DOI: 10.25698/UGV.2018.1.2.15 УДК 550.8:553.08:53/54

КОМПЛЕКСНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ БРУСИТА

Бахтерев В.В. – Институт геофизики УрО РАН, Екатеринбург

Аннотация. Методами электропроводности, дериватографии и рентгенофазового анализа исследованы образцы брусита из Кульдурского месторождения (Хабаровский край). Показана связь параметров процесса дегидратации брусита с электрическими параметрами. По температурным зависимостям активного электрического сопротивления при переменном напряжении и тангенса угла диэлектрических потерь впервые выявлена аномальная область в интервале температур 100–170 °С, связанная с фазовым переходом, что согласуется с данными С.В. Габелкова с соавторами (Габелков и др., 2011), которые впервые установили, что термообработка брусита в интервале температур 60–200 °С приводит к термическому разложению части брусита и образованию аморфного гидроксида магния с предполагаемой формулой $MgO\cdot(1\text{-}x)H_2O$. Температура этого перехода зависит от чистоты образца.

Омическое и активное сопротивление, диэлектрические потери, высокая температура, энергия активации, дифференциальный термический анализ, рентгенофазовый анализ, дегидратация, брусит.

A COMPREHENSIVE THERMAL ANALYSIS OF THE SAMPLES OF BRUCITE

Bakhterev V.V. – Institute of Geophysics UB of RAS, Yekaterinburg

Abstract. We investigated the electrical resistance, the tangent of dielectric loss angle, derivatography and x-ray diffraction analysis of samples of brucite (The Kuldurskoe field, Khabarovsk Krai). Shows the relationship of process parameters of dehydration of brucite with electric parameters. On curves of temperature dependence of active electrical resistance (with AC voltage) and tangent of dielectric loss angle first identified the anomalous region in the temperature range 100–170 °C. Anomalies associated with phase transition by heating brucite. S.V. Gabelkov with the authors (Gabelkov et al., 2011) for the first time found that heat treatment of brucite in the temperature range 60–200 °C causes decomposition of part of the brucite and the formation of amorphous magnesium hydroxide with the assumed formula $MgO\cdot(1\text{-}x)H_2O$. The temperature of this transition depends on the purity of the sample.

Ohmic and active electrical resistance, dielectric losses, high temperature, activation energy, differential thermal analysis, determination of phase composition, dehydration, brucite.

Введение

Методы термического анализа включают все виды измерений, устанавливающие зависимость какого-либо свойства исследуемого объекта от непрерывного или ступенчатого изменения температуры. При этом многие физико-химические исследования имеют сходные цели либо дополняют друг друга. Обычные физические методы могут включать произвольную группу методов слежения за изменениями состояния исследуемого образца на основе изменения выбранного физического параметра во времени в виде отклика на определенный набор экспериментальных условий измерения.

«Научный совет по термическому анализу АН СССР дает следующее определение понятия “термический анализ”: ТА – метод исследования физико-химических и химических превращений, происходящих в веществе в условиях программированного изменения температуры. Происходящие процессы, имеющие тепловую природу, регистрируются по отклонениям скорости нагревания вещества от заданной программы. Методом термического анализа обнаруживается сам факт протекания процесса, температурный интервал, в котором он происходит, и его эндо- или экзотермический характер. Совместно с термическим анализом могут проводиться измерения и регистрация любых физических или физико-химических характеристик вещества с целью установления природы наблюдаемого процесса. Такое сочетание методов называется комплексным термическим анализом» (Шестак, 1987, с. 18). То есть, на-

правлением развития термических методов исследования является такое, где химические и фазовые изменения в системе при нагреве фиксируются изменением иных, не тепловых характеристик образца. Комплексирование методов позволяет расширить и уточнить получаемую информацию. Фазовые превращения могут быть выявлены электрическими методами, например, по изменению тангенса угла диэлектрических потерь (Сканави, 1949; Бахтерев, 2005; Асаналиев, 2015).

Цель настоящей работы: исследовать температурные зависимости активного электрического сопротивления и тангенса угла диэлектрических потерь при переменном напряжении образцов бруситов и оценить возможность выделения по ним фазового перехода при термическом разложении брусита.

