

Г. Т. ОСТАПЕНКО, Л. И. ГОРОГОЦКАЯ, Л. П. ТИМОШКОВА

**О КИНЕТИКЕ И ХАРАКТЕРЕ РАЗЛОЖЕНИЯ КАОЛИНИТА
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 470—530° С В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ ВОДЫ**

(Представлено академиком Ф. В. Чухровым 7 V 1974)

Известно, что в интервале температур 400—600° при нагревании на воздухе, в вакууме и атмосфере водяных паров при очень малых давлениях каолинит полностью теряет воду и превращается в метакаолинит (1). При достаточно больших давлениях водяных паров (P_{H_2O}) — порядка 1—2 кбар — характер разложения каолинита существенно меняется. По данным (2, 3), в интервале температур 400—530° при $P_{H_2O}=1-2$ кбар продуктами разложения каолинита в твердой фазе являются монтмориллонит, гидральсит, пирофиллит и х-андалузит (фаза Арамаки и Р. Роя) (4).

Указанные факты дают основание полагать, что характер разложения каолинита может существенно изменяться в зависимости от давления паров воды. Можно также ожидать, что давление паров воды оказывает влияние и на скорость разложения каолинита. В связи с этим экспериментальное изучение термического распада каолинита при меняющемся давлении водяных паров, несомненно, заслуживает внимания. В настоящей работе приводятся результаты такого рода экспериментов.

Опыты проводили в автоклавах емкостью 12 см³. Навеску каолинита 4 и 6 г помещали непосредственно в автоклав. Требуемая температура достигалась за 3 часа. В автоклавы заливали различные количества воды, которыми, в соответствии с коэффициентом заполнения, определялись начальные давления паров воды при выбранных температурах. В процессе

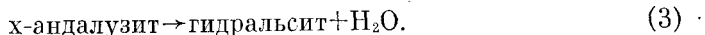
Таблица 1

азложение каолинита при разных температурах в зависимости от давления паров воды

T, °C	P _{H₂O} , атм.		Продолжит.	Получ. фазы	Содерж., вес. %	T, °C	P _{H₂O} , атм.		Продолжит.	Получ. фазы
	начальн.	конечн.					начальн.	конечн.		
470	50	50	2 часа	Каолинит		520	280	400	2 часа	Пирофиллит Муилит
	100	110	То же	»	91,0					
	150	200	» »	»	73,3					
	280	320	» »	Пирофиллит	11,7		550	650	То же	Пирофиллит
				Каолинит	53,6					
	620	700	» »	Пирофиллит	23,5		1300	1650	2 суток	Пирофиллит
х-Андалузит										
Каолинит				21,7						
1000	1200	» »	Пирофиллит	35,2	530	Открытый автоклав	7 суток	Метакаолинит		
			Гидральсит							
			Каолинит	6,8						
520	0	0	» »	Пирофиллит	41,3	0	250	15 суток	Пирофиллит Муилит	
				Каолинит						
				Гидральсит						
	10	10	» »	» »	Каолинит		50	230	7 суток	Пирофиллит Муилит
					Гидральсит					
					Каолинит					
50	60	» »	» »	»		100	150	То же	Пирофиллит Муилит	
				»						
100	250	» »	» »	»	88,0	150	270	» »	Пирофиллит Муилит	
				»	28,3					
				Муилит	19,6	250	350	» »	Пирофиллит Муилит	

Примечание. Навеска 6 г или 4 г (отмечено парантезом).

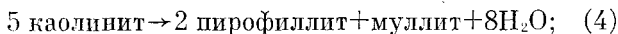
(2), и эти фазы различаются только тем, что в гидральсита присутствует вода (одна или половина молекулы) (2), то можно предполагать, что при 470° в интервале 320—620 атм. имеет место реакция



На основании количественных определений каолинита и пирофиллита в образцах после опыта были написаны вышеуказанные реакции распада каолинита (1) и (2) с добавлением третьей фазы — х-андалузита или гидральсита. Установлено, что если соотношение молей $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ действительно отвечает 1 : 1 в х-андалузите и гидральсита, то расчеты совпадают с данными эксперимента. Проведенные опыты, таким образом, подтверждают ранее высказанные предположения (2, 4), что мольное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ в гидральсита и х-андалузита равно единице.

