

Výsledky štúdia diferenčno-termických dejov chloritov

MARGITA ČINCÁROVÁ*, JÁN TURAN**

* Banická fakulta VŠT, Katedra geológie a mineralógie, Park J. A. Komenského 15,
043 84 Košice

** Geologický ústav PFUK, Zadunajská 15, 851 01 Bratislava

(5 obr. a 3 tab. v texte)

Doručené 16. 2. 1984

Результаты изучения дифференциально-термических действий хлоритов

Образцы рипидолита (магний-железистого хлорита) и бавалита (железистого хлорита) были подвержены тепловой обработке (2—3 часа удерживанные) при температурах 600, 700, 750, 800 и 900 °C. Изучался процесс дегидроксидации и структурные изменения в связи с дегидроксидацией хлоритов. Были подготовлены кривые ДТА и рентгенографические диаграммы изучаемых образцов хлоритов. Полученные результаты этими методами позволили сравнить процесс дегидроксидации и структурных перемен в результате дегидроксидации двух разных типов хлорита.

Results of the chlorite differential thermal processes investigation

Samples of ripidolite (Mg-Fe chlorite) and bavalite (Fe chlorite) have been thermally modified. They were holding at 600, 700, 800 and 900 °C temperature for 2—3 hours. Course of dehydration and structural changes have been examined. DTA curves and X-ray diagrams of investigated chlorite samples were made. Obtained results have enabled to compare the dehydration and structural changes courses of two different chlorite types.

Chlority sú početnou skupinou minerálov. Sú to v podstate hydratované silikáty kyslíčnikov hliníka, horčíka a železa so špecifickou štvorvrstvou štruktúrou objavenou röntgenovou analýzou (Mauguin, 1930; Pauling, 1930). Ich štruktúra sa vyznačuje pravidelným striedaním sfúdových

($Y_6Z_8O_{20}$) ($OH_{/4}$) a brucitových (Y_6OH_{12}) vrstiev (obr. 1; McMurchy, 1934; Engelhardt, 1942). Vrstvy sú viazané elektrostatickými silami a substitúciou kyslíka v tetraedrickej vrstve OH-skupinami brucitovej vrstvy.

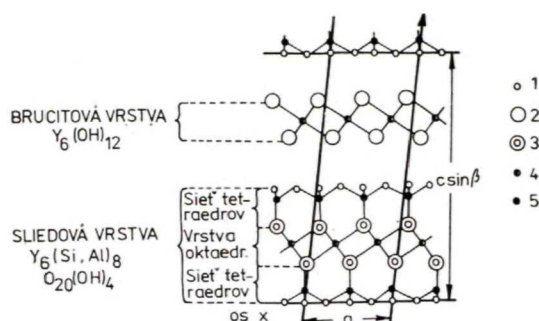
Z doterajších výskumov a z údajov lite-

ratúry je známe, že metóda DTA nie je vhodná na detailné rozlišovanie veľkej skupiny chloritových minerálov, ale možno pomocou nej získať cenné informácie, napr. odlišiť 7 Å chlority, tzv. septechlority, od normálnych 14 Å chloritov (diseptechloritov; Phillips, 1962, obr. 2), pretože ich krivky DTA sú odlišného charakteru. Septechlority majú iba jeden veľký endotermický efekt vedúci priamo k rozpadu mriežky. Oxidácia železa je spätá so začiatkom dehydratácie v oboch typoch a teplota, pri ktorej dehydratácia sa začína, závisí od obsahu železa (so vzrastajúcim obsahom železa klesá).

Podobná situácia je aj pri normálnych 14 Å chloritoch, ktoré sme skúmali. Poloha endotermického efektu je v nich lokalizovaná v závislosti od obsahu Fe. Pri Fe chloritoch je teplota dehydratácie najnižšia, pri Fe-Mg-chloritoch v strede a pri Mg-chloritoch najvyššia. Túto závislosť dobre vystihuje diagram na obr. 3.