Образцы и методы исследования

Изучены полосчатые образцы бруситовой породы Кульдурского месторождения (Хабаровский край). Исследованные образцы различны по минеральному составу, количеству и содержанию примесей, цвету. «Различие в цвете связано не с вхождением инородного вещества, а с неодинаковыми структурно-морфологическими характеристиками относительно темных и белых слоев: темные слои являются структурно совершенными, менее пористыми, в них выявляются более крупные (по толщине) микрокристаллы» (Колодяжная, 1993, с. 22). Исследовано шесть образцов: по три образца каждого цвета. В каждой тройке образцов получены аналогичные результаты по всем измеряемым параметрам. Поэтому дальше будем говорить о двух образцах: образец Б1 – светлый, Б2 – темный.

Таблица 1. Минеральный состав исследованных образцов

Минеральный состав бруситовой породы	Содержание, %	
	Образец Б1	Образец Б2
Магнезит $MgCO_3$	29,4	1,8
Брусит $Mg(OH)_2$	35,3	54,4
Доломит $CaMg(CO_3)_2$	8,0	19,8
Серпентин $Mg_6[Si_4O_{10}][OH]_8$	3,5	0,8
Каолинит $Al_4[Si_4O_{10}][OH]_8$	1,3	1,2
ППП	37,0	32,3

Минеральный анализ образцов (табл. 1) выполнен в Институте Уралмеханобр (Г.А. Куприянова). Термическое разложение образцов Б1 и Б2 (рис. 1) исследовали