В опытах при 520—530° разложение каолинита протекает по следующим реакциям:

1) при $P_{\text{H}_2\text{O}} \leq 350$ атм. по реакции



2) при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 400-1600$ атм. по реакции (1).

Количество выделенной воды (из расчета на 1 моль каолинита) в реакции (1) немного больше, чем в реакции (4) (соответственно 1,666 и 1,600 моля). Поэтому на основании того факта, что х-андалузит оказывается фазой более высокого $P_{\text{H}_2\text{O}}$ в сравнении с муллитом, можно предположить наличие кристаллизационной воды в структуре х-андалузита.

В открытом автоклаве за длительный промежуток времени (7 суток) каолинит превращается в рентгеноаморфную фазу — метакаолинит (1), тогда как в автоклаве без добавления воды, но герметически закрытом, образуется смесь пирофиллита и муллита. Очевидно, что реакция (4) в этом случае могла протекать лишь после того, как частичное разложение каолинита на метакаолинит и воду создавало повышенное давление паров воды в автоклаве.

Количественное определение каолинита и пирофиллита позволило установить интересный кинетический эффект давления паров воды при разложении каолинита. На рис. 2 представлено процентное содержание исчезающей (каолинит) и возникающей (пирофиллит) фаз в зависимости от логарифма среднего давления паров воды, равного полусумме начального и конечного давлений, в кратковременных опытах при 470°. При 50 атм. каолинит остается неизменным, разложение его начинается только при 100 атм., и при дальнейшем увеличении давления скорость разложения возрастает.

Зависимости количества фаз от логарифма давления имеют достаточно четко выраженный линейный характер. Следовательно, скорость разложения каолинита при 470° в интервале давлений 100—1200 атм. пропорциональна логарифму давления паров воды. Величину $P_{\text{H}_2\text{O}} = 50$ атм. можно, очевидно, считать в условиях опытов при 470° пороговым давлением, ниже которого каолинит устойчив.

В кратковременных опытах при более высокой температуре (520°) кинетический эффект давления паров воды выражен еще более резко. Разложение каолинита начинается при 50 атм. и происходит полностью при 280 атм. Интервал разложения по давлению составляет в этом случае ~200 атм., тогда как при 470° он превышает 100 атм.

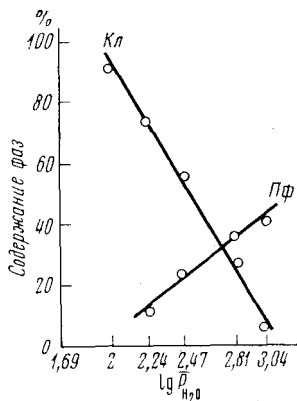


Рис. 2. Пропорциональность содержания исчезающей (каолинита) и образующейся (пирофиллита) фаз логарифму давления $P_{\text{H}_2\text{O}}$

$$(\bar{P}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2}(P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{нач}} + P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{кон}})).$$

$$T = 470^\circ$$

Таким образом, пары воды при повышенном давлении оказывают на кристаллическую структуру каолинита двоякое действие. С одной стороны, они изменяют характер ее распада, с другой — ускоряют реакции, хотя последние и идут с выделением воды. Можно ожидать, что подобные закономерности будут наблюдаться при реакциях распада других водосодержащих минералов, например пирофиллита, а также при отдельных реакциях взаимодействия минералов с выделением воды.

Институт геохимии и физики минералов
Академии наук УССР
Киев

Поступило
30 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. О. Пилоян, Е. П. Вальяшигина, Сб. Термоаналитические исследования в современной минералогии, «Наука», 1970, стр. 131. ² R. Roy, E. F. Osborn, Am. Mineralogist, v. 39, № 11–12, 853 (1954). ³ Г. Т. Остапенко, Л. И. Горогоцкая и др., Геохимия, № 5 (1974). ⁴ S. Aramaki, R. Roy, Am. Mineralogist, v. 48, № 11–12, 1322 (1963).