеолітний характер; її зачислено до кристалізаційно-адсорбційного підтипу [8]. Вона є в глинистих мінералах з нестабільною структурою (групи монтморилоніту, сапоніту та ін.), а також у гідратованих алюмосилікатах (гідрослюда, глауконіт, гідромусковіт тощо) [9]. Міжшарова вода виділяється зі структури за порівняно низької температури, у цьому разі кристалічна ґратка стискається, проте не руйнується. Завдяки розвиненій ефективній поверхні глинисті мінерали містять адсорбційну воду, яку утримують у їхній структурі дисперсійні сили. Її кількість додатково залежить від умов підго-

товки проби до аналізу. Глинисті мінерали дуже слабо утримують абсорбційну воду – втрачають її за низької температури.

Особливістю всіх глинистих структур є те, що в межах шару зв'язок між іонами значно сильніший, ніж міжшаровий, тому під дією значних тиску й температури та високо-мінералізованих розчинів міжшарові проміжки можуть легко змінюватися – відбувається трансформація одних глинистих мінералів в інші через проміжні змішаношаруваті утворення [10]. Це стосується, передусім, глинистих мінералів галогенних відкладів: за умов гіперсолонного середовища головним діючим чинником є висока концентрація розсолів [1, 14]. Здатність глинистих мінералів перетворюватися з одних мінеральних форм в інші ускладнює їхнє визначення у полімінеральній пробі.

Характер дегідратації глинистих мінералів дає додаткову інформацію про їхній хімічний склад, оскільки виділення різних типів води зі структури відбувається за певних температурних інтервалів і має особливості для мінеральних груп. Температура виділення конституційної води (дегідроксилації) додатково залежить від типу катіонів в октаедричній координації структури окремих мінералів. Тому під час дослідження пелітової фракції галогенних відкладів доцільно, крім рентгенофазового визначення мінерального складу, використовувати ще комплексний диференційно-термічний (ДТА) і термогравіметричний (ТГ) аналізи.

Мета роботи – дослідити особливості термічної дегідратації глини евапоритів сульфатно-карбонатної стадії на прикладі пелітової фракції водонерозчинного залишку гіпсів та довести раціональність використання комплексного термічного аналізу в разі вивчення асоціації глинистих мінералів евапоритових відкладів.

Для дослідження використано пелітову фракцію водонерозчинного залишку баденських гіпсових відкладів прилеглої до Передкарпатського прогину частини Східноєвропейської платформи – кар'єри Щирець (проба 2 316) та Піски (проби 2 320, 2 321). Геологічну ситуацію району досліджень та спосіб виділення пелітової фракції з водонерозчинного залишку ми описали раніше [11, 12].

Мінеральний склад пелітової фракції визначали рентгенодифрактометричним аналізом, а на підставі комплексного термічного (ДТА і ТГ) дослідження підтверджували визначену асоціацію і вивчали особливості структури окремих мінеральних фаз.

Рентгенодифрактометричні дослідження виконано на дифрактометрі АДП-2.0 (Fe-антикатод, Mn-фільтр, 32 кВ, 9–12 мА). Аналізували пелітову фракцію: орієнтовані препарати (вихідний, насичений етиленгліколем і відпалений за T 550 °С) та неорієнтовані препарати (положення рефлексу (060) на дифрактограмах) [12].

Термічний аналіз виконано на дериватографі Q-1500 D системи “Паулік-Паулік-Ердей”. Проби аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 10 °С/хв в атмосфері повітря. Маса взірців становила 300–500 мг. Чутливість за шкалою ТГ – 50 мг, за шкалою ДТА – 250 мкВ. Еталонною речовиною слугував діоксид алюмінію.

За даними *рентгенофазового аналізу* асоціація глинистих мінералів досліджених проб представлена монтморилонітом, гідрослюдою, хлоритом і змішаношаруватими утвореннями хлорит–монтморилоніт та гідрослюда–монтморилоніт (рис. 1) [12].

Монтморилоніт є головним мінералом пелітової фракції в усіх досліджених пробах. На рентгенодифрактограмах його визначено за базальним рефлексом (001) високої інтенсивності: у вихідних препаратах – за міжплощинною відстанню d 1,51–1,54 нм, а в насичених етиленгліколем – 1,71 нм (див. рис. 1). Серія ліній малої інтенсивності та

поганій роздільній здатності на вершині цього максимуму є ознакою вмісту в структурі монтморилоніту хлоритових пакетів (проба 2 321) [4, 7]. Рефлекс 1,26 нм малої інтенсивності на дифрактограмах термічно оброблених препаратів цих проб дає змогу діагностувати в них невпорядковане змішаношарувате хлорит-монтморилонітове утворення [4, 12]. У пробі (пр.) 2 321 хлорит-монтморилоніт домінує.