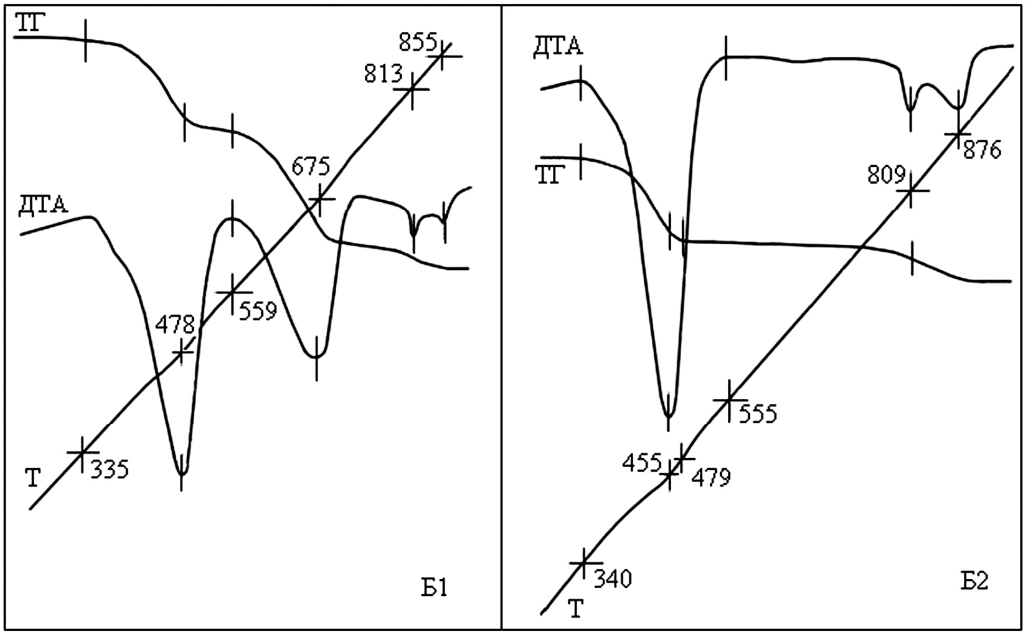

Рис. 1. Результаты термического анализа исследованных образцов брусита

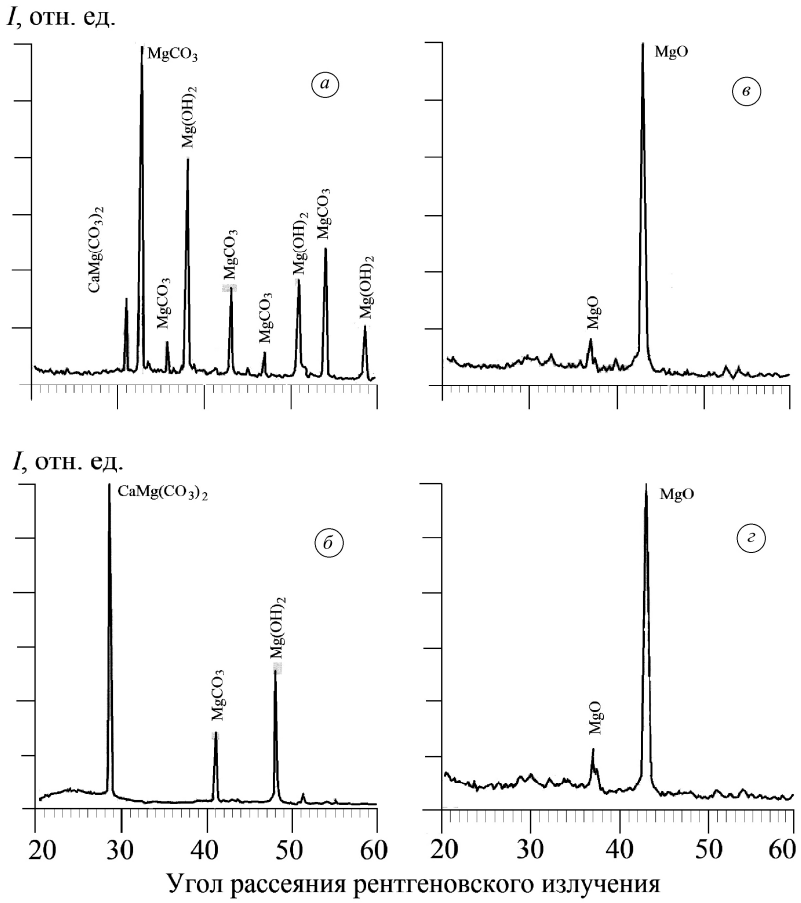

Рис. 2. Дифрактограммы исследованных образцов брусита Б1 (*а*, *в*), Б2 (*б*, *г*): *а*, *б* –исходные образцы; *в*, *г* – образцы после дериватографии

методом термогравиметрического и дифференциального термического анализов на дериватографе Q-1500D в интервале температур 20–1000 °С при скорости нагрева 10 °С/мин (масса навески 0,8 г). На кривой ДТА образца Б1 фиксируются эндотермические пики с максимумами при 478, 675 и 813, 855 °С, обусловленные присутствием в составе породы брусита, магнезита, доломита. Других минералов не обнаружено. На кривых ДТА образца Б2 фиксируются эндотермические пики с максимумами при 455, 809 и 876 °С, обусловленные присутствием в составе породы брусита и доломита. Положение пиков зависит от минерального состава и структуры вещества. Фазовый состав до и после дериватографии определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-1,5 (Cu K_α) в Институте химии твердого тела УрО РАН (О.В. Сивцова и Н.И. Игнатьева). Рентгеноструктурный анализ, выполненный после дериватографии, установил одинаковую структуру оксида магния из обоих образцов (рис. 2). Аналогичные результаты получены в работе (Устьянцев и др., 1993) при исследовании бруситовой породы, состоящей из брусита, кальцита, доломита, серпентина, каолинита.

Методика определения электропроводности образцов горных пород и электрических параметров при высоких температурах описана ранее (Бахтерев, Кузнецов, 2012; Бахтерев, 2016). Образцы для исследований вырезали из темных и белых слоев породы в форме кубика с ребром 0,02 м. Измерения выполнены в открытой системе при атмосферном давлении. Электрическое сопротивление измеряли двухэлектродной установкой через каждые 10 градусов в интервале температур 20–800 °С. Скорость нагревания 0,066 град/с. Температуру в системе определяли платиноплатинородиевой термопарой в 0,01 м от

образца. Измерения электрического сопротивления осуществляли при постоянном напряжении. Прибор для измерения электрического сопротивления на постоянном токе – тераомметр Е6-13 с динамическим диапазоном от 10 до 10^{14} Ом и пределами допустимой относительной погрешности измерений от ±2,5 до 4% в конце диапазона. В качестве измерительного прибора для определения электрических параметров на переменном токе использован «Измеритель L, C, R цифровой» Е7-8. Прибор позволяет измерять тангенс угла диэлектрических потерь и активное сопротивление. Рабочая частота прибора 1000 Гц. Все электрические параметры измеряли одновременно.