Dehydroxylácia chloritov

Vzorky ripidolitu (Mg-Fe chloritu) z lokality Hnúšťa a bavalitu (Fe chloritu) zo



Obr. 1. Štruktúra chloritu (McMurphy R. C. (1934). 1 — atomy O, 2 — OH skupina, 3 — OH skupina +0, 4 — ióny skupiny Y, 5 — (Si, Al)

Fig. 1. Structure of chlorite (McMurphy R. C. 1934). 1 — atoms O, 2 — the hydroxyl group, 3 — hydroxyl group +0, 4 — ions of the Y group, 5 — (Si, Al)

Slovínok sa tepelne upravili (udržiavané 2—3 hodiny) pri teplote 600, 700, 800 a 900 °C. Na nich sme sledovali priebeh dehydroxylácie a štruktúrne zmeny v súvislosti s dehydroxyláciou chloritov.

Tepelný rozklad vzoriek sa sledoval na derivatografe MOM OD 102 za dynamických podmienok v atmosfére vzduchu v Pt-tégliku do 1000 °C. Návažok vzorky bol 1000 mg, rýchlosť zohrievania 20 °C/min,

Priebeh dehydroxylácie tepelne upravených chloritov Course of thermally modified chlorites dehydration

Tab. 1

Mg-Fe chlorit — ripidolit, lok. Hnúšťa						Fe chlorit — bavalit, lok. Slovinky					
Vzor- ka číslo	Udrž. tep. °C	Endot. dej I. °C	Endot. dej II. °C	Exoter. dej I. °C	Uv. voda v %	Vzor- ka číslo	Udrž. tep. °C	Endot. dej II. °C	Endot. dej I. °C	Exoter. dej I. °C	Uv. voda v %
1		650	770	820	0	2	0	580		0	0
1a	600	643	735	830	2,41	2a	600	580		0	6,13
1b	700	580	720	830	7,06	2b	700	670		818	6,50
1c	750	550	640	825	7,35	2c	750	688		830	6,76
1d	800	540	665	830	8,41	2d	800	740		820	6,84
1e	900	440	695	935	8,97	2e	900	0		0	6,92
	1000				8,94		1000				7,40

citlivosť DTA 1/2, citlivosť DTG 1/10 a citlivosť TG-100. Ako interný materiál sa použil Al_2O_3 a jemnosť skúmaného materiálu bola pod $60 \mu\text{m}$.

Výsledky tepelného rozkladu chloritov zhŕňa tab. 1 a znázorňuje obr. 4 a 5. Z nameraných hodnôt vychodí, že pri všetkých vzorkách z lokality Hnúšťa sa endotermický rozklad posúva smerom k nižšej teplote cca o 130 až 200°C , a to v závislosti od teploty, pri ktorej sa vzorka tepelne upravila pred rozkladom derivatografickou metódou. Vzorka upravená pri najvyššej teplote sa rozkladá najskôr. Pri vzorke zo Sloviniak je tendencia opačná.

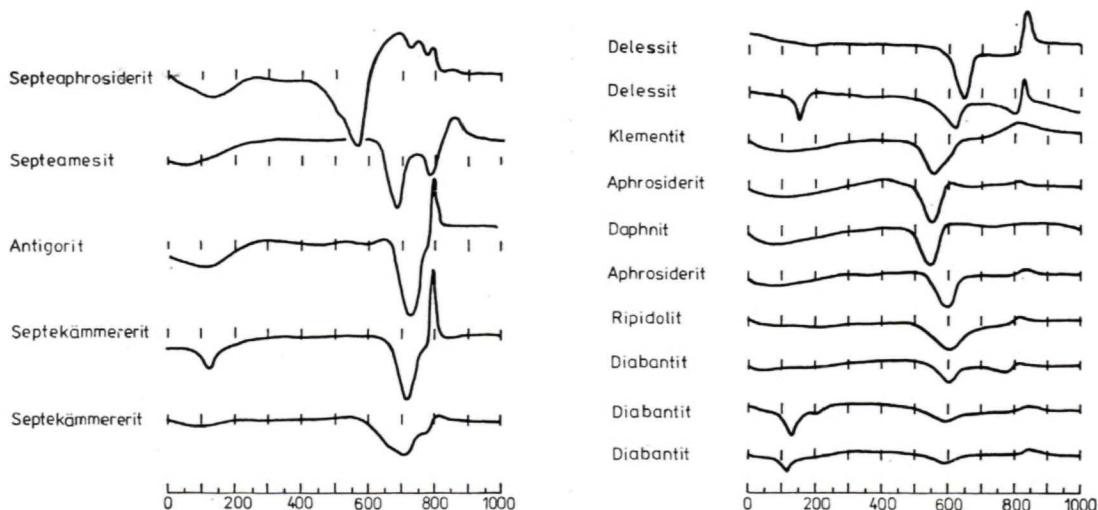
Vzorka ripidolitu zahrievaná 2 hod. pri teplote 600°C uvoľňuje $2,41\%$ hmotnosti. Pri zahriatí na 700°C stráca $7,06\%$ hmotnosti, čo zodpovedá dehydroxylácii viac ako $2/3$ prítomnej vody. Pri vyššej teplote sa až do 900°C uvoľňuje ďalšia časť OH-iónov, a to od $7,35$ do $8,94\%$, čo je všetka