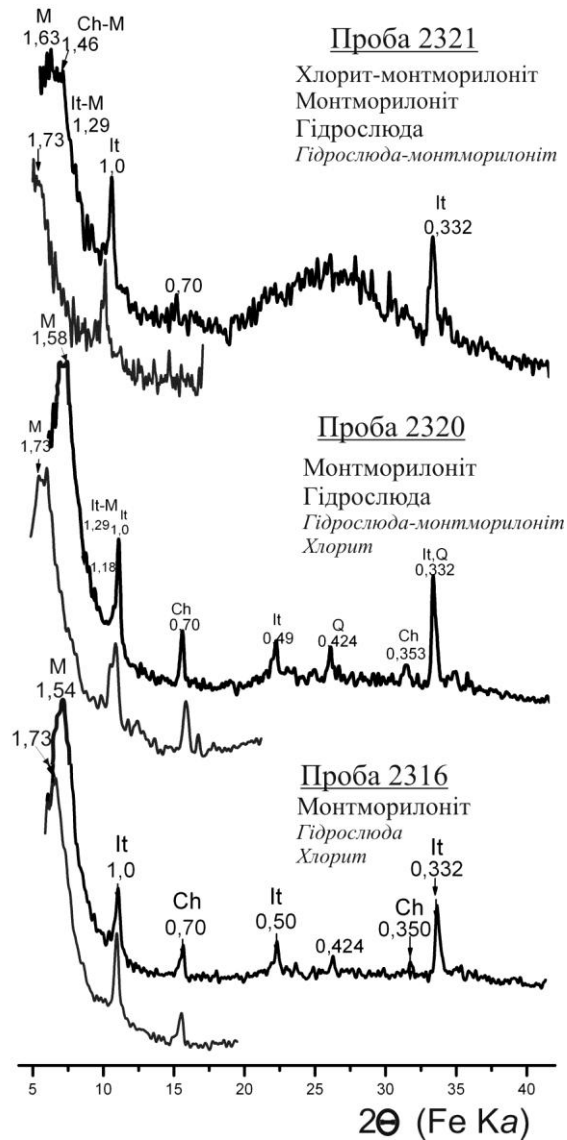


Рис. 1. Дифрактометричні криві та мінеральний склад водонерозчинного залишку гіпсів, фракція < 0,004 мм (орієнтований препарат). Дифрактограми: верхня – вихідний препарат; нижня – насичений етиленгліколем. Позначення мінералів: М – монтморилоніт; Ch-M – змішаношарувате утворення хлорит-монтморилоніт; It-M

– змішаношарувате утворення гідрослюда–монтморилоніт; Ch – хлорит; It – гідрослюда; Q – кварц.

Гідрослюда визначено на рентгенодифрактограмах за базальними відбиттями 0,98, 0,49, 0,332 нм, які не змінюють положення в разі насичення етиленгліколем і термообробки. Наявність на дифрактограмах вихідних препаратів проб 2 320 і 2 321 рефлексів малої інтенсивності з d 1,26 і 1,29 нм, які за насичення етиленгліколем зміщуються в бік малих кутів, а після термообробки становлять 0,99 нм, дає змогу говорити про незначний вміст у пробах невпорядкованого змішаношаруватого утворення гідрослюда–монтморилоніт (див. рис. 1) [12].

Рефлекс (060) на дифрактограмах неорієнтованих препаратів з міжплощинними відстанями в межах 0,149–0,150 нм дає підстави стверджувати, що монтморилоніт і гідрослюда в досліджених пробах діоктаедричні [12].

Хлорит визначено за базальними відбиттями 0,70 і 0,35 нм на дифрактограмах вихідних препаратів, які не зміщувалися в разі насичення етиленгліколем. Оскільки перший базальний рефлекс збігається з інтенсивною лінією монтморилоніту чи змішаношаруватих утворень у цій ділянці, то діагностичним під час визначення хлориту став пік 1,38 нм на дифрактограмах термічно оброблених препаратів (див. рис. 1) [12].

