

УДК 553.612(476)

Дятлова Евгения Михайловна

кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры технологии стекла и керамики,
Белорусский государственный
технологический университет,
220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13 а
e-mail: keramika@belstu.by

Бобкова Нинель Мироновна

доктор технических наук, профессор,
Белорусский государственный
технологический университет
e-mail: keramika@belstu.by

Сергиевич Ольга Александровна

кандидат технических наук,
ассистент кафедры физической, коллоидной
и аналитической химии,
Белорусский государственный
технологический университет
e-mail: topochka.83@mail.ru

**ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ КАОЛИНОВОГО СЫРЬЯ
БЕЛОРУССКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ***Аннотация:*

Представлены результаты ИК-спектроскопического исследования первичных каолинов белорусских месторождений «Ситница» и «Дедовка» в природном состоянии и обогащенном гидравлическим ситовым способом. Известно, что на территории Республики Беларусь наиболее масштабными и детально разведанными являются месторождения «Ситница» – с суммарными запасами первичных каолинов около 2,53 млн т (восточная часть находится в пределах проектируемого карьера строительного камня «Ситницкое») и «Дедовка» – с общими запасами первичного каолина 7,02 млн т, вторичного каолина 1,23 млн т.

Определены особенности структуры каолинов «Ситница» и «Дедовка», в которой каолинит представлен в виде крупных сростков, состоящих из наложенных друг на друга искаженных пластинчатых частиц различной толщины, близких к шестигранной форме. Рассчитанные структурные формулы каолинитового минерала первичных каолинов свидетельствуют, что в тетраэдрическом и октаэдрическом слое каолинита присутствуют катионы Mg^{2+} , Fe^{3+} и Ti^{4+} . С помощью ИК-спектроскопии установлены структурные особенности природных каолинов, заключающиеся в несовершенстве их кристаллической структуры с присутствием в первичных каолинах минерала диккита. Определены значения показателя индекса кристалличности (по Хинкли) для природного и обогащенного каолинов «Ситница» (0,94 и 1,11) и «Дедовка» (0,98 и 1,04). Анализ ИК-спектров природных каолинов в высокочастотной области позволил установить наличие ОН-групп в межслоевом пространстве, внутри и на поверхности октаэдрического слоя, а также адсорбированных молекул воды, которые оказывают существенное влияние на технологические свойства каолинового сырья.

Ключевые слова: каолиновое сырье, структурные особенности, обогащение, инфракрасная спектроскопия, пропускание, волновое число, месторождение, индекс кристалличности

DOI: 10.25635/2313-1586.2019.02.143

Dyatlova Evgenia M.

Candidate of Engineering Sciences,
Associate Professor
of the Department of Glass and Ceramics Technology,
Belarusian State Technological University,
220050, Minsk, 13(a) Sverdlova Str.
email: keramika@belstu.by

Bobkova Ninel M.

Doctor of Engineering Sciences,
Professor,
Belarusian State Technological University
email: keramika@belstu.by

Sergieovich Olga A.

Candidate of Engineering Sciences,
Assistant of the Department of Physical,
Colloid and Analytical Chemistry,
Belarusian State Technological University
email: topochka.83@mail.ru

**INFRARED STUDY OF KAOLIN RAW
MATERIALS OF BELARUSIAN DEPOSITS***Abstract:*

The paper presents the results of infrared study of primary kaolins of Belarusian deposits Sitnitsa and Dedovka in natural state and enriched with hydraulic sieve method. It is known that the territory of the Republic of Belarus locates the most extensive and thoroughly explored deposits, such as Sitnitsa – with total reserves of primary kaolin about 2.53 million tons (the eastern part is within the projected building stone open-pit mine Sitnitskoe) and Dedovka – with total reserves of primary kaolin 7.02 million tons and secondary kaolin 1.23 million tons. The paper determines the structure features of kaolins Sitnitsa and Dedovka, in which kaolinite is represented in the form of large intergrowths consisting of superimposed distorted lamellar particles of various thickness and close to a hexagonal shape. The calculated structural formulas of the kaolinite mineral of primary kaolin indicate that Mg^{2+} , Fe^{3+} and Ti^{4+} cations are present in the tetrahedral and octahedral layer of kaolinite. The infrared study has allowed to determine the natural kaolins' structural features, such as their crystal structural imperfections with the presence of dickite mineral in primary kaolins. The paper determines the values of the crystallinity index (according to Hinckley) for natural and enriched kaolin Sitnitsa (0.94 and 1.11) and Dedovka (0.98 and 1.04). Analysis of the infrared spectra of natural kaolins in the high-frequency region has allowed to determine the presence of OH groups in the interlayer space, inside and on the surface of the octahedral layer, as well as adsorbed water molecules, which have a significant impact on the technological properties of the kaolin raw materials.