Описание процесса разложения брусита (несколько примеров)

В природе имеются уникальные запасы магнезиального сырья в виде бруситов (Перепелицын и др., 1988), отличающихся от других видов магнезиального сырья максимальным содержанием оксида магния (до 69%) и значительно меньшей энергоемкостью, так как температура разложения брусита по реакции $Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$ порядка 450–500 °С. Хотя изучению эффекта термического разложения брусита посвящено огромное количество работ, сущность механизма этого процесса раскрыта далеко не полностью. Приведем несколько примеров.

С.В. Лановецкий с соавторами (Лановецкий и др., 2011) считают, что «в начальный момент времени гидроксид магния содержит довольно много физически связанной влаги и имеет состав, который можно выразить формулой $Mg(OH)_2 \cdot xH_2O$. Символом xH_2O обозначена физически связанная влага в образце. Она удаляется при нагревании в интервале температур от 25 до 167 °С. Процесс потери физической влаги характеризуется минимумом на кривой ДСК при температуре 114 °С. Процесс удаления влаги из образца требует поглощения теплоты, что выражается эндотермическим эффектом. Процесс удаления физической влаги заканчивается при температуре 167 °С, и дальнейшее повышение температуры до 261 °С не приводит к изменению массы образца. Начиная с температуры 261 °С, кривая ТГ вновь уходит вниз, таким образом, начинается процесс разложения непосредственно гидроксида магния на MgO и H_2O. На кривой ДСК этому процессу соответствует два минимума при температуре 316 и 638 °С. А сам процесс дегидратации протекает в два этапа: $Mg(OH)_2 \rightarrow MgO_{0,5}(OH) + 0,5H_2O$ (при температуре 261–345 °С);
$MgO_{0,5}(OH) \rightarrow MgO + 0,5H_2O$ (при температуре 460–800 °С)» (там же, с. 24).

П.П. Федоров с соавторами (Федоров и др., 2007) на кривых ДТА выделили два термических эффекта. Первый из них, как они считают, по-видимому, отвечает удалению адсорбированной влаги – в районе 100 °С. Второй эффект при 320–393 °С отвечает разложению гидроксида магния до оксида по реакции $Mg(OH)_2 = MgO + H_2O$.

В.А. Королев с соавторами (Королев и др., 2016) исследовали образец брусита из Кульдурского месторождения (минеральный состав, %: брусит – 61, магнезит – 28, кальцит, доломит, кварц – до 10%). На кривых ДТА зафиксировали эндотермические пики с максимумами при 460, 650, 820 °С, обусловленные присутствием в составе брусита, магнезита и доломита. Температура разложения брусита по реакции $Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$ составляет 450–500 °С. Разложение брусита сопровождается эндотермическими эффектами при температурах 470 и 740 °С. Первый эффект соответствует разложению $Mg(OH)_2$, второй – разложению небольшого количества примесного доломита. В интервале температур от 350 до 700 °С обжиг брусита способствует образованию оксида магния, а при температуре 1000 °С и выше образуется периклаз.

Л.Я. Крамар (Крамар, 2007) утверждает, что «полная дегидратация $Mg(OH)_2$ происходит при температурах 400–550 °С. Обжиг брусита при температурах от 350 до 700 °С способствует образованию оксида магния с высоким световым двупреломлением и увеличенными размерами кристаллической решетки на 0,5 %, по сравнению

с хорошо закристаллизованным периклазом. Все это позволяет предположить образование при обжиге в данном интервале температур вместо оксида магния, так называемого метабрусита с деформированной решеткой» (там же, с. 18). Отмечается, что вместо оксида магния в этом интервале температур образуется метабрусит с деформированной решеткой.

В работе (Гумерова, 2012) обжигали порошок брусита с характерной для него плотностью 2,42 г/см^3. При обжиге плотность повышается и достигает плотности периклаза (3,43 г/см^3) при достижении температуры 1100 °С.

Результаты исследований температурной зависимости электрического сопротивления на постоянном токе брусита описаны в работах (Пархоменко, Бондаренко, 1972; Пархоменко, Мкртчян, 1975; Пархоменко и др., 1978).