Комплексний термічний аналіз пелітової фракції. На термограмах досліджених проб у температурному інтервалі 20–230 °С на кривій ДТА наявний глибокий ендотермічний ефект. Втрата маси в цьому інтервалі відповідає виділенню міжшарової та адсорбційної води, яка є в структурі глинистих мінералів групи монтморилоніту, гідрослюда чи змішаношаруватих утворень з компонентою, що набухає (монтморилонітовою). Ендотермічний ефект пр. 2 316 найглибший, він зміщений у бік вищої температури. Згідно з даними термогравіметричного аналізу, йому відповідає інтенсивна втрата маси проби, зумовлена виділенням міжшарової води, пов'язаної з монтморилонітом, який у пробі переважає (рис. 2, див. таблицю).

Порівняно з іншими пробами, ендотермічний ефект пр. 2 320 у визначеному температурному інтервалі зсунутий у бік нижчої температури, і йому, за даними ТГ, відповідає найменша серед досліджених проб втрата маси (див. таблицю). Це свідчить про наявність у пр. 2 320 гідрослюда, а також гідрослюдистих пакетів у складі змішаношаруватого утворення [6].

Дещо менша втрата маси пр. 2 321 в інтервалі 20–230 °С порівняно з пр. 2 316 зумовлена наявністю в ній змішаношаруватого хлорит-монтморилонітового утворення, якому притаманний менший вміст міжшарової води завдяки наявним у структурі хлоритовим пакетам.

Втрату маси проб та появу екзотермічних ефектів на кривих ДТА в температурному інтервалі 225–570 °С можна пояснити процесами згоряння органічної частини проб з виділенням легких продуктів термоокисної деструкції та окисненням атомів заліза, які ізоморфно містяться у бруситовій сітці хлориту. За даними рентгенофазового аналізу, хлорит є у пробах 2 316 і 2 320, а в пр. 2 321 хлоритові пакети містяться у складі змішаношаруватого утворення.

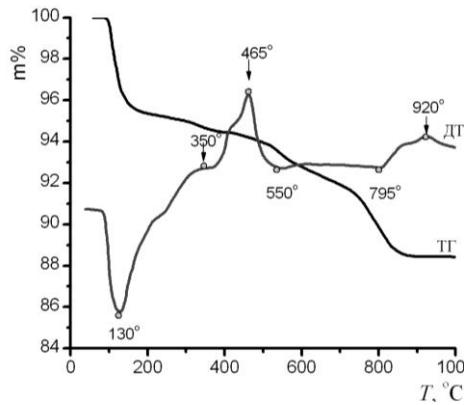
Втрата маси пр. 2 316 і поява чіткого ендотермічного ефекту в інтервалі 570–760 °С зумовлені виділенням конституційно зв'язаної монтморилонітом води. Виділення конституційної води, яка міститься у пр. 2 320, відбувається впродовж двох стадій і супроводжується появою двох ендотермічних ефектів у температурному інтервалі 490–760 °С. Перший, глибший, виявляється в інтервалі 490–590 °С. Йому відповідає виділення води,

зв'язаної гідролітою та змішаношаруватим утворенням гідроліто-монтморилоніт. Другий, менш чіткий, зміщений у бік вищої температури і виявляється в інтервалі 590–760 °С. Його можна пояснити виділенням води, зв'язаної в монтморилоніті. У пр. 2 321 наявність хлорит-монтморилонітового утворення зумовлює появу ендоефекту, спричиненого виділенням конституційної води, в інтервалі 500–665 °С.

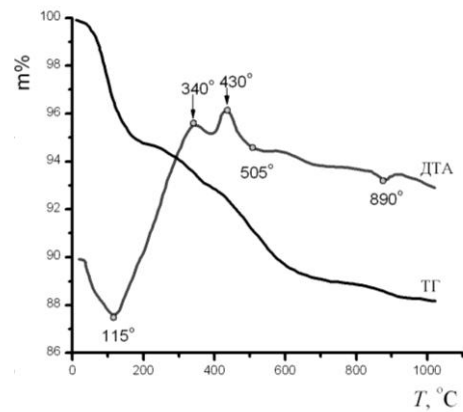
Втрата маси проб у температурному інтервалі 665–930 °С зумовлена виділенням залишків конституційно зв'язаної води та початком аморфізації структури. Цей процес супроводжується появою ендотермічного ефекту на кривих ДТА.

