

УДК 549.767.14

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ УМОВИ ДЕГІДРАТАЦІЇ ГІПСУ  
(ЗА ДАНИМИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ)**

**П. Білоніжка, І. Манчур, М. Яцишин**

*Львівський національний університет імені Івана Франка  
79005 м. Львів, вул. Грушевського, 4  
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Досліджено поведінку гіпсу в процесі нагрівання при температурі 50–450°C. З'ясовано, що виділення кристалізаційної води з гіпсу відбувається поступово, починаючи з температури 100°C, і супроводжується руйнуванням його кристалічної ґратки з утворенням півгідрату (басаніту), що його заміщує потім ангідрит. Крім температури, на дегідратацію гіпсу впливають водні розчини і тривалість нагрівання, а вплив тиску незначний.

*Ключові слова:* гіпс, півгідрат, ангідрит, рентгенівський аналіз, термічний аналіз.

Гіпс – поширений мінерал в осадовій оболонці Землі. Він випадає в осад безпосередньо з морської води в процесі її випаровування і означає початок процесу галогенезу.

Гіпсові та гіпсоангідритові породи залягають на великій території Зовнішньої зони Передкарпатського прогину і на північно-західній окраїні Східноєвропейської платформи. У басейні р. Дністра на денну поверхню в багатьох місцях виходять пласти гіпсу без ангідриту, тоді як свердловини на глибині розкривають ангідрит з гіпсом [4].

Більшість геологів вважає, що ангідрит утворюється в процесі дегідратації гіпсу в умовах підвищення температури й тиску. Дегідратацію гіпсу і продукти його перегорання під час нагрівання вивчало багато науковців. Проте результати їхніх досліджень суперечливі. Наприклад, за даними М.С. Коробцової [6], у разі нагрівання гіпсу до 100°C виділяється 17,8–20,5 % води, а згідно з аналізом С.Г. Дромашко [4], майже така ж кількість води (18,5–19,9 %) виділяється при температурі 130°C (теоретичний вміст води в гіпсі 20,93 %). За Л.Г. Бергом [1], збезводнення гіпсу до півгідрату, тобто із втратою 15,7 % води, відбувається при температурі 110–120°C, а за іншими авторами [2, 5] – за значно вищої температури. Аналіз літературних даних свідчить про те, що на виділення води з гіпсу впливає не тільки температура, а й тривалість нагрівання. П.П. Будніков [3] з'ясував, що дегідратація гіпсу при 140°C відбувається повільно впродовж 44 хв, а при 160°C – дуже швидко (близько 8 хв).

За даними О.Й. Петриченка [8], час, необхідний для початку переходу седиментаційного гіпсу в басаніт (півгідрат), при температурі 180–200°C становить 10–15 с, при 100–105 – 10–15 хв, при 70–73 – 10–14 год, при 61–65 – 23 доби, а при 50–52°C – 220–250 діб.

Визначення температури і швидкості дегідратації гіпсу та фаз його перетворення має важливе теоретичне і практичне значення, оскільки гіпс є сировиною для одержання так званого паризького цементу, алебастру або штукатурного гіпсу, який широко використовують у будівництві, ливарному виробництві, архітектурі та медицині.

Для вибору оптимального режиму випалювання гіпсу до півгідрату Ф.Г. Бершадський [2] досліджував “хімічно чистий” і природний гіпс Арменівського родовища при температурі від 110 до 180°C. Учений з’ясував, що на Харківському гіпсовому заводі найліпші результати дає випалювання гіпсу при температурі 140°C. Під час цього процесу вміст гіпсу зменшується, а новоутвореного півгідрату збільшується, і впродовж деякого часу існують дві фази: гіпс і півгідрат. Через 60 хв від початку нагрівання при 140°C гіпс повністю перетворюється в півгідрат.