Key words: kaolin raw materials, structural features, enrichment, infrared study, transmission, wave number, deposit, crystallinity index

Введение

Проблемы обеспечения промышленности строительных материалов собственным каолиновым сырьем и освоения перспективных технологий по переработке природных каолинов белорусских месторождений весьма актуальны. В настоящее время особая роль отводится использованию отечественного минерального сырья для получения керамических материалов различного назначения, что существенно влияет на себестоимость изделий, а также позволяет решать вопросы ресурсосбережения и импортозамещения.

Известно, что каолинит является самым распространенным глинообразующим минералом, состоящим из шестиугольных пластин с размерами 0,1–0,3 мкм, образующих при наложении друг на друга пакет из тетраэдрического и октаэдрического слоев открытого типа, что определяет высокую огнеупорность, химическую стойкость, белизну каолинов и, соответственно, их широкое применение в строительной, медицинской, бумажной и других отраслях промышленности. Выявлено, что в Республике Беларусь годовое потребление каолинов составляет около 50 тыс. т, при этом ежегодно в республику импортируется около 16,5 тыс. т шамотных огнеупорных материалов, до 50 % из которых могут быть изготовлены на основе местного каолинового сырья. На территории Беларуси выявлены два наиболее значимых месторождения природных каолинов: «Ситница» с суммарными запасами 2,53 млн т и «Дедовка» – 7,02 млн т [1, 2]. Однако сведения об особенностях строения, структуре и свойствах каолинов данных месторождений с целью их использования керамической отраслью крайне ограничены.

Основная цель данной работы заключалась в установлении структурных особенностей природных и обогащенных каолинов белорусских месторождений с помощью ИК-спектроскопии, которые могут оказывать существенное влияние на технологические свойства каолинового сырья. Использование каолинов Республики Беларусь взамен зарубежных аналогов при получении керамических изделий с требуемым комплексом физико-химических свойств позволит реализовать импортозамещающее производство экологически безопасной керамической продукции.

Инструментальное обеспечение

Инфракрасная (ИК) спектроскопия – один из методов изучения структуры вещества. Это ценное дополнение к дифракционным методам исследования кристаллического строения силикатов. Используя ИК-спектроскопию, можно получить сведения о наличии в структуре вещества тех или иных функциональных групп, их структурных особенностях и видах химических связей [3].

ИК-спектр записывается в координатах: пропускание, % – волновое число, χ , см^{-1} или пропускание, % – длина волны падающего света λ , мкм ($\chi=1000/\lambda$). Положение полосы поглощения в ИК-спектре молекулы будет определяться в основном силой связи и массой связываемых атомов: чем сильнее связь, а также чем меньше масса атомов, тем выше частота поглощения данной связи, т.е. тем больше энергии необходимо затратить на колебание этой связи. Все колебания связанных атомов подразделяются на два основных типа: валентные и деформационные. При валентных колебаниях изменяются длины связей, в случае деформационных колебаний меняются углы между связями. Колебания могут быть симметричными и антисимметричными. Число полос в спектре, их положение и интенсивность зависят от структуры решетки кристалла. Поэтому не только разные соединения, но и разные полиморфные формы одного и того же соединения имеют различные спектры. Обычно принятый интервал инфракрасного излучения находится в пределах 100–10000 см^{-1} , тогда как область, представляющая интерес при изучении глин и каолинов, лежит между 400 и 4000 см^{-1} . Данные ИК-спектроскопии дают интересную информацию о внутренней структуре глинообразующих слоистых алюмосиликатов.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 представлены ИК-спектры поглощения в области $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ природного и обогащенного каолина «Ситница», а также широко используемого просьяновского каолина (Украина). При анализе ИК-спектров каолинов можно выделить две основные области. В первой высокочастотной (выше 3000 см^{-1}) области находятся полосы валентных колебаний ОН-групп (а-полоса), связанных с октаэдрическими катионами, а также молекул воды, ассоциированных посредством водородных связей между слоями глинообразующих минералов. Во второй области ($400 - 1400 \text{ см}^{-1}$) сосредоточены полосы поглощения силикатной структуры присутствующих минералов. На ИК-спектре просьяновского каолина имеются четкие полосы поглощения при 3620 и 3695 см^{-1} . Внутренние ОН-группы, т. е. полностью окруженные атомами алюминия и кислорода внутри гиббситового (октаэдрического) слоя, имеют характеристические частоты валентных колебаний 3620 см^{-1} .