Для пр. 2 320 ендотермічний ефект слабший і зміщений у бік вищої температури, що зумовлено суттєвим впливом гідролітової компоненти в пробі. Зміщення максимуму ендоефекту пр. 2 316 у бік нижчої температури підтверджує суттєвий вміст монтморилоніту в пробі. Ендотермічний ефект пр. 2 321, пов'язаний з другим етапом виділення конституційної води, виявляється в інтервалі 665–875 °С, що характерно для змішаношаруватого утворення хлорит-монтморилонітового складу.

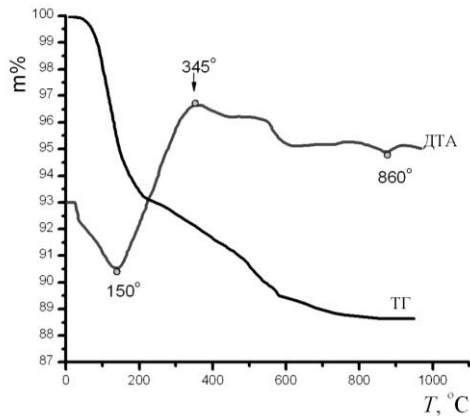
За високої температури відбувається повна аморфізація проби і кристалізація шпінелей та інших мінералів із продуктів, утворених унаслідок розкладання матеріалу проб.



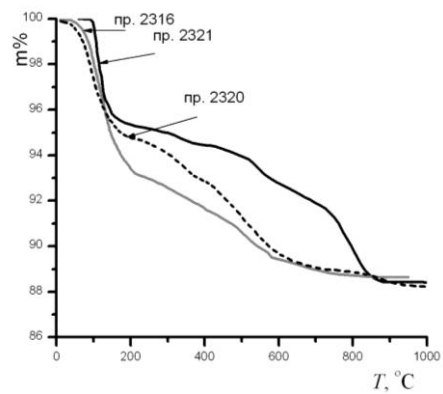
1



2



3



4

Рис. 2. Криві ДТА і ТГ водонерозчинного залишку гіпсів, фракція < 0,004 мм:
1 – пр. 2 321; 2 – пр. 2 320; 3 – пр. 2 316; 4 – криві втрати маси.Результати комплексного термічного аналізу пелітової фракції
водонерозчинного залишку баденських гіпсів

Температурний інтервал, °С	Втрата маси, %	Температура максимуму ефекту, °С та його тип*	Процес
Проба 2 316			
20–225	6,9	150 ЕН	Виділення міжшарової й адсорбційної води
225–435	1,9	345 ЕК	Згоряння органіки, окиснення заліза
435–570	1,5	Не виражений ЕК	Згоряння залишків органіки та виділення конституційної води гідролуодою на першому етапі
570–760	1,5	Не виражений ЕН	Виділення конституційної води монтморилонітом
760–900	0,3	860 ЕН	Виділення залишків конституційної води монтморилонітом та аморфізація проби
900–1 000	0	ЕК	Кристалізація шпінелей та інших мінералів
Проба 2 320			
20–230	5,1	115 ЕН	Виділення міжшарової й адсорбційної води
230–385	1,8	340 ЕК	Згоряння органіки, окиснення заліза
385–490	1,4	430 ЕК	Згоряння залишків органіки та виділення конституційної води гідролуодою
490–590	2,7	505 ЕН	Виділення конституційної води гідролуодою
590–760		Не виражений ЕН	Виділення конституційної води монтморилонітом і хлоритом
760–930	0,5	890 ЕН	Виділення залишків конституційної води гідролуодою та аморфізація проби
Проба 2 321			
20–230	5,5	130 ЕН	Виділення міжшарової й адсорбційної води
230–375	0,7	350 ЕК	Згоряння органіки, окиснення заліза
375–500	0,6	465 ЕК	Остаточне згоряння органіки
500–665	1,7	550 ЕН	Виділення конституційної води хлорит-монтморилонітом
665–875	3,8	795 ЕН	Виділення залишків конституційної води та аморфізація проби
875–1 000	–	920 ЕК	Кристалізація шпінелей та інших мінералів

*Ефекти на кривій ДТА: ЕН – ендотермічний, ЕК – екзотермічний.

Отже, за даними рентгенодифрактометричного та комплексного диференційно-термічного і термогравіметричного аналізів, асоціація глинистих мінералів у пелітової фракції гіпсових відкладів представлена діоктаедричними монтморилонітом і гідролуодою, триоктаедричним хлоритом магnezіально-залізистого складу та змішаношарувати ми утвореннями гідролуода-монтморилоніт і хлорит-монтморилоніт (домінує).