prítomná „voda“, a nastáva pritom rozpad štruktúry.

Pri bavalite tepelne upravenom už pri 600°C sa strácajú vyše $2/3$ OH-iónov, t. j. $6,13\%$ celkovej hmotnosti. Vzorky udržiavané nad touto teplotou sú už tepelne stálejšie a zvyšné OH-ióny sa uvoľňujú až do 1000°C v podobe H_2O .

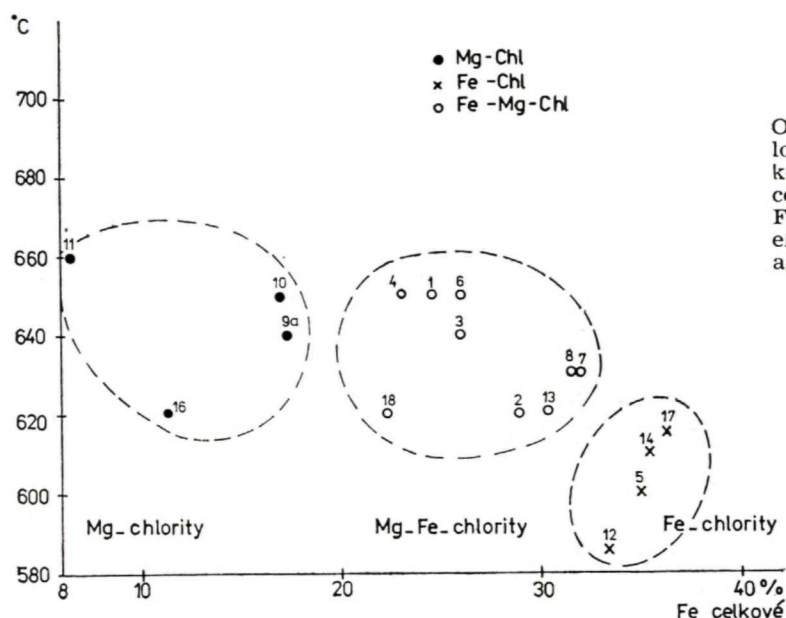
Z uvedeného vyplýva, že priebeh dehydroxylácie v dvoch typoch chloritov nie je rovnaký. Presnejšie informácie o ňom poskytujú derivatogramy (obr. 4 a 5) a množstvo uvoľňovanej vody prezrádza veľkosť dvoch endotermických reakcií.

Na krivkách DTA ripidolitu (obr. 4) sú dva endotermické efekty pri teplote uvedenej v tab. 1. Ich intenzita (plocha) sa postupne zmenšuje, a to v nepriamom pomere k množstvu uvoľňovaných OH-iónov. Tvar kriviek Mg-Fe chloritu, pôvodnej vzorky č. 1 a vzorky č. 1a (upravenej pri 600°C) prezrádza už malé rozdiely, a to znamená, že sa voda začína uvoľňovať pred 600°C . Pri tej istej vzorke tepelne