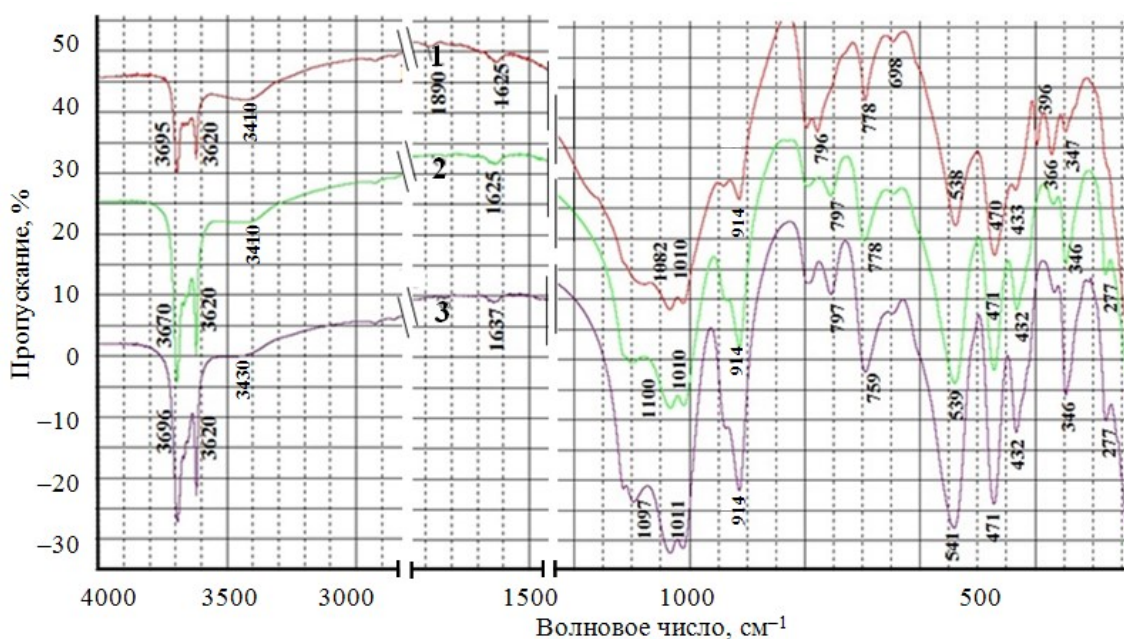


Рис. 1 – Инфракрасные спектры поглощения каолинов месторождений:
1 – «Ситница» (природный); 2 – «Ситница» (обогащенный); 3 – Просьяновское

Как видно из рис. 1, для групп ОН-, расположенных внутри, но у границы гиббситового слоя и способных образовывать водородные связи с прилегающим кремнеземистым (тетраэдрическим) слоем, характерны следующие частоты поглощения: 3695 , 3670 , 3650 см^{-1} . Именно эти полосы спектра чувствительны к возмущениям водородных связей, обусловленным смещениями в высокочастотной области, изоморфными замещениями в слое и другими факторами. В качестве количественного критерия для характеристики степени структурного совершенства каолинов (индекса Хинкли) использовалось отношение интенсивностей полос 3696 и 3620 см^{-1} , при этом было показано, что чем выше это отношение, тем совершеннее структура [4].

По экспериментальным данным, индекс Хинкли для просьяновского каолина составляет $1,31$, относительно высокое значение которого свидетельствуют о совершенной кристаллической структуре этого каолина.

Деформационные колебания связей Al–ОН обуславливают тени (с-полоса) поглощения в области меньших частот. Для просьяновского каолина она проявляется при 914 см^{-1} в виде единичного интенсивного пика. Адсорбированные молекулы воды в межпакетном пространстве слоистого минерала вызывают поглощение в области $1637 - 1625 \text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания).