Все исследователи считают, что в области 80–120 °С происходит удаление адсорбционной влаги, а в области 300–500 °С (в зависимости от минерального состава и количества примесей, условий эксперимента) происходит разложение брусита. Только П.П. Федоров с соавторами (Федоров и др., 2007) с осторожностью заявляют об этом.

Пример сложного и неодинакового влияния минерального состава и примесей на термическое разложение карбонатов приведен в работе (Браун и др., 1983). Авторы работы установили, что, например, при разложении магнезита $MgCO_3$ в присутствии CO_2 энергия активации увеличивается, но несколько уменьшается в присутствии ZnO. Еще более удивительный случай разложения доломита $CaMg(CO_3)_2$, энергия активация которого значительно больше отдельно взятых минералов $CaCO_3$ и $MgCO_3$.

Результаты и их обсуждение

Для исследованных образцов измерены температурные зависимости электрического сопротивления на постоянном токе, активного сопротивления и тангенса угла диэлектрических потерь на переменном токе в интервале 20–800 °С при двух прокаливаниях. Для образца Б1 температурные зависимости активного сопротивления и тангенса угла диэлектрических потерь на переменном токе – при трех. Результаты приведены на рис. 3–5.

При первом прокаливании в интервале 20–800 °С электрическое сопротивление на постоянном токе образца Б1 меняется почти на три порядка, образца Б2 – на пять порядков (рис. 3). При нормальной температуре образцы различаются на два порядка. Это различие исчезает при 800 °С. Во всем температурном интервале характер зависимости электрического сопротивления каждого образца изменяется различным и сложным образом. Это связано с некото-

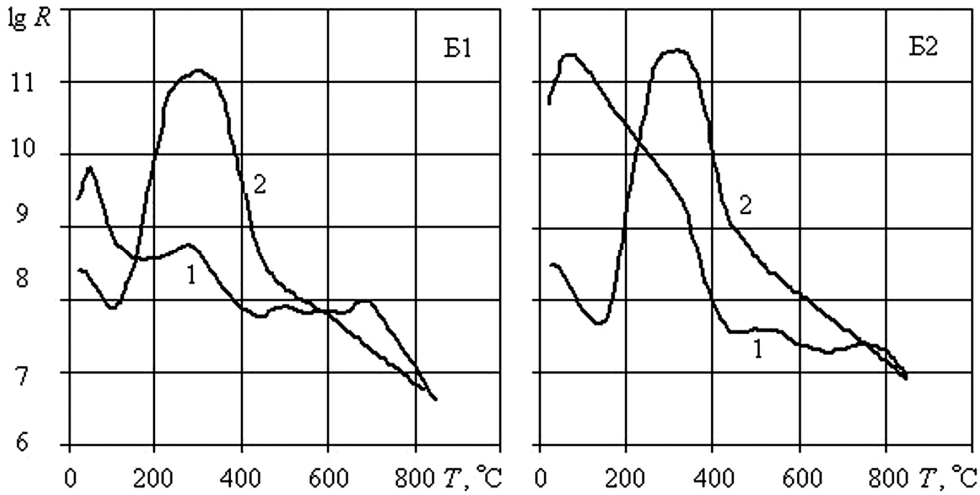

Рис. 3. Температурные зависимости электрического сопротивления при постоянном напряжении образцов брусита Б1 и Б2 при первом (кривые 1) и втором (кривые 2) прокаливании

