

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ
РЕШЕТКУ КАОЛИНИТА**

Л. Р. ПАПАХЧЯН, А. Р. ИСААКЯН*, А. А. БЕГЛАРЯН и Н. О. ЗУЛУМЯН

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения
Армения, Ереван, 0051, ул. Аргутяна, 2-ой пер., д. 10
E-mail: isahakyananna@yahoo.com

Поступило 10 X 2012

С помощью физико-химических методов исследований изучено воздействие механической обработки на кристаллическую решетку каолинита.

Данные дифференциально-термического анализа показали, что механическая обработка приводит к аморфизации минерала, которая сопровождается выделением гидроксильных групп, образующих молекулы воды. Эти результаты также подтверждаются методом ИК спектроскопии. На ИК-спектре механически обработанного каолинита, начиная с волнового числа 3700 см^{-1} , наблюдается широкая полоса поглощения валентных колебаний воды, тогда как на спектре необработанного каолинита отчетливо проявляются свойственные ему полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп ($3670, 3645, 3605\text{ см}^{-1}$). Данные рентгенофазового анализа указывают на то, что ярко выраженный экзотермический эффект при температуре 980°C , наблюдаемый на термографических кривых как механически обработанного, так и исходного каолинита, скорее всего, обусловлен преобразованием и уплотнением аморфизированной и обезвоженной фазы каолинита, чем образованием муллита (как это утверждается в других работах), поскольку экзотермический эффект такой интенсивности не может быть вызван только частичным образованием алюмосиликатных соединений или кристаллических оксидов кремния и алюминия. Необходимо отметить, что нагревание до температуры 1050°C не оказывает никакого влияния на алюмосиликатные соединения.

Полученные результаты демонстрируют, что, несмотря на слоистое строение силикатного аниона каолинита и полное структурное сходство с серпентинами, генезис каолинита (в отличие от серпентинов и талька) обеспечивает сохранность силикатной сетки во время термического и механического воздействия. Следовательно, при температурах ниже 1000°C образование муллита в значительных количествах, сопровождающееся предварительным разрушением прочной силикатной сетки каолинита, маловероятно.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 23.

Известно, что как при термическом, так и механическом воздействиях аморфизация кристаллических решеток серпентинов ($Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$) и талька ($Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$) протекает с образованием «гидроксильных вод» [1-7], что является причиной разрыва непрочных Si–O связей в Si–O–Si мостиках гексагональных колец [5]. Это, в свою очередь, при термической обработке (ТО) приводит в аморфизированной массе упомянутых минералов к освобождению безводных орто-, олиго- и двухмерных полисиликатных анионов меньшего размера [8], а при механической активации (МА) – гидратированных форм этих же анионов [4, 5]. В результате чего при дальнейшей кислотной обработке аморфизированных масс в раствор переходят в виде растворимых кремниевых кислот до 70 и 6% SiO_2 для серпентинов и талька, соответственно [5,8-11]. Отметим также, что на основе исследований механоактивированных (МА) талька и различных образцов серпентинов удалось установить, что существует определенная взаимосвязь между количеством образованных «гидроксильных вод» и числом разорванных Si–O связей в силоксановых группах [4, 5].

Известно, что в природе силикатные сетки обоих минералов формировались из гидратированных ортосиликатных $(SiO_4)^{4-}$ и метасиликатных $[(SiO_3)^{2-}]_n$ анионов, перешедших в минералообразующий раствор из оливина и энстатита, соответственно, путем процесса поликонденсации в гидротермальных условиях при температурах ниже $500^\circ C$ [12]. Естественно, при формировании Si–O–Si мостиков в таких относительно мягких условиях Si–O связи, возникающие между этими анионами, по прочности уступают Si–O связям, существующим в Si–O–Si мостиках метасиликатных цепочек, образованных еще в магме под большим давлением при температурах выше $1000^\circ C$ [13, 14]. Именно из-за ненасыщенности электронных облаков, существующих в этих Si–O связях силоксановых групп в гексагональных кольцах силикатных сеток обоих минералов, происходит разрыв силоксановых мостиков при ТО и МА [13-16].