По сравнению с просяновским каолином ИК-спектр поглощения природного каолина «Ситница» в высокочастотной области отличается более низкой интенсивностью полос при 3695 и 3620 см^{-1} , а также размытой полосой при $3400 - 3500\text{ см}^{-1}$. Это свидетельствует об уменьшении энергии связей ОН-групп с поверхностью каолинита. Индекс кристалличности для природного каолина «Ситница» составляет $0,94$, кроме того, на ИК-спектре природного каолина имеется малоинтенсивная полоса поглощения при 1890 см^{-1} , идентификация которой затруднена, поскольку отсутствуют необходимые данные [5].

Деформационные колебания связей Al–ОН в природном каолине проявляются значительно слабее, что подтверждается уменьшением интенсивностей пиков в области низких частот – 914 см^{-1} . Такие отличия ИК-спектров природного каолина «Ситница» обусловлены более низким содержанием Al_2O_3 и наличием в нем большого количества примесей, что оказывает влияние на характер связи ОН-групп как внутри октаэдрического слоя, так и на его поверхности, что проявляется в изменении соотношения гидроксильной и кислородной форм связей между слоями каолинита.

Анализируя ИК-спектр обогащенного каолина «Ситница», можно отметить, что в области высоких частот он практически идентичен спектру просяновского каолина, при этом отношения интенсивностей пиков при 3670 и 3620 см^{-1} отличаются незначительно ($1,31$ – просяновский каолин, $1,11$ – обогащенный каолин «Ситница»), что свидетельствует о близости показателей их степени кристалличности.

Как известно [6 – 8], полосы поглощения силикатной структуры каолинов сосредоточены в низкочастотной области с волновым числом в пределах $300 - 1400\text{ см}^{-1}$. Валентные колебания вдоль связи Si–O вызывают поглощение в области $800 - 1300\text{ см}^{-1}$, а деформационные – при $500 - 400\text{ см}^{-1}$. Положение максимумов поглощения в области $800 - 1300\text{ см}^{-1}$ зависит от степени полимеризации тетраэдров $[\text{SiO}_4]$. Чем больше степень связности тетраэдров друг с другом, тем в более высокочастотной области будет находиться основной максимум. В ряду по мере «конденсации» тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, а именно: изолированные $[\text{SiO}_4] \rightarrow$ группы $[\text{Si}_2\text{O}_7] \rightarrow$ цепи $[\text{SiO}_3] \rightarrow$ слои $[\text{Si}_2\text{O}_5] \rightarrow$ трехмерные каркасные структуры – максимумы поглощения смещаются в сторону более высоких частот [9].

Как видно на рис. 1, образцы вышеуказанных каолинов имеют широкую полосу поглощения в области $950 - 1150\text{ см}^{-1}$ с пиками при 1010 см^{-1} и 1100 см^{-1} , что можно классифицировать как валентные колебания связей Si–O–Si в дисиликатных группах слоистой структуры. Для природного каолина «Ситница» полоса поглощения с дуплетом при 797 и 778 см^{-1} более размыта и значительно шире вследствие наличия большого количества кварцевой составляющей.

На ИК-спектрах просяновского каолина и обогащенного каолина «Ситница» присутствует одна полоса при 797 см^{-1} , а вторая при 778 см^{-1} сдвигается для просяновского каолина в низкочастотную область (759 см^{-1}), что, вероятно, можно объяснить наличием трехчленных колец из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, а также структурных группировок $[\text{AlO}_4]$, образующихся при замещениях в тетраэдрическом слое катиона кремния [7].

Полосы поглощения в низкочастотной области с хорошо выраженными максимумами при 432 , 470 , 540 см^{-1} обусловлены деформационными колебаниями связей Si–O–Si. Они присутствуют на ИК-спектрах всех исследованных каолинов, но для природного каолина «Ситница» эти полосы менее интенсивны. Кроме того, следует отметить, что при замещении в октаэдрическом слое иона Al^{3+} на Me^{2+} полоса поглощения $541 - 538\text{ см}^{-1}$ (Si–O–Al) будет претерпевать уменьшение по интенсивности и снижение по частоте за счет изменения расстояния Me–O–Si и уменьшения силы связи, что наблюдается на ИК-спектре для природного каолина «Ситница». Интенсивные полосы поглощения 396 и 366 см^{-1} характерны только для природного каолина «Ситница» и связаны с O–Si–O деформационными колебаниями связей его кварцевой составляющей.