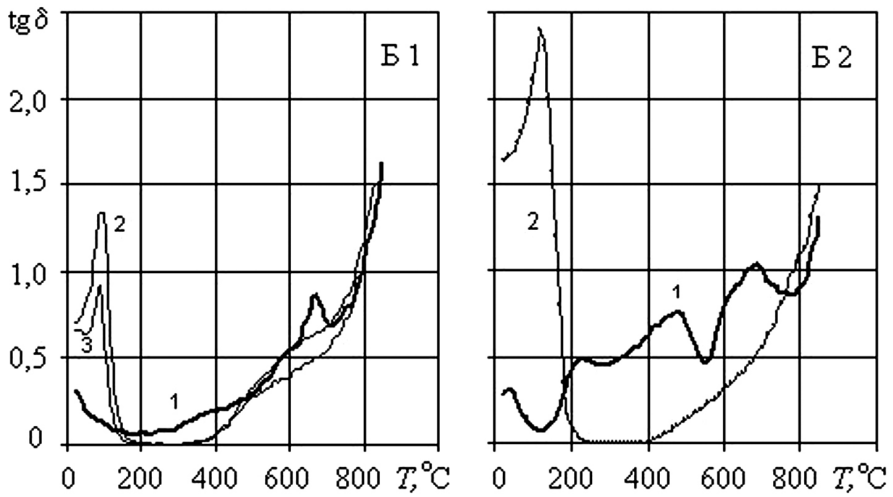

Рис. 4. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь образцов брусита Б1 и Б2 при первом (кривые 1), втором (2) и третьем (3) прокаливании

рым различием минерального состава образцов и, в связи с этим, своеобразием процесса дегидратации и декарбонатизации. При повторном прокаливании температурные зависимости электрического сопротивления во всем температурном интервале почти одинаковые. В интервале температур 500–800 °С (область линейной зависимости) энергия активации E_o образцов Б1 и Б2 равна, соответственно 0,94 и 0,96 эВ. При исследовании чистого периклаза в этой температурной области энергия активации составила 1,04 эВ. Э.И. Пархоменко с соавторами (Пархоменко и др., 1978) прокалили брусит до 900 °С и в температурной области 700–900 °С определили E_o = 1,1 эВ.

Температурные зависимости электрического сопротивления на постоянном токе при повторном прокаливании бруситовой породы получены впервые. Хотя эти результаты не дают информации о происходящем в области температур 60–150 °С, но согласуются с данными рентгенофазового анализа в том, что подтверждают одинаковый фазовый состав образцов после повторного прокаливания.

В температурном ходе тангенса угла диэлектрических потерь и активного сопротивления исследованных образцов бруситов при втором, а для Б1 и третьем прокаливании выделены максимумы в интервале температур 100–170 °С (рис. 4, 5). Эти максимумы обусловлены фазовыми пере-

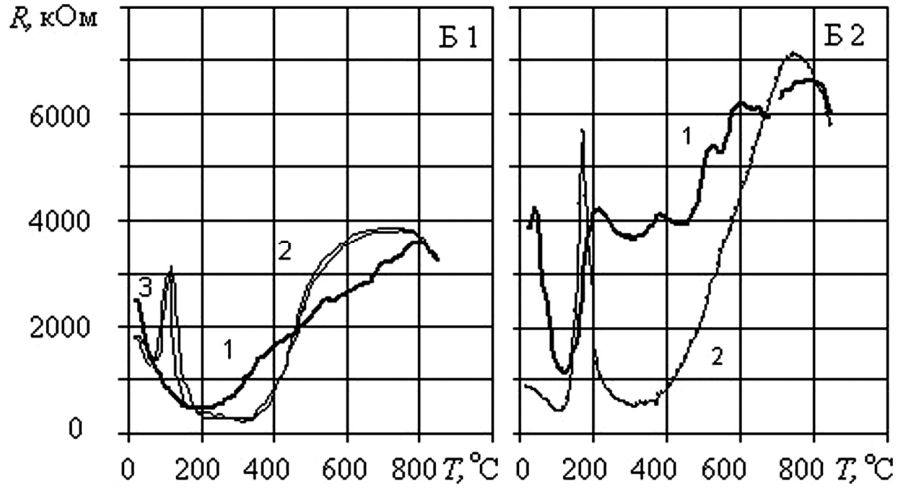

Рис. 5. Температурные зависимости активного сопротивления при переменном напряжении (частота 1 кГц) образцов брусита Б1 и Б2 при первом (кривые 1), втором (2) и третьем (3) прокаливании

Таблица 2. Оценочные параметры фазового перехода образцов Б1 и Б2

Оценочный параметр	Величина параметра		Соотношение параметров Б1/Б2
	Б1	Б2	
R, кОм	3000	5500	0,545
tgδ	1,4	2,4	0,583
$Mg(OH)_2$, %	35,3	54,4	0,648

ходами, так как поровой влаге после прокаливания образцов до 800 °С, тем более после третьего прокаливания, исключает всякую возможность остаться там воде. На температурных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь и активного сопротивления образца Б1 максимумы зафиксированы при температурах 100–110 °С, а образца Б2 – 120–170 °С. Вероятно, это связано с тем, что для возбуждения фазового перехода необходима различная энергия (температура нагрева) в зависимости от структуры вещества. Так как образец Б2 имеет более совершенную структуру, сложен более крупными микрокристаллами, менее пористый по сравнению с образцом Б1, процесс фазового перехода происходит в нем при более высокой температуре. При этом интенсивность максимумов, вероятно, связана с количеством гидроксида магния в породе (табл. 2).