Вплив високого тиску і температури на дегідратацію гіпсу експериментально досліджував Г.Т. Остапенко [7], який довів, що високий тиск (2 250–4 500 атм) дещо знижує дегідратацію гіпсу і його перехід у півгідрат. На підставі мікроскопічного аналізу з’ясовано, що за нормального атмосферного тиску дегідратація гіпсу розвивається по всьому об’єму проби і зерна гіпсу заміщує, головню, півгідрат. Заміщення починається з поверхні і поширюється вглиб зерен. У цьому разі простежуються реакційні облямівки метасоматичного обрису. Швидкість заміщення зумовлена тиском пари води в порах і залежить від зовнішнього тиску та ступеня замкнутості системи. Під дією тиску зменшується пористість і сповільнюється процес дифузії водяної пари в атмосферу.

Дегідратацію гіпсу під впливом високого тиску і температури та процес виділення кристалізаційної води експериментально вивчали В.В. Колодій і Б.І. Нудик [5]. За їхніми даними, при кімнатній температурі кристалізаційна вода з гіпсу не виділяється навіть за тиску понад 7 000 кгс/см<sup>2</sup>. Це свідчить про те, що тиск не сприяє дегідратації гіпсу. У разі високого тиску і температури 130°C дегідратація гіпсу перебуває на початковій стадії, і води із дослідних зрізів не одержано. Воду виділено з гіпсу при температурі 150°C (тривалість нагрівання 6–7 год). За таких умов гіпс перетворився в півгідрат, проте одержаний об’єм води був значно менший від теоретично можливого. Автори дійшли висновку, що чинник тиску в дегідратації гіпсу суттєвої ролі не відіграє.

Недостатньо в’яяснено й питання, у межах яких температур існує півгідрат. С.Г. Дромашко [4] на підставі термогравіметричного аналізу гіпсу зазначила, що його повне збездоднення відбувається при температурі 180°C.

Аналіз наведених та інших літературних даних свідчить про те, що процес дегідратації гіпсу, температурний інтервал існування гіпсу та новоутворених фаз – півгідрату (басаніту) і безводного сульфату кальцію (ангідриту) – остаточно не з’ясовані. З огляду на це ми виконали відповідні експериментальні дослідження, об’єктом яких слугував крупнокристалічний гіпс із зони вилуговування покладів калійних солей Домбровського родовища Передкарпаття, де він утворює друзи. Для вивчення відібрано його чисті водяно-прозорі кристали без видимих механічних домішок. На аналізі взято фракцію розміром 0,1–0,5 мм. Чистота відбору гіпсу підтверджена рентгенівським аналізом. Головні його відбиття на дифрактограмі такі: 7,6; 4,26; 3,78; 3,05; 2,86; 2,68; 2,21; 2,08; 1,896 Å (рис. 1, № 1). Вони добре збігаються з еталонною рентгенограмою гіпсу (ASTM, № 21-816).