Как показали проведенные исследования, каолин месторождения «Дедовка» отличается от каолина «Ситница» по химико-минералогическому и гранулометрическому составам, что обусловлено его структурными особенностями, которые могут быть исследованы с помощью ИК-спектроскопии. На рис. 2 представлены ИК-спектры поглощения природного и обогащенного каолина «Дедовка».

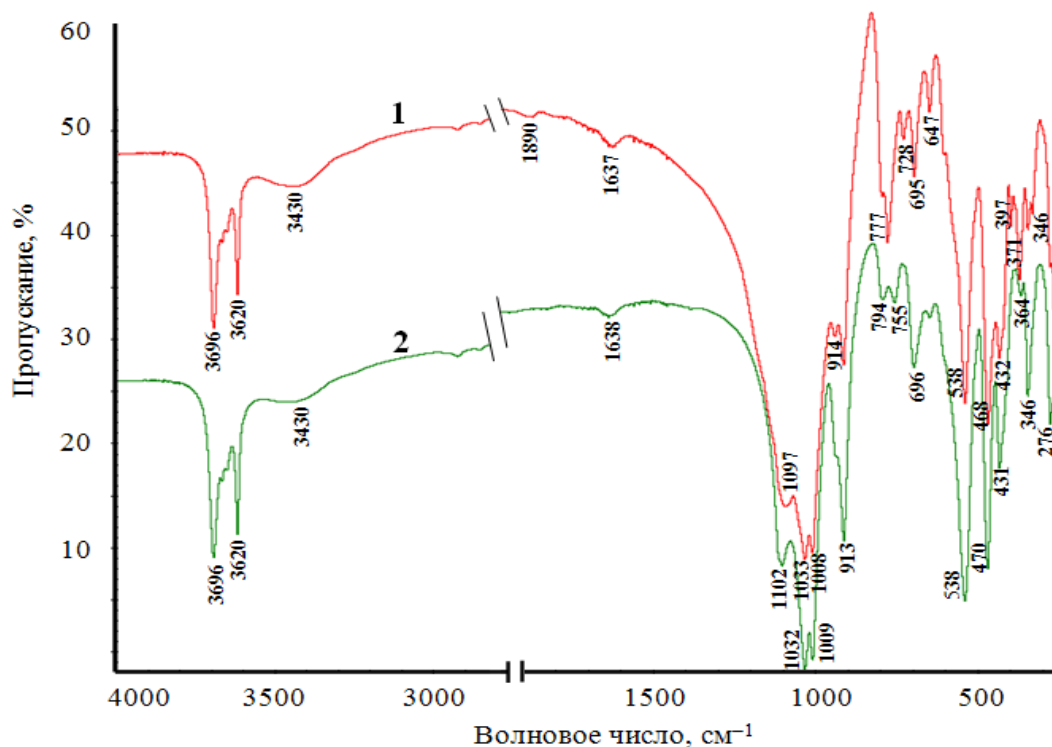


Рис. 2 – Инфракрасные спектры поглощения каолина месторождения «Дедовка»: 1 – природный; 2 – обогащенный

Анализ ИК-спектров, представленных на рис. 2 и в литературных данных [4], показывает, что каолин «Дедовка», как природный, так и обогащенный, в области ОН-валентных колебаний обнаруживает сильные полосы поглощения 3696 и 3620 см^{-1} , имеющие сходную интенсивность. Полоса 3696 см^{-1} связана с наличием внутривалентных ОН-групп, образующих межпакетные ОН–О-связи; полоса 3620 см^{-1} , являющаяся общей, была отнесена к внутренним ОН-группам. Эти группы менее доступны для ОН-обмена, поскольку находятся в межслоевом пространстве двуформного пакета каолина.