Однако для полноценного восприятия и обоснования вышесказанного необходимо расширить область научных исследований, а именно, подвергнуть аналогичным исследованиям такой минерал, который имел бы такую же силикатную сетку, какую имели серпентины и тальк, генетика которого коренным образом отличалась бы от генетики силикатных сеток серпентинов и талька. В качестве такого минерала можно взять каолинит ($Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$).

Как известно, представители каолинитовой группы образовывались главным образом из полевых шпатов, фельдшпатоидов и других силикатных соединений в результате гидротермальных процессов и выветривании. В частности, каолинит представляет собой продукт выветривания, претерпевший транспортировку [12]. Поэтому в отличие от силикатных сеток серпентинов и талька, ко

торые формировались посредством перегруппировки относительно простых гидратированных орто- и метасиликатных анионов с возникновением при этом, как было отмечено выше, в силоксановых мостиках недостаточно прочных Si–O связей, по прочности уступающих традиционным насыщенным Si–O связям [13, 14], образование силикатных сеток каолинита (ССК) происходило путем перестройки несравнимо сложных трехмерных алюмосиликатных каркасов, образованных еще в магме, за счет перехода Al^{3+} катиона из четверной координации в октаэдрическую координацию. То есть в этом случае формирование кремнекислородных гексагональных колец со слоистой текстурой является результатом всего лишь частичного изменения величины угла Si–O–Si, почти не влияющего на прочность Si–O связи. Отсюда следует, что силикатные сетки каолинита, по всей вероятности, иначе должны откликаться на уход «гидроксильных вод» и аморфизацию кристаллической решетки, вызванной ТО или МА. И если принять во внимание высказывание Рикардсона [17], что «характерные для каолинита гексагональные пластинки сохраняются при температурах, значительно превышающих температуру дегидратации», то можно предположить, что ССК останутся главным образом прежними при термическом и механическом воздействиях.

Целью настоящей работы является изучение влияния механического воздействия на кристаллическую структуру каолинита и ее дальнейшее поведение при ТО.

Экспериментальная часть

Механическому воздействию подвергался образец каолинита, химический состав основных элементов которого приводится в таблице.

Таблица

Химический состав исследуемого образца каолинита

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	П. п. п.	Σ
45.74	36.41	2.99	1.20	–	14.35	100.69

Для осуществления МА порошкообразный образец каолинита помещался в цилиндрический контейнер объемом 200 мл, который заполнялся стальными шарами диаметром 4–8 мм. Механическое воздействие осуществлялось в вибрационной шаровой мельнице с амплитудой 4 мм и частотой 25 Гц. Исследуемый образец подвергался механической обработке до тех пор, пока с помощью РФА не устанавливалось, что образец по каолиниту в основном перешел в аморфную фазу, после чего исходный и МА образцы подвергались ТО при разных температурах.

Рентгенофазовый анализ осуществлялся в $\text{CuK}\alpha$ -излучении на дифрактометре "ДРОН-3" с использованием никелевого фильтра. Съемку проводили в интервале углов $2\theta=8-80^\circ$ при температуре 22°C на воздухе. Скорость движения счетчика $2 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$.

Дифференциально-термический анализа (ДТА) был проведен на дериватографе "Derivatograph Q-1500D" фирмы МОМ (Венгрия) в среде атмосферы со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$.

ИК-спектры поглощения были получены на спектрофотометре "Specord 75IR" в области частот $400-4000 \text{ см}^{-1}$. При этом были приготовлены суспензии образцов в вазелиновом масле.

Обсуждение результатов

Дифрактограммы РФА показали, что кристаллическая решетка каолинита в основном переходит в рентгеноаморфное состояние примерно после 6-часового механического воздействия (рис. 1, 1, 4).