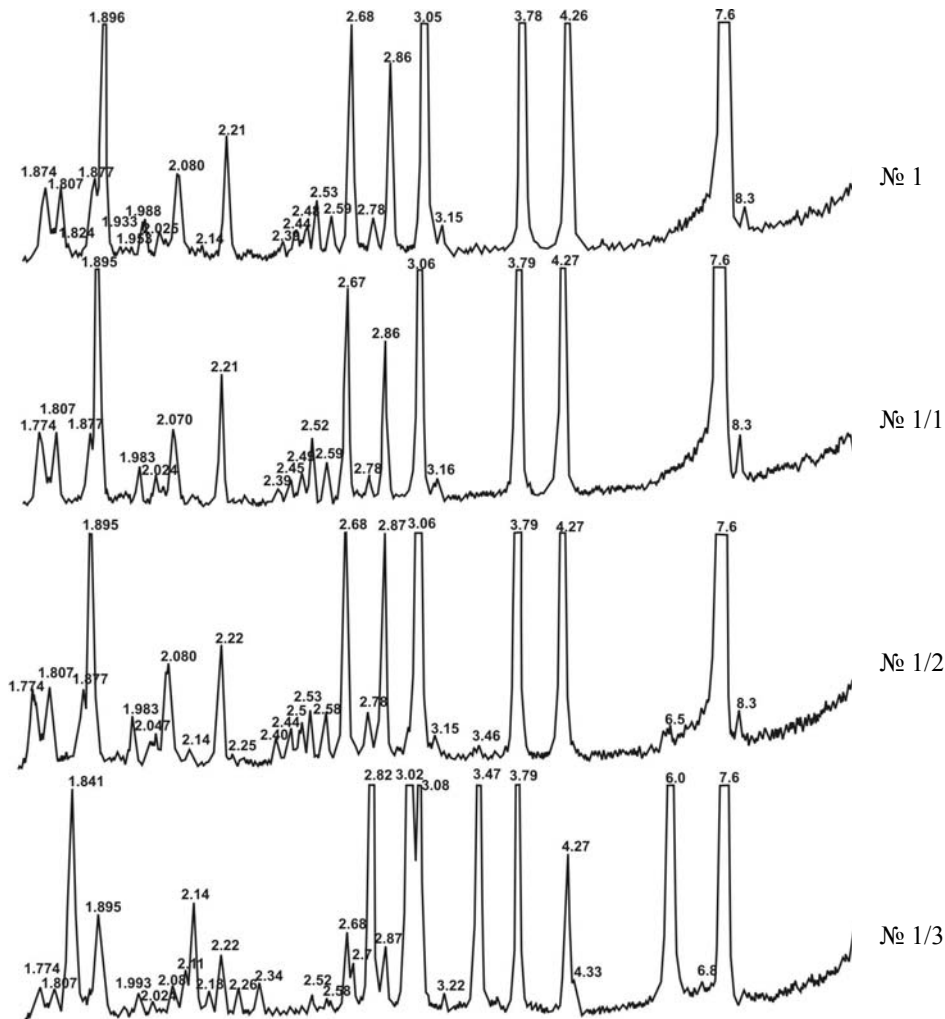


Рис. 1. Дифрактограми гіпсу (№ 1) та продуктів його нагрівання до температури 50 (№ 1/1), 100 (№ 1/2) та 125°C (№ 1/3).

Проби гіпсу нагрівали в термочіці з терморегулятором при температурі 50, 75, 100, 125, 150, 200, 275, 300, 350, 400, 450°C. Тривалість нагрівання кожної проби 30 хв. Продукти нагрівання гіпсу досліджували рентгенівським аналізом.

На дифрактограмах гіпсу, нагрітого до температури 50, 75, 100°C, простежуються всі відбиття, характерні для природного гіпсу (див. рис. 1, № 1/1, 1/2).

Від них чітко відрізняється дифрактограма гіпсу, нагрітого до температури 125°C (див. рис. 1, № 1/3). На ній, крім відбиття гіпсу, є відбиття новоутвореного півгідрату: 6,0; 3,47; 3,02; 2,82; 2,14; 1,841 Å та ін. Вони добре збігаються з еталонною рентгенограмою басаніту (ASTM, № 14-453). Зазначимо, що ледь помітні від-

биття півгідрату з'являються вже на дифрактограмі гіпсу, нагрітого до температури 100°C (6,0; 3,46; 3,02; 2,78 Å та ін.).

На дифрактограмах гіпсу, нагрітого до 150, 200, 250°C, зафіксовано тільки відбиття півгідрату, а відбиттів гіпсу нема (рис. 2, № 1/4, 1/5).