Полімінеральний склад проб і наявність у них переважної кількості того чи іншого мінералу приводять до зміни вигляду термограми проб та зсуву головних ефектів. На термограмах усіх проб є теплові ефекти, які відповідають виділенню міжшарової та конституційної води і процесам згоряння органічної частини проб.

За температури згоряння органіки чіткі екзоєфекти, які супроводжуються незначною втратою маси на кривій ТГ, свідчать про процес окиснення атомів заліза, що ізоморфно міститься у бруситовій сітці хлориту. Це підтверджує Mg-Fe склад мінералу.

Наявність у пр. 2 316 значної кількості монтморилоніту приводить до зсуву на кривій ДТА ендоефекту, який відповідає виділенню міжшарової води, у бік вищої температури. Оскільки цей ефект виявляється на термограмі у вигляді деформованого піка, то можна стверджувати про неоднорідність визначеного монтморилоніту, а саме – про наявність у його структурі міжшарових проміжків з різними обмінними катіонами. Підтвердженням цього факту є роздвоєний у вершині базальний рефлекс (001) на дифрактометричній кривій (див. рис. 1, 2).

Перший етап виділення конституційної води, зв'язаної у пр. 2 316 монтморилонітом, зміщений у бік вищої температури, що є характерною ознакою наявності іонів Fe^{3+} в октаедричних позиціях структури монтморилоніту [3, 13]. Наявність на термограмі пр. 2 316 другого високотемпературного ендоефекту, який відповідає виділенню залишків конституційно зв'язаної монтморилонітом води, – додаткове підтвердження суттєвого вмісту цього мінералу в пробі.

На термограмі пр. 2 320 суттєвий зсув ендотермічного ефекту, який відповідає виділенню міжшарової води, в бік нижчої температури зумовлений наявністю в мінеральній асоціації гідролюди, а також гідролюдистих пакетів у складі змішаносхаруватого утворення. Підтвердженням цього є також поява на кривій ДТА пр. 2 320 ендотермічних ефектів, які відповідають виділенню конституційної води, зв'язаної гідролюдою. Зміщення останнього ендоефекту в бік вищої температури свідчить про високу термічну стійкість гідролюди, яка здатна за високої температури утримувати в структурі гідроксильну групу. На температуру втрати різного типу води пр. 2 321 суттєво впливає наявність у ній змішаносхаруватого хлорит-монтморилонітового утворення, визначеного за даними рентгенофазового аналізу. Про це свідчить незначна втрата маси пр. 2 321 під час виділення міжшарової води (порівняно з пр. 2 316) та суттєва втрата маси в процесі виділення конституційної води в інтервалі високої температури, що характерно для хлориту, який не містить у структурі міжшарової води, проте здатний утримувати воду у вигляді (ОН)-груп.

З виконаних досліджень випливає, що міжшарова та конституційна (структурно зв'язана) вода має важливе кристалохімічне значення у структурі глинистих мінералів. Температура виділення цих типів води дає змогу певною мірою з'ясувати особливості структури окремих глинистих мінералів за відомого мінерального складу проби, а також підтвердити їхню наявність у досліджуваній асоціації.

Отже, за результатами рентгенофазового та комплексного термічного досліджень глинистих мінералів водонерозчинного залишку гіпсів виявлено таке:

- асоціація глинистих мінералів водонерозчинного залишку баденських гіпсів із кар'єрів Щирець і Піски представлена діоктаедричними монтморилонітом і гідролюдою, триоктаедричним хлоритом та змішаносхаруватими утвореннями хлорит-монтморилоніт і гідролюда-монтморилоніт;

- діоктаедричний монтморилоніт є переважним мінералом у пелітовій фракції, його характерною рисою є наявність у структурі тривалентного заліза;
- хлорит представлений магнезійно-залізистим різновидом;
- комплексне термічне дослідження багатофазової системи відомого мінерального складу, яка є характерною для глин евапоритів, дає змогу не тільки підтвердити визначену за даними рентгенофазового аналізу асоціацію мінералів чи уточнити її, а й з'ясувати структурні особливості окремих мінеральних фаз.