Для каолина «Дедовка» очевидно закономерное повышение отношения 13696 / 13620 (по Хинкли) от 0,98 до 1,04 при переходе от природного к обогащенному виду, для каолина «Ситница» – соответственно, от 0,94 до 1,11. При этом показатель индекса кристалличности менее 1 показывает несовершенство структур природных каолинов белорусских месторождений и свидетельствует о возможном наличии других минералов каолиновой группы. По литературным данным [4], ИК-спектр галлуазита, представляющего собой кристаллы удлиненной формы беспорядочной структуры со слоями, свернутыми в трубки, совершенно очевидно отличается от спектра каолинита. Его отсутствие подтверждается электронно-микроскопическими снимками каолинов Республики Беларусь. Наличие в смеси другого более близкого по строению минерала каолиновой группы диккита, отличающегося от каолинита взаимным расположением слоев в структуре с периодом в два слоя, может быть определено по отношению глубины полос поглощения гидроксильных групп (пики 3696 и 3620 см^{-1}). С учетом значений показателя степени кристалличности в каолинах «Ситница» и «Дедовка» по сравнению с

просьяновским каолином помимо каолинита может присутствовать диккит в небольших количествах; данные минералы каолиновой группы отличаются между собой формой связи ОН–О между пакетами диформной структуры. Для обогащенных каолинов характерна более совершенная структура, представленная в основном каолинитом с расположением слоев с периодом в один слой [10].

Деформационные колебания связей Al–O–OH при 914 см^{-1} в природном каолине «Дедовка» обуславливают более слабое поглощение по сравнению с обогащенным каолином при 913 см^{-1} , что подтверждается уменьшением интенсивностей пиков. Наличие дуплета при $913\text{--}930\text{ см}^{-1}$ типично для диккита, что также подтверждает его наличие в природных каолинах «Ситница» и «Дедовка». Гидроксильные ОН-группы, которые связаны с октаэдрическим катионом Al^{3+} в структурные гидросиликаты и могут иметь преобладающее влияние на свойства поверхности необогащенного каолина «Дедовка», характеризуются поглощением при $920\text{--}926\text{ см}^{-1}$, как видно из рис. 2.

Исследуемый каолин «Дедовка» в природном и обогащенном состоянии имеет широкую полосу поглощения в области $950\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ с пиками при 1009 , 1033 и 1100 см^{-1} , что можно классифицировать как валентные колебания связей Si–O–Si в дисиликатных группах слоистой структуры. Кремнийкислородная связь существенно отличается от простой ионной связи между металлом и кислородом, поэтому тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ – это не только геометрическая картина пространственного окружения атома кремния четырьмя атомами кислорода, но и комплексный ион, структурная единица, упаковка которых вместе с атомами металлов определяет общее строение силикатов.

На ИК-спектрах обогащенного каолина «Дедовка» присутствуют два пика – 794 и 755 см^{-1} , которые можно объяснить наличием трехчленных колец из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и структурных группировок $[\text{AlO}_4]$, образующихся при замещении катиона кремния. Сложность полос ИК-спектров объясняется тем, что объединение кремнийкислородных тетраэдров в кольцевые, цепочечные и другие радикалы приводит к частичному искажению тетраэдров и понижению их симметрии. Большая прочность кремнийкислородных радикалов не делает их жесткими, наоборот, они отличаются большой приспособляемостью к габитусно-минералогическим предпосылкам, создаваемым другими элементами структуры, что приводит к их значительному искажению. Для природного каолина «Дедовка» полосы поглощения при 728 и 777 см^{-1} сдвинуты вправо и значительно интенсивнее вследствие фундаментальных колебаний связей Si–O–Si различного типа симметрии в кремнийкислородном тетраэдре.

Особый интерес представляют для каолина «Дедовка» полосы поглощения 538 и 470 см^{-1} , обусловленные разной длиной связи $\text{Me}^{3+}\text{--}(\text{O--Si})$ для Al^{3+} и Fe^{3+} : их частота возрастает с увеличением ионного радиуса трехвалентного катиона и более интенсивно они выражены для обогащенного каолина. В данном случае имеют место не $\text{Me}^{3+}\text{--O}$ -колебания, а $\text{Me}^{3+}\text{--}(\text{O--Si})$, так как связь между ионом Si^{4+} и кислородом более сильная и ковалентная, чем связь $\text{Me}^{3+}\text{--O}$ и $\text{Me}^{2+}\text{--O}$. При наличии примесных ионов Fe^{2+} и Mg^{2+} с близкими значениями ионных радиусов, благодаря низкой поляризующей силе этих ионов, образующиеся связи $\text{Me}^{2+}\text{--}(\text{O--Si})$ имеют большие расстояния, что проявляется полосами поглощения в низкочастотной области 430 и 346 см^{-1} [4]. Интенсивные полосы поглощения 695 , 397 и 370 см^{-1} характерны только для природного каолина «Дедовка» и связаны с деформационными колебаниями O–Si–O-связей его кварцевой составляющей.