Обоснованием такого утверждения может служить следующее.

Первое. При исследовании температурной зависимости диэлектрических потерь образцов серпентинитов и хромитовых руд в работе (Бахтерев, 2005) выделены два максимума в области температур 100–150 и 600–730 °С. Максимум в области температур 100–150 °С обусловлен присутствием поровой влаги, которая с повышением температуры удаляется, и при повторном нагреве уже не фиксируется. Второй максимум в области температур 600–730 °С для серпентинитов связан с присутствием кристаллизационной воды, которая удаляется, и при повторном нагреве максимум отсутствует. Максимум в хромитах имеет иную причину, чем в серпентинитах. В массивной хромитовой руде, нацело состоящей из хромшпинелида, нет ни кристаллизационной, ни иной воды при этих температурах. Здесь появление максимума в температурном ходе связано с изменением структуры вещества при нагревании. Известно (Карякин, Пятикоп, 1955), что при нагревании закись железа, входящая в состав хромшпинелидов, переходит в оксид железа, который входит в кристаллическую решетку хромшпинелида, вследствие чего нарушается ее строение. Установлено, что на поверхности зерен кемпирсайского хромшпинелида, нагретого до 530 °С, появляются анизотропные участки, а при температуре 600–650 °С в таких участках уже различимы (под микроскопом) мельчайшие игольчатые образования, представленные гематитом. При повторном нагревании образца величина этого максимума усиливается.

Второе. Уникальные исследования эволюции фазового состава при термическом разложении гидроксида магния продемонстрированы в работе (Габелков и др., 2011). Исследовали порошок чистого гидроксида магния, предварительно подвергнутого сушке при температуре 30–40 °С в течение 20–25 часов. После этого проводили термообработку при температурах 200, 300, 400, 500, 600 и 800 °С в течение 1 ч. Фазовый состав определяли до и после термообработки методом рентгенофазового анализа. Впервые установили, «что термообработка при температурах 60–200 °С приводит к термическому разложению части брусита (вероятно, поверхностных слоев частиц) и образованию аморфного гидроксида магния с предполагаемой формулой $MgO{\cdot}(1\text{-}x)H_2O$. В интервале температур 300–400 °С наряду с термическим разложением брусита до кристаллического оксида магния происходит разложение аморфного гидроксида $MgO{\cdot}(1\text{-}x)H_2O$ до аморфного оксида… Проведенный комплекс исследований позволил установить, что с повышением температуры… эволюция фазового состава происходит по следующей схеме: брусит $Mg(OH)_2$ →(60–200 °С) аморфный гидроксид $MgO{\cdot}(1–x)H_2O$ + бру-

сит $Mg(OH)_2$ →(300–400 °C) аморфный MgO + кристаллический MgO» (там же, с. 75).

Заключение

По температурным зависимостям активного электрического сопротивления и тангенса угла диэлектрических потерь на переменном токе при термическом разложении брусита впервые установлен фазовый переход в температурной области 100–170 °C. Полученный результат согласуется с данными С.В. Габелкова с соавторами (Габелков и др., 2011), впервые установивших, что термообработка брусита в интервале температур 60–200 °C приводит к термическому разложению части брусита и образованию аморфного гидроксида магния.

Положение и интенсивность максимумов на температурных зависимостях активного электрического сопротивления на переменном токе и тангенса угла диэлектрических потерь зависят от структуры и минерального состава образцов.

Температурные зависимости электрического сопротивления на постоянном токе образцов различной структуры (светлые и темные) и минерального состава, полученные при повторном прокаливании, аналогичны, что согласуется с результатами рентгенофазового анализа, установившего одинаковую структуру дубликатов этих образцов после термической обработки.