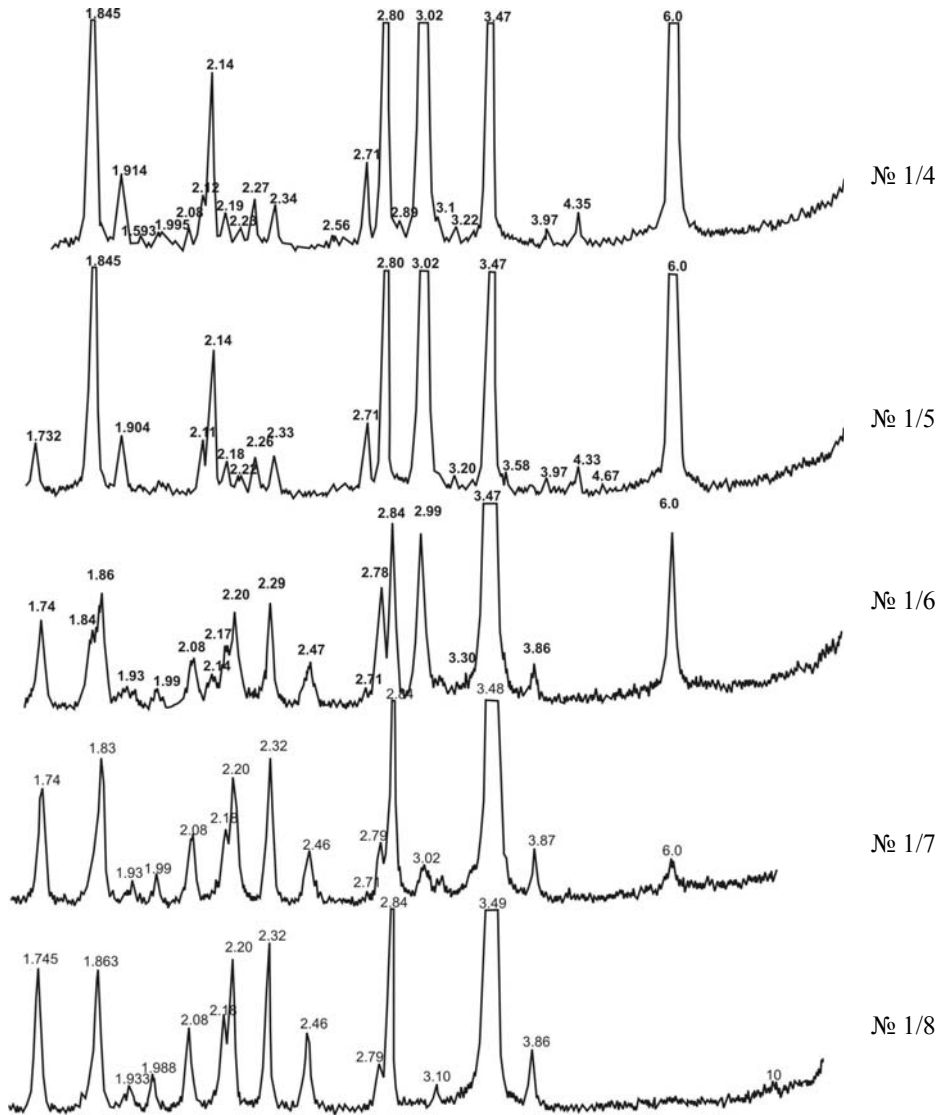
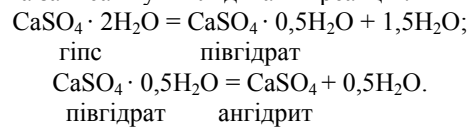


Рис. 2. Дифрактограми продуктів дегідратації гіпсу в разі нагрівання до температури 150 (№ 1/4), 200 (№ 1/5), 275 (№ 1/6), 400 (№ 1/7) та 450°C (№ 1/8).