Заключение (выводы)

Комплексное исследование с помощью ИК-спектроскопии позволило установить структурные особенности природных каолинов месторождений Республики Беларусь, заключающиеся в несовершенстве их кристаллических структур. Определены значения показателя индекса кристалличности (по Хинкли) для природных и обогащенных каоли-

нов «Ситница» (0,94 и 1,11) и «Дедовка» (0,98 и 1,04) в сравнении с известным просяновским каолином (1,31). Анализ ИК-спектров в высокочастотной области позволил установить формы связи воды в природном и обогащенном каолинах, наличие ОН-групп в межслоевом пространстве, внутри и на поверхности октаэдрического слоя, а также адсорбированных молекул воды, что может оказать влияние на реологические свойства каолиновых суспензий. В низкочастотной области сосредоточены интенсивные пики деформационных колебаний связей Si–O–Si, характерные для природных необогащенных каолинов белорусских месторождений. Выявлено возможное наличие в природных первичных каолинах белорусских месторождений минерала каолиновой группы диккита. Кроме того, присутствующие в природных каолинах «Ситница» и «Дедовка» примеси могут давать полосы поглощения, накладывающиеся на ИК-спектры чистых минералов, что затрудняет их идентификацию. Расчетным методом представлены структурные формулы каолиновых минералов обогащенных каолинов белорусских месторождений, позволившие установить возможное присутствие примесных катионов железа в октаэдрическом слое каолинита при изоморфном замещении ионов Al^{3+} , что затрудняет их удаление традиционными методами обогащения.

Литература

1. Полезные ископаемые Белоруссии: К 75-летию БелНИГРИ / Мин-во прир. рес-в и охраны окр. среды РБ, Бел. науч.-исслед. геологоразвед. ин-т; редкол.: П.З. Хомич и др. – Минск.: Адукацыя і выхаванне, 2002. – 528 с.
2. Thermal and deformative characteristics of kaolin raw deposits of the Republic of Belarus / O. A. Sergievich, E. M. Dyatlova, R. Y. Popov, A. S. Sobachevskiy // Engineering Structures a. Technologies. – 2015. – Vol. 7., № 2. – P. 93 – 98.
3. Бойчинова Е.С. Инфракрасная спектроскопия: текст лекций / Е.С. Бойчинова и др.; под ред. Г.М. Васильевой. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1989. – 56 с.
4. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов / И.И. Плюснина. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1967. – 189 с.
5. Дятлова Е.М. ИК-спектроскопические исследования природных и обогащенных каолинов Республики Беларусь / Е.М. Дятлова, Р.Ю. Попов, О.А. Сергиевич // Наука – образованию, производству, экономике: материалы 13-й Междунар. науч.-техн. конф. (68-й науч.-техн. конф. профес.-преподават. состава, науч. работников, докторантов и аспирантов БНТУ), Минск, 22 янв. 2015 г. : в 4 т. / Белорус. нац. техн. ун-т ; редкол.: Б.М. Хрусталева, Ф.А. Романюк, А.С. Калиниченко. – Минск, 2015. – Т. 4. – С. 453.
6. Инфракрасная спектроскопия: текст лекций / Е.С. Бойчинова и др. – Л.: Ленингр. технол. ин-т, 1989. – 53 с.
7. Уоррел У. Глины и керамическое сырье / У. Уоррел; пер. с англ. П.П. Смолина; под ред. В.П. Петрова. – М.: Мир, 1978. – 237 с.
8. Оценка степени преобразования кварцитов методом инфракрасной спектроскопии / М.В. Коровкин и др. // Изв. Том. политехн. ун-та. – 2012. – Т. 320, № 1. – С. 16 – 18.
9. Левицкий И.А. ИК-спектры и кривые ДТА сырьевых и силикатных материалов: учеб. пособие / И.А. Левицкий, Н.М. Бобкова, Е.М. Дятлова. – Минск: Белорус. гос. технол. ун-т, 1999. – 52 с.
10. Брэгг У.Л. Кристаллическая структура минералов / У.Л. Брэгг, Г.Ф. Кларингбулл; предисл. В.А. Франк-Каменецкого. – М.: Мир, 1967. – 390 с. – (Науки о Земле. Фундаментальные труды зарубежных ученых по геологии, геофизике и геохимии; т. 1).