-
1. Білоніжка П.М. Трансформаційні перетворення теригенних глинистих мінералів під час галогенезу // Мінерал. зб. 1992. № 45. Вип. 2. С. 51–56.
 2. Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. М., 1967.
 3. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 3. Листовые силикаты. М., 1966.
 4. Дриц В.А., Косовская А.Г. Глинистые минералы: смектиты, смешаннослойные образования. М., 1990.
 5. Лазаренко Є.К. Курс мінералогії. Львів, 1958.
 6. Логвиненко Н.В. Петрография осадочных пород. М., 1967.
 7. Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты) / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Л., 1983.
 8. Соболев В.С. Введение в минералогию силикатов. Львов, 1949
 9. Франк-Каменецкий В.А. Природа структурных примесей и включений в минералах. Л., 1964.
 10. Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло Э.Л. Трансформационные преобразования слоистых силикатов. Л., 1983.
 11. Яремчук Я.В., Галамай А.Р. Мінеральний склад водонерозчинного залишку баденської кам'яної солі Українського Передкарпаття (ділянка Гринівка) // Геологія і геохімія горючих копалин. 2009. № 1 (146). С. 79–90.
 12. Яремчук Я.В., Побережський А.В. Мінеральний склад глин баденських гіпсів Наддністров'я // Мінерал. зб. 2009. № 59. Вип. 1. С. 116–127.
 13. Čičel B. On the problem of bond strength of OH group in layer silicates // Geol. Pr. 1963. Zpr. 27. S. 249–272.
 14. Warren J.K. Evaporites: sediments, resources and hydrocarbons. Berlin Heidelberg, 2006.

**SPECIAL FEATURES OF THERMAL DEHYDRATION
OF BADENIAN GYPSUM CLAY MINERALS
FROM THE SHCHYRETS AND PISKY QUARRIES**

Ya. Yaremchuk¹, V. Kochubey²

¹*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NASU*

Naukova St. 3a, UA – 79060 Lviv, Ukraine

E-mail: slava.yaremchuk@gmail.com

²*National University “Lvivska Politehnika”*

Stepan Bandera St. 12, UA – 79013 Lviv, Ukraine

On the basis of data obtained by complex thermogravimetric and differential thermal analyses, it was possible to consider special features of thermal dehydration of clay minerals in evaporites of sulphate-carbonate stage of halogenesis (taking the Badenian gypsum from the Shchyrets and Pisky quarries as an example). Mineral association of the studied samples was determined by X-ray diffraction. It is composed of dioctahedral smectite and illite, trioctahedral chlorite and mix-layered chlorite/smectite and illite/smectite. Data of studies have allowed us to determine the Mg-Fe content of chlorite and the presence of Fe³⁺ in the structure of smectite predominant in the described association. Thermal studies of multi-phase system with known mineral composition enable us not only to confirm the mineral association, determined by data of X-ray diffraction, or to verify it, but to ascertain the structural peculiarities of individual mineral phases.

Key words: clay minerals, differential thermal analysis, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction analysis, evaporites, gypsum, Badenian, Western Ukraine.

**ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ГЛИНИСТЫХ
МИНЕРАЛОВ БАДЕНСКИХ ГИПСОВ ИЗ КАРЬЕРОВ ЩИРЕЦ И ПЕСКИ**

Я. Яремчук¹, В. Кочубей²

¹*Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины*

79060 г. Львов, ул. Научная, 3а

E-mail: slava.yaremchuk@gmail.com

²*Национальный университет “Львовская политехника”*

79013 г. Львов, ул. Степана Бандеры, 12

На основании данных комплексного термогравиметрического и дифференциального термического анализов описаны особенности термической дегидратации глинистых ми-

нералов евапоритов сульфатно-карбонатної стадії галогенеза на прикладі баденських гіпсових кар'єрів Щирець і Пески. Асоціація мінералів досліджуваних проб попередньо визначена рентгенофазовим аналізом. Вона складається з диоктаэдричних монтмориллоніта і гидрослюди, триоктаэдричного хлорита і сумішного шарового будови хлорит-монтмориллоніт і гидрослюда-монтмориллоніт. Визначено магнізійно-залізна склад хлорита, виявлено наявність Fe^{3+} в структурі монтмориллоніта, який є домінуючим мінералом асоціації. Складні термічні дослідження багатофазової системи відомого мінерального складу дозволяють не тільки підтвердити або уточнити визначену за даними рентгенофазового аналізу асоціацію мінералів, але і роз'яснити структурні особливості окремих мінеральних фаз.

Ключеві слова: глинисті мінерали, диференціальний термічний аналіз, термогравіметричний аналіз, рентгенофазовий аналіз, евапорити, гіпси, баденіт, Закарпатська Україна.

Стаття надійшла до редколегії 01.09.2010
Прийнята до друку 09.11.2010