Подальше нагрівання гіпсу до температури 275, 300, 350, 400°C приводить до поступового руйнування новоутвореного півгідрату й формування безводного сульфату кальцію – ангідриту. Це підтверджують відбиття на дифрактограмі: 3,86; 3,49; 2,84; 2,78; 2,47; 2,30; 2,21; 2,08; 1,86 Å (див. рис. 2, № 1/6, 1/7), характерні для еталонної рентгенограми ангідриту (ASTM, № 6-0226). У процесі нагрівання гіпсу в інтервалі температур 275–400°C існують дві фази: басаніт і ангідрит, причому з підвищенням температури кількість басаніту зменшується, а ангідриту зростає. Про це свідчить зменшення інтенсивностей відбиття басаніту і, відповідно, зростання інтенсивностей відбиття ангідриту.

На дифрактограмі гіпсу, нагрітого до температури 450°C, є тільки відбиття ангідриту (див. рис. 2, № 1/8).

Дегідратацію гіпсу в процесі нагрівання й утворення з продуктів його руйнування нових фаз можна записати у вигляді таких реакцій:



Важливу інформацію про дегідратацію гіпсу дають термічні дослідження (дери- ватографія). На диференціальній кривій нагрівання (DTA) гіпсу чітко видно два інтенсивні ендотермічні ефекти з максимумами при 160 і 198°C (рис. 3). Вони свідчать про те, що дегідратація гіпсу відбувається у два етапи. На першому з них гіпс втрачає 1,5 молекули води і переходить у півгідрат, а на другому виділяється ще 0,5 молекули води й утворюється ангідрит.

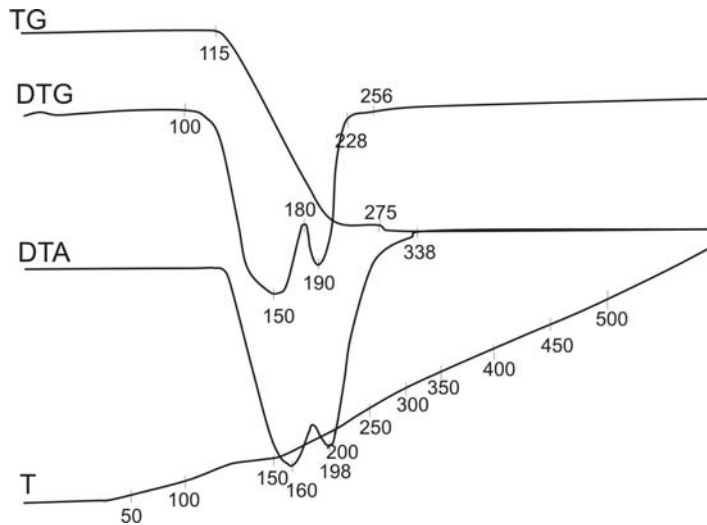


Рис. 3. Дериватограма гіпсу.

Параметри знімання:  $M = 1$  г;  $T = 500^\circ\text{C}$ ;  $V_t = 10^\circ/\text{хв}$ ;  $V_{y\text{стр.}} = 5$  мм/хв;  
TG – 500 г/100 мм у стр.; DTG – 500 мВ/250; DTA – 500 мВ/250.

Як видно з кривої DTG, виділення кристалізаційної води з гіпсу починається при температурі 100°C. З підвищенням температури в межах 100–180°C кількість гіпсу поступово зменшується, а півгідрату, відповідно, зростає, і при 180°C існує тільки півгідрат. З подальшим нагріванням при температурі 180–338°C відбувається поступове збезводнення новоутвореного півгідрату і його заміщення ангідритом. Вище 338°C існує лише ангідрит.

Деяка неузгодженість щодо граничних температур існування гіпсу, півгідрату й ангідриту, одержаних на підставі рентгенівського аналізу проб гіпсу, випалених у термопічці, і даних дериватографії, очевидно, можна пояснити різною швидкістю нагрівання, а також структурними особливостями досліджуваних фаз [1].