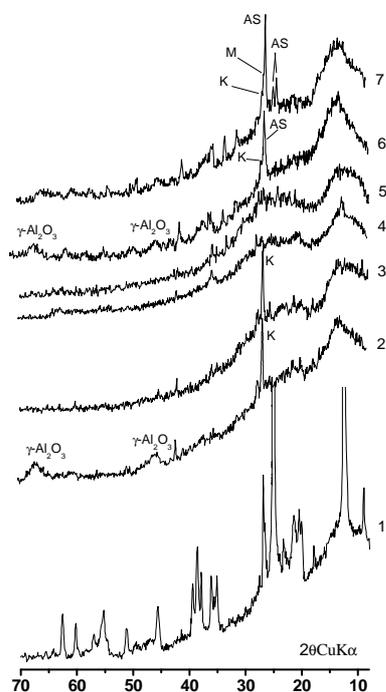


Рис. 1. Дифрактограммы образцов каолинита: 1 – исходного; 2 – после ДТА до температуры 1000°C ; 3 – прокаленного при температуре 1050°C в течение 2 ч; 4 – МА в течение 6 ч; 5 – МА после ДТА до температуры 850°C ; 6 – МА после ДТА до температуры 1000°C ; 7 – после МА прокаленного при температуре 1050°C в течение 2 ч. *K* – кварц; *M* – муллит; *AS* – алюмосиликаты.

На термографической кривой исходного образца каолинита, как и ожидалось, наблюдается один очень интенсивный эндотермический эффект с минимумом температуры 580°C (рис. 2, 1), обусловленный процессом удаления «гидроксильной воды», протекающим одновременно с аморфизацией вещества.

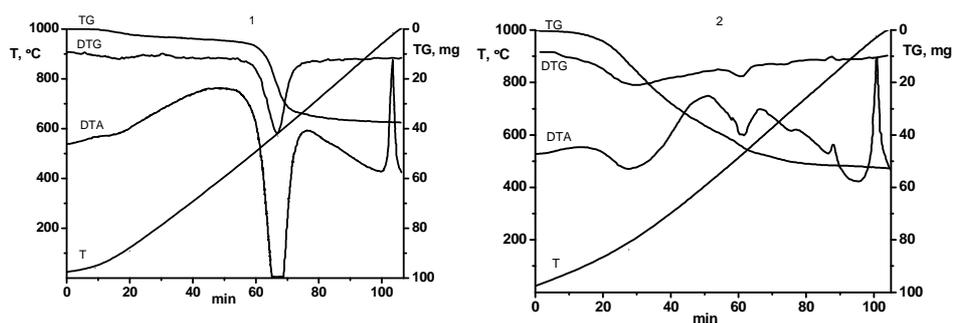


Рис. 2. Кривые ДТА исходного (1) и МА (2) образцов каолинита.

Картина несколько меняется для МА, заранее перешедшего в аморфное состояние каолинита. В отличие от исходного образца, удаление основной части «гидроксильной воды» наблюдается почти с самого начала нагревания, доказательством чего является ход кривой ТГ и пологий эндотермический эффект на кривой ДТА с минимумом приблизительно при температуре 160°C (рис. 2,2). То есть механическое воздействие на каолинит, так же как и на серпентины и тальк [4-7], не только приводит к аморфизации породы, но и к отрыву гидроксильных групп, образующих молекулы воды. Сказанное подтверждается также и результатами ИК спектроскопических исследований. Если у исходного каолинита отчетливо проявляются свойственные ему полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп (3670, 3645, 3605 $см^{-1}$) [18-20], то у МА образца, начиная с волнового числа 3700 $см^{-1}$, наблюдается широкая полоса поглощения валентных колебаний воды (рис. 3,1,2). Остальная часть гидроксильных групп, несколько ослабленных в результате механического воздействия, но все еще связанных с силикатной сеткой каолинита, выделяется при дальнейшем нагревании минерала, о чем свидетельствует небольшой эндотермический эффект со смещением минимума в сторону температуры 535°C (рис. 2,2) (здесь необходимо учесть также вызванное механическим воздействием измельчение породы, которое также приводит к понижению минимума эндотермического эффекта).