Obr. 2. DTA krivky normálnych chloritov ($14 \text{ \AA}$) a septechloritov ($7 \text{ \AA}$) (Phillips, W. R. 1962)

Fig. 2. DTA curves of normal chlorites ($14 \text{ \AA}$) and septechlorites ($7 \text{ \AA}$) Phillips, W. R. 1962)



Obr. 3. Závislosť medzi polohou maxima endotermického efektu I. a obsahom celkového železa

Fig. 3. Plot of endothermal effect maximum location against total iron

upravenej pri 700 °C sa intenzita sledovaných dejov podstatne znižuje, pri 750 °C sa mení o niečo viac, ale obidve endotermické reakcie sú ešte zreteľné. Pri 800 a 900 °C sa endotermické deje na derivatograme neobjavujú, a to značí, že sa všetky zvyšné OH-ióny uvoľnili. Pri tomto type chloritu úplná dehydroxylácia prebieha v dvoch štádiách, ktoré pravdepodobne zodpovedajú dvom možným polohám OH-iónov v štruktúre chloritu. Časť iónov sa viaže na brucitovú a časť na sľudovú vrstvu, pričom sa OH-ióny v brucitovej vrstve uvoľňujú ľahšie ako hlboko zabudované OH-ióny v sľudovej vrstve (Ivanova, 1949). V obidvoch polohách sa posledné OH-ióny uvoľňujú súčasne, čo dokazuje prítomnosť obidvoch endotermických efektov až do ich úplného zmiznutia z krivky DTA (obr. 4).

Z rozpísaného vzorca chloritu $Mg_3(OH)_2(Si, Al)_4O_{10} \cdot 3 Mg(OH)_2$ vyplýva,

že v brucitovej molekule je trikrát viac „vody“ ako v sľudovej. Výsledky dehydroxylácie ukazujú, že v prvom štádiu uniká približne trikrát viac „vody“ ako v druhom. Tento fakt môže poukazovať na to, že endotermická reakcia pri nižšej teplote prislúcha uvoľneniu brucitových OH-iónov a následná reakcia sľudových OH-iónov (Ivanova et al., 1974), pričom sľudová „voda“ je rezistentná do 900 °C, resp. do vyššej teploty (Brindley — Sultana, 1950).

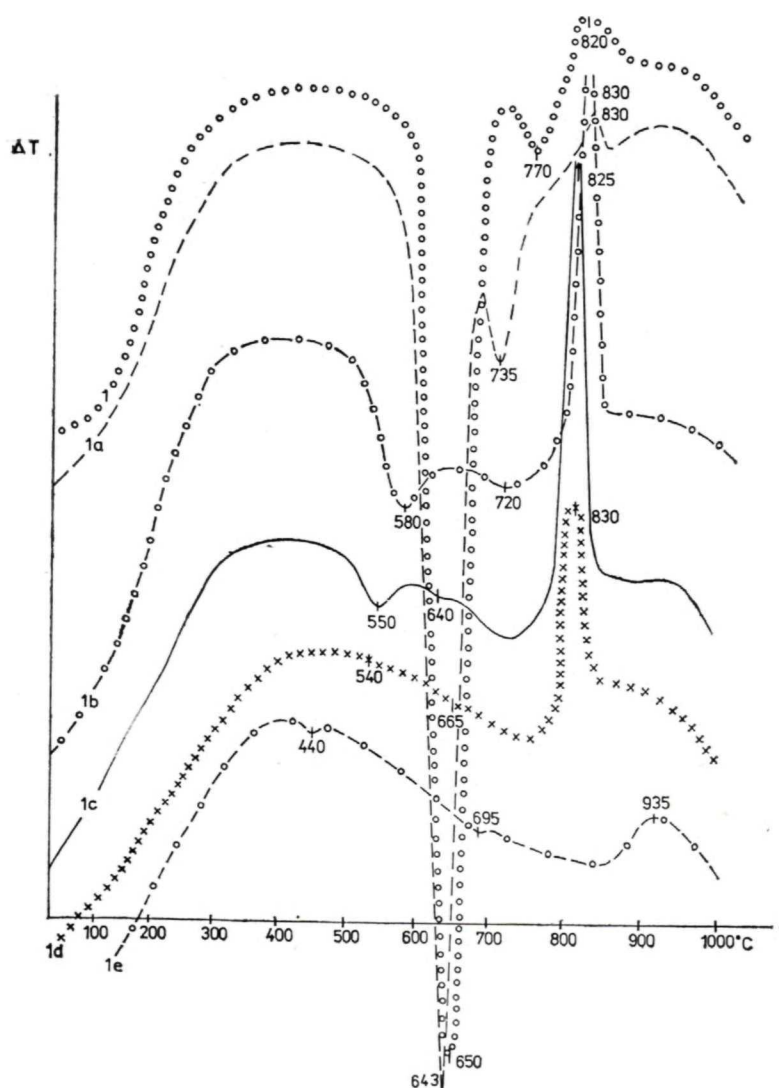
Na krivkách DTA Mg-Fe chloritu vidieť, že rozpad mriežky prebieha v rozmedzí 700—800 °C a sprevádzajú ho dva endotermické efekty. Exotermické efekty pri teplote 820—935 °C predstavujú vznik novej štruktúry (Brindley — Sultana, 1950). Intenzita tohto deja rastie pri zvyšovaní teploty tepelnej úpravy vzorky do 800 °C. Pri vzorke udržiavanej pri 900 °C je táto reakcia nepatrná, čiže sa jej priebeh ukončil pred touto teplotou.