На підставі термометричного аналізу включень у галіті й ангідриті О.Й. Петриченко [8] дослідив динаміку переходу гіпсу в ангідрит. Швидкість цього процесу залежить від температури і кількості розчину у включеннях. Перекристалізація гіпсу починається з його розчинення з одночасною появою в іншому місці зародків басаніту. В деяких випадках розчинення седиментаційного гіпсу приводить до укрупнення його індивідів, а потім – до їхнього розчинення й утворення басаніту. В подальшому відбувається укрупнення виділень басаніту та їхня поступова трансформація в ангідрит. Басаніт як проміжний мінерал, який виникає в процесі перетворення гіпсу в ангідрит, у природних умовах трапляється дуже зрідка [9]. О.Й. Петриченко [8] вважає, що ангідрит у галогенних відкладах утворюється на стадіях раннього і пізнього діагенезу.

Отже, на підставі експериментальних досліджень і аналізу літературних даних з'ясовано, що гіпс, як кристалогідрат, в умовах підвищення температури нестійкий. Виділення кристалізаційної води з гіпсу супроводжується руйнуванням його структури з переходом спочатку в півгідрат (басаніт), а потім у безводну фазу – ангідрит. Крім температури, на трансформаційне перетворення гіпсу впливають водні розчини. Тиск у дегідратації гіпсу суттєвої ролі не відіграє.

У галогенних відкладах з урахуванням чинника геологічного часу перетворення гіпсу в ангідрит відбувається при температурах, значно нижчих від тих, за яких проведено досліді.

1. Берг Л.Г. Введение в термографию. М., 1969.
2. Бершадский Ф.Г., Мчедлов-Петросян О.П. Структурные особенности процесса обезвоживания кристаллов двухводного гипса // Журн. прикл. химии. 1966. Т. 34. № 7. С. 1449–1454.
3. Будников П.П. Скорость дегидратации гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при разных температурах // Журн. рус. физ.-хим. об-ва при Ленинград. ун-те. Часть хим. 1929. Т. 61. Вып. 9. С. 1713–1716.
4. Дромашко С.Г. К минералогии гипсов Приднестровья // Вопр. минералогии осадочных образований. 1955. Кн. 2. С. 138–175.
5. Колодий В.В., Нудык Б.И. Экспериментальное исследование дегидратации гипсов при высоких температурах и давлениях и его значение для гидрогеологии // Вопросы геологии и геохимии галогенных отложений. К., 1979. С. 76–84.
6. Коробцова М.С. Минералогия калийных месторождений Восточного Предкарпатья // Вопр. минералогии осадочных образований. 1955. Кн. 2. С. 3–137.

7. *Остапенко Г.Т.* Некоторые результаты изучения диссоциации гипса под давлением и их возможные значения для петрологии // *Геохимия*. 1966. № 8. С. 1009–1014.
8. *Петриченко О.И.* Эпигенез эвапоритов. К., 1989.
9. *Петриченко О.Й., Побережський А.В.* Басаніт // *Мінерали Українських Карпат*. Львів, 2003. С. 132–134.

**PHYSICAL-CHEMICAL CONDITIONS OF GYPSUM DEHYDRATION  
(ON THE EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS DATA)**

**P. Bilonizhka, I. Manchur, M. Yatsyshyn**

*Ivan Franko National University of Lviv  
Hrushevskogo St. 4, UA – 79005 Lviv, Ukraine  
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

The gypsum from Precarpathian potassium salts and its behaviour under heating to 50–450°C has been investigated. It has been established that crystallization water exudes from gypsum gradually from 100°C and is accompanied by destroying of its crystal framework with forming of bassanite (semi-hydrate), then bassanite is substituted by anhydrite. Gypsum dehydration depends not only on temperature but also on water solutions and time of heating; the role of pressure is minor.

*Key words:* gypsum, anhydrite, semi-hydrate, X-ray analysis, thermal analysis.

Стаття надійшла до редколегії 19.09.2005

Прийнята до друку 24.10.2005