Автор благодарен Г.А. Куприяновой (Институт «Уралмеханобр»), выполнившей минералогические анализы образцов бруситов; О.В. Сивцовой и Н.И. Игнатьевой (Институт химии твердого тела УрО РАН), выполнивших дериватографию и рентгенофазовый анализ.

Исследование выполнено при поддержке Программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 18-5-5-52).

Литература

Асаналиев А.С. Особенности измерения тангенса угла диэлектрических потерь образцов геоматериалов // Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета (КРСУ). 2015. Т. 15. № 9. С. 103–105.

Бахтерев В.В. Особенности высокотемпературной электропроводности хромитовых руд и вмещающих их гипербазитов // Геология и геофизика. 2005. Т. 46. № 8. С. 796–805.

Бахтерев В.В. О возможной связи частотной дисперсии активного сопротивления и диэлектрических потерь образцов серпентинитов, вмещающих хризотил-асбест, с прочностью хризотил-асбеста (*на примере Баженовского месторождения хризотил-асбеста*) // Уральский геофизический вестник. 2016. № 1(27). С. 4–17.

Бахтерев В.В., Кузнецов А.Ж. Высокотемпературная электропроводность магнетитовых руд в связи с их генезисом и минеральным составом (*на примере Гороблагодатского скарново-магнетитового месторождения)* // Геология и геофизика. 2012. Т. 53. № 2. С. 270–276.

Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983. 360 с.

Габелков С.В., Тарасов Р.В., Полтавцев Н.С. Эволюция фазового состава при термическом разложении гидроксида магния // Вопросы атомной науки и техники. 2011. № 2. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (97). С. 72–76.

Гумерова Ю.А. Влияние температуры обжига на свойства брусита // Перспективы развития фундаментальных наук. IX международная конференция студентов и молодых ученых. Томск, 2012. С. 345–347.

Карякин Л.И., Пятикоп П.Д. Изменение хромшпинелидов при нагревании // Докл. АН СССР. 1955. Т. 102. №. 3. С. 601–603.

Колодяжная Е.В. Минералогия и генезис брусита (по данным комплекса физических методов): Автореф. дис. … канд. геол.-мин. наук. Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН. М., 1993. 23 с.

Королев В.А., Самарин Е.Н., Панфилов В.А., Романова И.В. Сорбционные свойства брусита и глинистых смесей на его основе // Экология и промышленность России. 2016. Т. 20. № 1. С. 18–24.

Крамар Л.Я. Теоретические основы и тех-

нология магнезиальных вяжущих и материалов: Автореф. дис. … д-ра техн. наук. Южно-Уральский государственный университет. Челябинск, 2007. 42 с.

Лановецкий С.В., Зыков Д.И., Пойлов В.З. Влияние температурного режима и поверхностно-активных веществ на процесс формирования частиц MgO // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. 2011. № 12. С. 21–28.

Пархоменко Э.И., Бондаренко А.Т. Электропроводность горных пород при высоких давлениях и температурах. М: Недра, 1972. 278 с.

Пархоменко Э.И., Мкртчян С.А. Исследование процесса декарбонатизации сидерита, магнезита и арагонита методом электросопротивления при высоких давлениях // Геохимия. 1975. № 6. С. 829–834.

Пархоменко Э.И., Пилоян Г.О., Мкртчян С.А. О характере изменения электропроводности натролита и брусита в процессе дегидратации при давлении до 20 кБар // Физические свойства горных пород и минералов при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1978. С. 177–184.

Перепелицын В.А., Борискова Т.И., Штерн Э.К., Галкин Ю.М. Минеральный состав и микроструктура брусита Кульдурского месторождения // Огнеупоры. 1988. № 3. С. 19–25.

Сканави Г.И. Физика диэлектриков (область слабых полей). М.-Л.: Гостехтеориздат, 1949. 500 с.

Устьянцев В.М., Третникова М.Г., Галкин Ю.М., Штерн Э.К. Изучение фазообразования при термообработке брусита // Огнеупоры. 1993. № 4. С. 15–17.

Федоров П.П., Ткаченко Е.А., Кузнецов С.В., Воронов В.В., Лаврищев С.В. Получение наночастиц MgO // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 5. С. 574–576.

Шестак Я. Теория термического анализа: физико-химические свойства твердых неорганических веществ / Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 456 с.