Na obr. 5 sú krivky DTA tepelne upra-

veného bavalitu označené 2 až 2e. Ich tvar poukazuje na priebeh dehydroxylácie Fe chloritu. Je na nich iba jedna endotermická reakcia v rozmedzí 580–740 °C (tab. 1). Exotermickú reakciu registrujú iba krivky vzoriek 2b (upravenej pri 700 °C) a má veľmi malú intenzitu, 2c (upravenej pri 750 °C), s pomerne veľkou intenzitou, a 2d (upravenej pri 800 °C), opäť v malej intenzite (obr. 5). Na kriv-

kách neupravenej vzorky 2, upravenej pri 600 a pri 900 °C, exotermické efekty chýbajú. Vývoj exotermickej reakcie naznačuje, že nová štruktúra vzniká za istých špecifických podmienok, alebo prebieha iba oxidácia niektorého komponenta bez vzniku novej štruktúry. Druhú možnosť podporujú aj výsledky rtg analýzy.

Krivka DTA vzorky 2 sa vyznačuje endotermickou reakciou veľkej intenzity



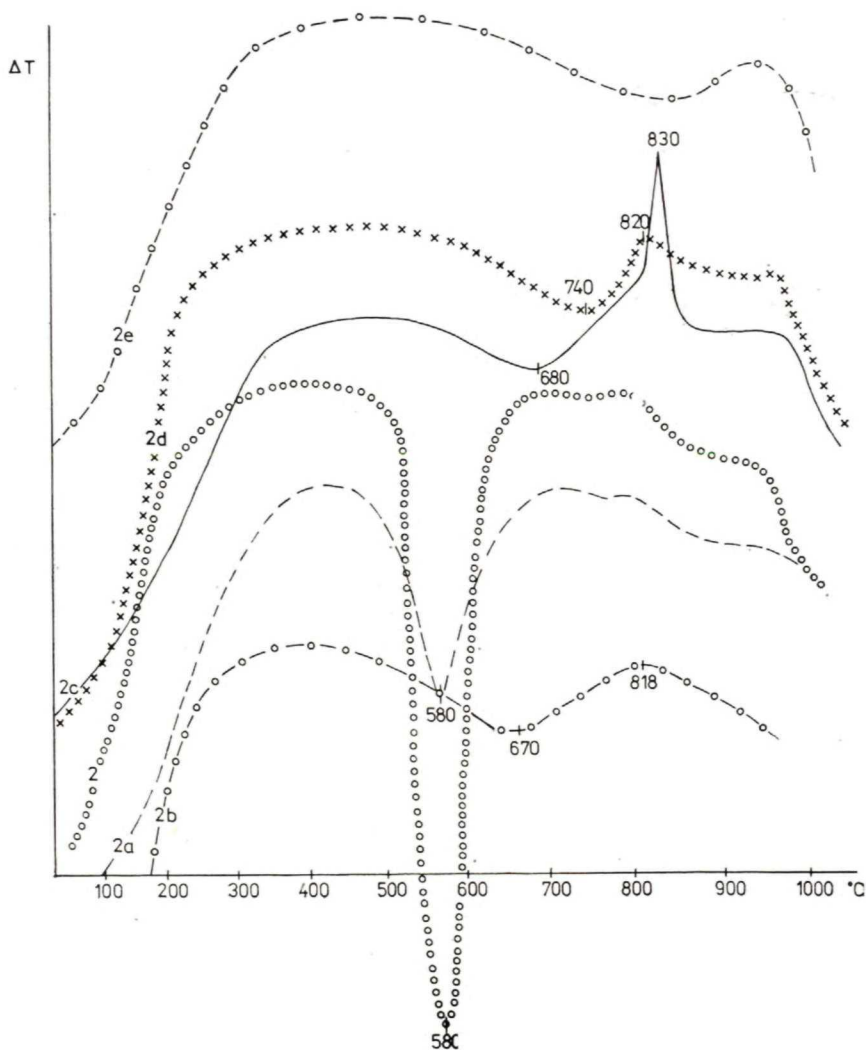
Obr. 4. DTA krivky tepelne upraveného chloritu z lokality Hnúšťa (vzorka 1)