Стремительный экзотермический эффект примерно одинаковой интенсивности с максимумом при температуре 980°C наблюдается как у исходного, так и у МА образцов, (рис. 2,1,2). Кроме этого, у последнего, наряду с упомянутым ярко выраженным экзотермическим эффектом, появляются еще два мало заметных экзотермических эффекта с максимумами при температурах 695 и 830°C (рис. 2,2). Однако на дифрактограмме МА каолинита, обожженного до температуры 850°C, не фиксируются какие-либо заметные рефлекс отражения, подсказывающие причину появления вышеупомянутых эффектов (рис. 1,5).

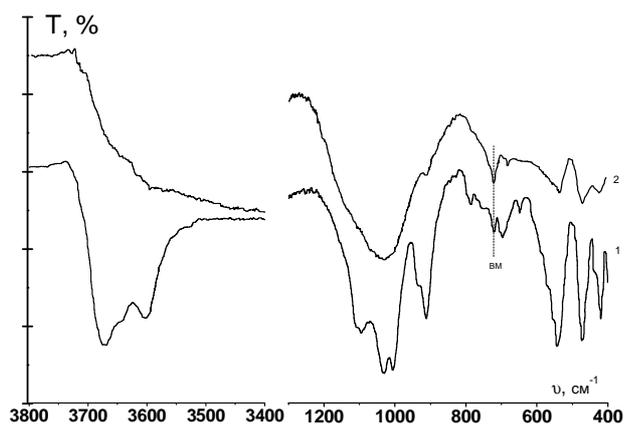


Рис. 3. ИК-спектры исходного (1) и МА (2) образцов каолинита. *BM* – вазелиновое масло.

Следует отметить, что, несмотря на сходство и по интенсивности, и по значению температуры максимума экзотермических эффектов, наблюдаемых на кривых ДТА исследуемых каолинитов, на дифрактограммах этих образцов, обожженных до 1000°C, прослеживается определенное отличие. Согласно рефлексам отражения, расшифрованным и идентифицированным с помощью компьютерной базы данных JCPDS–ICDD 1999 года, при термообработке исходного каолинита после обезвоживания и аморфизации происходит частичное образование кварца (Card №86-1630) и формирование γ - Al_2O_3 (Card №10-0425) (рис. 1,2). На ИК-спектрах этого образца наблюдаются главным образом полосы поглощения, характерные $Si-O-Si$ группам аморфного кремнезема (рис. 4,1) [21]. На дифрактограммах МА каолинита, в отличие от исходного, наряду с менее интенсивными рефлексам отражения кварца и γ - Al_2O_3 фиксируются также мало интенсивные рефлексы отражения, характерные для муллита и других силикатов алюминия (Card №15-0776 и 46-0748, соответственно).

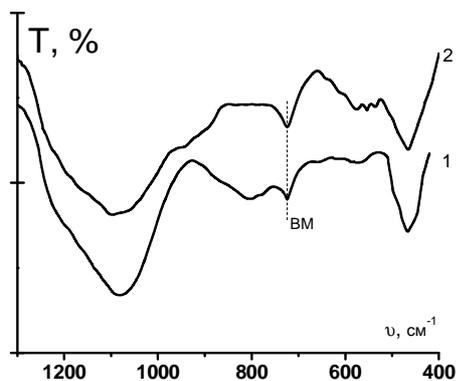


Рис. 4. ИК-спектры прокаленных при температуре 1050° С в течение 2 ч образцов каолинита:1– исходного; 2– МА. *BM* – вазелиновое масло.

Однако на ИК-спектрах этого образца преобладают также характерные полосы поглощения Si–O–Si групп аморфного кремнезема, и лишь появление мало интенсивного плеча в области частот 700–900 $см^{-1}$ и полос поглощения в интервале частот 600–650 $см^{-1}$ свидетельствует об образовании алюмосиликатных соединений (рис. 4,2) [21, 22].