Fig. 4. DTA curves of the thermally modified chlorite from the Hnúšťa locality (sample No 1)

s vrcholom pri 580 °C. Na krivke 2a sa intenzita tejto reakcie podstatne znižuje, a to znamená, že sa už pri teplote 600 °C uvoľňuje značná časť mriežkovej vody (6,13 %, tab. 1). Na krivkách DTA vzorky 2b a 2c sa intenzita sledovaného deja znižuje ešte viac a na krivkách 2d a 2e úplne chýba. Pri tejto vzorke sa posledné zvyšky OH-iónov uvoľňujú až do 1000 °C (na rozdiel od vzorky č. 1).

Štruktúrne zmeny späté s dehydroxyláciou chloritov

Tieto zmeny sa sledovali na tých istých tepelne upravených vzorkách ako priebeh dehydroxylácie chloritov. Použili sme rtg metódu. Rtg záznamy sa urobili na röntgene Philips za nasledujúcich podmienok: Cu K α -žiarenia 1°/min. Výsledky sú v tab. 2 a 3, kde možno vidieť priebeh štruk-



Obr. 5. DTA krivky tepelne upraveného chloritu z lokality Slovinky (vzorka 2)

Fig. 5. DTA curves of the thermally modified chlorite from the Slovinky locality (sample 2)

túrnych zmien chloritov v dôsledku ich dehydroxylácie na príklade tepelne upravených dvoch typov chloritov.

Pri ripidolite zahrievanom 2 hod. pri 600 °C sa zväčšila intenzita (oproti prírodnej vzorke) základných línii — (001) až (005). Niektoré línie vyššieho rádu chý-

bajú, ale ešte ide o chloritickú štruktúru. Po zahriatí ripidolitu na 700 °C nastávajú ďalšie zmeny intenzity prvých piatich základných línii, štruktúra chloritu sa ešte zachováva, ale po zahriatí na 750 °C sa začína rozpadávať, na rtg diagrame je iba jeden pík (001) so strednou intenzitou, lí-

Rtg rozbor tepelne upraveného chloritu z lokality Hnúšťa
X-ray analysis of the thermally modified chlorite from the Hnúšťa locality