Следует отметить, что 2-часовое прокаливание исходного и МА образцов каолинита при температуре 1050°C никак не влияет на алюмосиликатные соединения, о чем свидетельствует неизменность характерных для них рефлексов отражения, зафиксированных у образцов, прокаленных до температуры 1000°C. Лишь полностью исчезают рефлексы отражения γ -Al₂O₃ у исходного каолинита (рис. 1,3).

Исходя из всего сказанного можно заключить, что ярко выраженный экзотермический эффект с максимумом при температуре 980°C, наблюдаемый на термографических кривых как исходного, так и МА образцов, является результатом переформирования и уплотнения безводной аморфизированной фазы каолинита, а не результатом образования муллита, как указывается в работе [23], поскольку экзотермический эффект такой интенсивности не может быть обусловлен только процессами частичного образования кристаллических оксидов кремния и алюминия, а также алюмосиликатных соединений.

Эти результаты убедительно показывают, что МА, как и ТО, никак не влияют на состояние ССК, а приводят лишь к разрыву незначительного количества неполноценных Si–O связей, изначально существовавших в «дефектных» силоксановых мостиках. То есть, несмотря на слоистое строение силикатного аниона каолинита и полное структурное сходство с серпентинами, генезис каолинита, в отличие от серпентинов и талька, обеспечивает сохранность силикатной сетки при ТО и МА. Следовательно, при температурах ниже 1000°C протекание процесса образования муллита в ощутимых количествах, сопровождающегося предварительным разрушением упомянутой прочной силикатной сетки каолинита, маловероятно.

Таким образом, в отличие от серпентинов и талька, силикатные сетки которых при каком-либо воздействии (ТО или МА) с образованием «гидроксильной воды» разрушаются, в случае каолинита отрыв (ОН) групп и образование «гидроксильной воды» не приводят к каким-либо существенным структурным изменениям в ССК. Иначе говоря, энергия, разрушающая силикатные сетки серпентинов и талька, оказывается недостаточной для разрыва Si–O связей силоксановых мостиков в гексагональных кольцах каолинита, т. к. прочные связи, сформированные еще в магме при высоких давлениях и температурах, не поддаются ее воздействию. Из-за такой прочности ССК влиянием МА на разрушение Si–O связей силоксановых мостиков можно пренебречь. Отсюда следует, что дефор

мационные изменения и незначительные разрушения ССК, вызванные механическим воздействием, не способствуют заметному понижению температуры последующего формирования муллита, силлиманита и т. п., наподобие образования форстерита или энстатита у серпентинов и талька, соответственно.

ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎԱՑՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱՈՒԼԻՆԻՏԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑԱՆՑԻ ՎՐԱ

Լ. Ռ. ՓԱՓԱԽՉՅԱՆ, Ա. Ռ. ԻՍԱՀԱԿՅԱՆ, Հ. Ա. ԲԵԳԼԱՐՅԱՆ և Ն. Հ. ՋՈՒՆՈՒՄՅԱՆ

Հետազոտության ֆիզիկաքիմիական եղանակների օգնությամբ ուսումնասիրվել են մեխանիկական մշակման ազդեցությունը կաոլինիտի բյուրեղացանցի վրա: Թերմոգրավիմետրիական անալիզի տվյալները ցույց են տալիս, որ միներալի մեխանիկական մշակումը բերում է դրա ամորֆացման, որն ուղեկցվում է հիդրօքսիլ խմբերի անջատմամբ, առաջացնելով ջրի մոլեկուլներ: Այս արդյունքները հաստատվել են նաև ԻԿ սպեկտրոսկոպիական եղանակով:

Մեխանիկական մշակման ենթարկված կաոլինիտի ԻԿ սպեկտրից երևում է, որ սկսած 3700 սմ⁻¹-ից նկատվում է լայն շերտով ջրի վալենտային տատանումների կլանում, այն դեպքում, երբ չմշակված կաոլինիտի մոտ հստակ նկատվում են միայն հիդրօքսիլային խմբերի վալենտային տատանումներին բնորոշ կլանման երեք շերտերը (3670, 3645, 3605 սմ⁻¹): Ռենտգենաֆազային անալիզի տվյալները ցույց են տալիս, որ մշակված և չմշակված կաոլինիտի թերմոգրամների վրա լավ արտահայտված էկզոթերմ էֆեկտը (980°C), ամենայն հավանականությամբ, պայմանավորված է ամորֆացած և ջրազրկված կաոլինիտի փոխակերպմամբ և ամրացմամբ, այլ ոչ թե մուլիտի առաջացումով, ինչպես նշվում է այլ աշխատանքներում: Այդպիսի ինտենսիվության էկզոթերմ էֆեկտը չի կարող պայմանավորված լինել միայն ալյումասիլիկատային միացությունների կամ էլ բյուրեղային սիլիցիումի և ալյումինի օքսիդների մասնակի առաջացմամբ: Անհրաժեշտ է նշել, որ մինչև 1050°C շիկացումը ոչ մի ազդեցություն չի թողնում ալյումասիլիկատային միացությունների վրա:

Ստացված տվյալները ցույց են տալիս, որ չնայած կաոլինիտի և սերպենտինների շերտավոր սիլիկատային անիոնների կառուցվածքային նմանությանը, կաոլինիտի ծագումնաբանությունը (ի տարբերություն սերպենտինների և տալիի) ապահովում է սիլիկատային ցանցի ամբողջականությունը ջերմային և մեխանիկական մշակման ընթացքում: Հետևաբար, 1000°C-ից ցածր ջերմաստիճաններում զգալի քանակությամբ մուլիտի առաջացումը, որն ուղեկցվում է կաոլինիտի ամուր սիլիկատային ցանցի նախնական քայքայումով, քիչ հավանական է:

**THE INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION
ON THE CRYSTAL LATTICE OF KAOLINITE**

L. R. PAPA KHCHYAN, A. R. ISAHAKYAN, H. A. BEGLARYAN and N. H. ZULUMYAN

M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
10, Argutyan Str., lane. 2, Yerevan, 0051, Armenia
Fax: (374 10) 231275 E-mail: isahakyananna@yahoo.com

Physicochemical methods of investigations have been used to study the effect of mechanical treatment on the crystalline lattice of kaolinite.

The data of differential thermal analysis have shown that mechanical treatment leads to amorphization of the mineral, which is accompanied by the release of hydroxyl groups that form water molecules. These results are confirmed by the IR spectroscopic analysis. In the IR spectrum of the mechanically treated kaolinite, beginning from the wave number of 3700 cm^{-1} , a wide absorption band of the water's valence vibrations is observed, whereas the absorption bands of the hydroxyl groups' stretching vibrations ($3670, 3645, 3605\text{ cm}^{-1}$) are clearly observed in the IR spectra of untreated kaolinite. Moreover, the data of X-ray phase analysis indicate that the pronounced exothermic effect with the maximum at 980°C observed on the thermographic curves of the untreated and the mechanically treated kaolinite is mainly caused by the reformation and compaction of the anhydrous amorphized phase of kaolinite, rather than the formation of mullite (as it was stated in other works) since an exothermic effect of this intensity cannot be associated only with the partial formation of aluminosilicate compounds or crystalline oxides of silicon and alumina. It should be noted that the heating up to 1050°C has no effect on the aluminosilicate compounds. However, in the IR spectra of the mechanically treated kaolinite the absorption bands of Si–O–Si groups appropriate to amorphous silica predominate, whereas the appearance of a shoulder of low intensity in the frequency range of $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ and the absorption bands in the frequency range of $600\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ indicate the formation of aluminosilicate compounds.

The obtained results clearly demonstrate that mechanical activation and thermal treatment barely affect the state of kaolinite silicate lattice and lead only to the breaking of the small number of unsaturated Si–O bonds that initially existed in defective siloxane bridges. Despite the layered structure of the silicate anion of kaolinite and its full structural similarity with serpentines, the genesis of kaolinite (in contrast to serpentines and talc) ensures the stability of the silicate lattice during thermal treatment and mechanical activation. Therefore, at temperatures below 1000°C the formation of noticeable amounts of mullite accompanied by the preliminary destruction of the above strong silicate lattice of kaolinite is unlikely.

Finally, it has been established that mechanical treatment leads to amorphization of the mineral and the release of hydroxyl water, but the continuity of kaolinite's silicate lattice remains intact despite certain deformations and the phase transformations of the mineral thus occur without any noticeable change in temperature.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ивакова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л., Недра, 1974, 399 с.
- [2] Штейнберг Д.С., Чашухин И.С. Серпентинизация ультрабазитов. М., Наука, 1977, 312 с.
- [3] Gürtekin G., Albayrak M. // Mineral Res. Exp., Bull., 2006, v.133, p. 41.
- [4] Зулумян Н.О., Папахян Л.Р., Исаакян А.Р., Бегларян А.А., Терзян А.М. // Геохимия, 2011, №9, с. 993.
- [5] Зулумян Н.О., Папахян Л.Р., Исаакян А.Р., Бегларян А.А., Алоян С.Г. // ЖФХ, 2012, т. 86, №12, с. 2020.
- [6] Balek V., Šubrt J., Pérez-Maqueda L.A., Beneš M., Bountseva I.M., Beckman I.N., Pérez-Rodríguez J.L. // Journal of Mining and Metallurgy, 2008, v. 44B, p. 7.
- [7] Dellisanti F., Valdre G. // Philosophical Magazine, 2010, v. 90, №17-18, p. 2443.

- [8] *Зулумян Н.О.* Автореф. дисс. "Термокислотная обработка серпентинизированных ультраосновных пород и выявление структурных особенностей серпентинов" доктора хим. наук. Ереван, ИФХ НАН РА, 2008.
- [9] *Zulutyun N.H., Isahakyan A.R., Beglaryan H.A.* // *Epitoanyag*, 2010, v. 62, №2, p. 50.
- [10] *Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Оганесян З.Г.* // *ЖПХ*, 2007, т. 80, №6, с. 1045.
- [11] Пат. №2407704, *Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Овсепян Т.А., Казанчян А.М., Терзян А.М.*, РФ, 2010.
- [12] *Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы. М., Мир, 1966, т. 4, 482 с.
- [13] *Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Пирумян П.А., Бегларян А.А.* // *ЖФХ*, 2010, т. 84, №4, с. 791.
- [14] *Исаакян А.Р., Бегларян А.А., Пирумян П.А., Папахчян Л.Р., Зулумян Н.О.* // *ЖФХ*, 2011, т. 85, №1, с. 78.
- [15] *Лазарев А.Н.* Колебательные спектры и строение силикатов. Л., Наука, 1968, 346 с.
- [16] *Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А.* Силоксановая связь. Новосибирск, Наука, 1976, 342с.
- [17] *Рикардсон Х.М.* Фазовые превращения при нагревании каолиновых глин / в кн.: Рентгеновские методы и структура глинистых минералов. М., Мир, 1965, с. 164.
- [18] *Литтл Л.* Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М., Мир, 1969, 500 с.
- [19] *Герасимович А.В., Малоголовец В.Г., Григорьев Н.М.* // *Сверхтвердые материалы*, 1998, №3, с. 3.
- [20] *Bhaskar J. Saikia, Gopalakrishnarao Parthasarathy* // *J. Mod. Phys.*, 2010, p. 206.
- [21] *Moенке Н.* *Mineralspektren*. Berlin Akad. Verlang, 1962, Bd I; 1964, Bd II.
- [22] *Куколев Г.В.* Химия кремния и физическая химия силикатов. М., Высшая школа, 1966, 464 с.
- [23] *Seval Koc, Nil Toplan, Kenan Yildiz, Özkan Toplan H.* // *J. Therm. Anal. Calorim*, 2011, p.791.