Tab. 2

Vz. č. 1		Vz. č. 1a		Vz. č. 1b		Vz. č. 1c		Vz. č. 1d		Vz. č. 1e	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
13,93	2	14,24	7	14,01	10	13,58	5	13,37	2	0	
7,03	10	7,07	10	6,91	1	3,45	1				
4,65	5	4,65	5	4,59	0,5	2,75	1				
3,53	10	3,54	10	3,46	5	2,40	1				
2,82	2,5	2,82	4	2,77	5	2,20	0,5				
2,54	0,2	2,44	0,5	2,56	0,5	2,03	0,4				
2,46	0,2	2,02	1	2,42	0,5	1,94	0,4				
2,35	0,2	2,00	1	2,31	0,5	1,85	0,5				
2,01	1	1,66	0,5	2,35	0,5	1,55	0,2				
1,87	0,3	1,56	0,6	2,16	0,5	1,54	0,2				
1,83	0,2	1,53	0,2	2,03	0,5	1,52	0,2				
1,67	0,2			1,91	0,5						
1,56	0,5			1,86	0,5						
1,53	0,2			1,67	0,5						
1,39	0,5			1,54	0,5						

$d = 10^{-10}$ m

Rtg rozbor tepelne upraveného chloritu z lokality Slovinky
X-ray analysis of the thermally modified chlorite from the Slovinky locality

Tab. 3

Vz. č. 2				Vz. č. 2d		Vz. č. 2b		Vz. č. 2c		Vz. č. 2a		Vz. č. 2e	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
13,79	3	2,00	1	13,58	4	13,80	3	13,58	3	13,80	2	0	
6,96	10	1,88	0,6	6,91	3	6,96	0,5						
4,64	3	1,82	0,4			4,32	0,5						
3,50	8	1,80	0,4	3,46	2	3,47	1	3,46	0,5				
2,80	2	1,65	0,4										
2,58	1	1,56	1										
2,44	0,8	1,55	1										
2,35	0,8	1,40	0,5										

$d = 10^{-10}$ m

nie (002) a (003) chýbajú a ostatné píky majú veľmi malú intenzitu. Po zahriatí ripidolitu na 800 °C sa všetky línie strácajú, línia (001) je ešte viditeľná, ale má veľmi malú intenzitu. To značí, že štruktúra chloritu je rozpadnutá, línie inej štruktúry sa neobjavujú a látka zostala röntgenamorfna. Po zahriatí na 900 °C v skúmanej látke neprebíhajú nijaké zmeny.

Pri bavalite je situácia trochu odlišná. Rtg záznam vykazuje štruktúrne zmeny už pri vzorke zahrievanej pri 600 °C. Základná línia (001) sa podstatne nemení, (002) a (004) majú podstatne nižšiu intenzitu a ostatné línie chýbajú. Podobná situácia je aj pri vzorke upravenej pri 700 °C, pri ktorej prvé štyri línie majú ešte menšiu intenzitu a ostatné chýbajú. Po zahriatí na 750 a 800 °C je pozorovateľná iba línia (001), a to vo veľmi malej intenzite. Z toho je zrejmé, že látka zostala röntgenamorfna.

Záver

Z dosiahnutých výsledkov možno konštatovať, že dehydroxylácia dvoch skúmaných chloritov prebieha rozdielne. Pri prírodnom Mg-Fe chlorite (ripidolite) rozpad mriežky prebieha v rozmedzí 700–800 °C a sprevádzajú ho dve endotermické reakcie. Vznik novej štruktúry, resp. istú oxidáciu, predstavuje jeden exotermický dej nad 800 °C. Priebeh dehydroxylácie je pomalý a končí sa pri 900 °C. Väčšia časť „vody“ uniká pri cca 700 °C (vyše 2/3).

Pri Fe chlorite (bavalite) rozpad mriežky sprevádza iba jedna endotermická reakcia v rozmedzí 580–700 °C a exotermický dej chýba. Dehydroxylácia má prudší spád a končí sa pri 1000 °C, pričom väčšia časť OH-skupín uniká už pri 600 °C.

Rtg analýza poukazuje na to, že pri bavalite rozpad štruktúry nastáva pri nižšej teplote (cca 600 °C) ako pri ripidolite (cca 750 °C), čo je v súlade s výsledkami derivatografickej metódy.

Derivatografická metóda dovoľuje spoľahlivo identifikovať normálne (14 Å) Mg chlority, Mg-Fe chlority a Fe chlority a rozlíšiť 7 Å chlority od 14 Å chloritov.

Recenzoval K. Melka

LITERATÚRA

- Brindley, G. W. — Sultana, Z. A. 1950: X-ray Study of Thermal Transformations in some Magnesian Chlorite Minerals. *Acta Crystallogr.*, 3. (Kobenhavn), 408 S.
- Engelhart, W. 1942: Die Strukturen von Thuringit, Bavalit und Chamosit und ihre Stellung in der Chloritgruppe. *Z. Kristallogr. (Leipzig)*, 104, 142 S.
- Ivanova, V. P. et al. 1974: Termičeskij analiz mineralov i gornych porod. Moskva, Izd. Nedra. 399 s.
- Mauguin, C. 1930: La maille cristalline des chlorites. *Bull. Soc. franç. Minéral. Cristallogr.*, 53, 297 p.
- McMurchy, R. C. 1934: The crystal structure of the chlorite minerals. *Z. Kristallogr. (Leipzig)*, 88, 420 p.
- Pauling, L. 1930: The structure of the chlorites. *Proc. Acad. natur. Sci. (Philadelphia)*, 16, 578 p.
- Phillips, W. R. 1962: A differential thermal study of the chlorites. *Min. Mag. (London)*, 6, 33, 404 p.

Results of the chlorite differential thermal processes investigation

MARGITA ČINČÁROVÁ — JÁN TURAN

Differential thermal processes of chlorite have been investigated on examples of two

chlorites: ripidolite (Mg-Fe chlorite from the Hnúšťa locality and bavalite (Fe-chlorite)

from the Slovinky locality. These two types of chlorite were warmed (for 2–3 hours) at 600, 700, 750, 800 and 900 °C temperature. The course of dehydration and gradual structural desintegration of the thermally modified chlorite samples was observed. Methods of differential thermal analysis and X-ray analysis have been used for this purpose. The course of DTA curve shape changes and structural changes of chlorite samples modified at different temperatures indicate the gradual dehydration with increasing temperature.

Results of performed experiments also indicate that the dehydration courses of two investigated types of chlorite are different.

As for Mg-Fe-chlorite the curve has smooth slope and ends at 900 °C temperature. Major volume of "water" (2/3) escapes at 700 °C temperature. Course of Fe-chlorite dehydration has steep slope and ends at 1,000 °C temperature. Major part of OH-groups escapes at 600 °C temperature.

These results were confirmed by X-ray analysis. Values of structural d_0 parameters indicate that the crystal structure desintegration of Mg-Fe-chlorite comes at 750 °C, structural desintegration of Fe-chlorite comes at 600 °C temperature.

Preložil L. Divinec

AKTUALITA

Dve nové lokality lazulitu v pohorí Tríbeč

JÁN JAHN

Две новые месторождения лазулит в горах Трибеца

В лавочновидных кварцитах нижнего триаса были обнаружены жилы кварца, которые содержат зёрна величиной 1,5 см лазулита тёмно-голубой и желтозелёной окраски. Лазулит находится в ассоциации с баритом и спекуляритом.

Two new localities of lazulite in the Tríbeč Mts.

Quartz veins with lazulite grains (up to 1.5 cm large crystals) of dark blue to yellowish-green colour have been found in platy quartzite of Lower Triassic age. Lazulite is associating with baryte and specularite.

Pri mineralogickom štúdiu, nadväzujúcom na vyhľadávanie lazulitu v horninách spodného triasu tríbečskej série, sme v ostatných rokoch našli dve nové lokality.

Prvá z nich sa nachádza 1,5 km SV od obce Kostofany pod Tríbečom, JJZ od kóty Ploská (575). V 400 m nadmorskej výške leží morfológicky nápadná skupina skalných stien.

Litologicky ide o komplex svetlých lavičovitých kremencov a bridlíc, vystupujúcich tesne pri južnom okraji tríbečského granitoidného masívu. Okrem bežnej minerálnej asociácie a minerálov vzniknutých dynamo-metamorfózou sa v nich vyskytuje kremeň, lazulit, baryt a hematit (spekularit).

Lazulit sa našiel v spodnej časti odkryvu, uprostred 50 cm hrubej, ložnej, na krátku