# Nghiên cứu thành phần khoáng vật hoạt nhiệt trong đá xi măng portland bằng phương pháp phân tích nhiệt vi sai

## Study of thermal active minerals in portland cement stone by differential thermal analysis metho

ThS. Lương Văn Anh[1,*]
[1] Bộ môn Thi công - Khoa Xây dựng - Trường ĐHXD Miền Tây
[*] Email: luongvananh@mtu.edu.vn

■Nhận bài: 05/06/2024 ■Sửa bài: 12/07/2024 ■Duyệt đăng: 06/09/2024

**TÓM TẮT**

*Bài viết trình bày sử dụng phương pháp phân tích nhiệt vi sai để xác định hàm lượng khoáng vật caxium hydroxide và calcite có trong đá xi măng Portland. Xác định tỷ lệ khối lượng của nước phân hủy và xi măng bằng phân tích nhiệt. Đánh giá ảnh hưởng của thành phần khoáng vật tricalcium aluminate đến hàm lượng nước phân giải bởi quá trình phân tích nhiệt.*

**Từ khóa:** *Phương pháp phân tích nhiệt vi sai cho đá xi măng Portland, khối lượng mất khi nung, thủy hóa xi măng*

**ABSTRACT**

*This article presents how to use differential thermal analysis to determine the mineral content of calcium hydroxide and calcite in Portland cement stone. Determine the mass ratio of decomposition water and cement by thermal analysis. Preliminary assessment of the influence of tricalcium aluminate mineral composition on evaporated water content by thermal analysis method.*

**Keywords:** *Differential thermal analysis for Portland cement stone, mass loss due to increase in temperature, cement hydration.*

### 1. LỜI MỞ ĐẦU

Phương pháp phân tích nhiệt đã được phát triển với sự trợ giúp của thiết bị điều khiển hiện đại có độ chính xác cao. Phương pháp phân tích nhiệt để xác định các biến đổi hóa lý cho nhiều chất và chất có tính hoạt nhiệt. Phương pháp này được sử dụng phổ biến trong nhiều lĩnh vực nghiên cứu như địa chất, công nghệ luyện kim, công nghệ gốm sứ và thủy tinh, đặc biệt là công nghệ xi măng Portland và chất kết dính bê tông. Sử dụng phương pháp phân tích nhiệt ở mẫu đất sét với nghiên cứu của Le Chatelier (1887), [12]. Ở Việt Nam từ năm 1960 đến 1970 đã nhiều phòng thí nghiệm phân tích nhiệt được mở tại Viện Địa chất và Khoáng sản, Viện Khoa học vật liệu xây dựng, Nhà máy Xi măng Hải Phòng, [8].

Quá trình thủy hóa của xi măng sinh ra nhiều khoáng vật và hình thành nên cấu trúc cho đá xi măng. Trong đá xi măng có hầu hết các khoáng vật như trong clinker của xi măng, phụ gia khoáng và khoáng vật mới từ quá trình thủy hóa. Với hai khoáng vật có tính chất hoạt nhiệt gồm caxium hydroxide và calcite. Thành phần khoáng vật của đá xi măng là cơ sở gây nên cấu trúc, tính bền vững và phát triển thành phần khoáng khác, cần được quan tâm xác định. Đồng thời thông qua hàm lượng của khoáng vật calcite cũng nhận biết về chất lượng sản phẩm trong công nghệ sản xuất xi măng Portland. Với đặc tính của caxium hydroxide là dễ bị rửa trôi, phản ứng puzơlan, ảnh hưởng độ pH, cần được kiểm soát trong đá xi măng Portland.

Nghiên cứu thành phần khoáng caxium hydroxide hoặc calcite trong đá xi măng Portland để kiểm soát chất lượng sản phẩm khi sản xuất và sử dụng.

## 2. VẬT LIỆU VÀ ĐẶC ĐIỂM CỦA MỘT SỐ KHOÁNG VẬT HOẠT NHIỆT

Mẫu đá xi măng nghiên cứu được hình thành từ hai vật liệu là xi măng Portland và nước với tỉ lệ thích hợp, được ký hiệu M1 và M2 như ở Bảng 3. Sử dụng nước sạch đạt yêu cầu của TCVN 4506:2012, [4]. Từ hai mẫu xi măng Portland là BS1 và BS2 của nhà máy Bút Sơn, loại PC40, có tính chất cơ lý ở Bảng 1, [1], [2], [3], thành phần hóa như Bảng 2.

Bảng 1: Tính chất cơ lý của xi măng Portland PC40 của nhà máy ở Bút Sơn

| TT | Tính chất | Đơn vị | BS1 | BS2 | Phương pháp thử |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Lượng nước tiêu chuẩn | % | 29,0 | 29,5 | TCVN 6017:1995 [1] |
| 2 | Thời gian bắt đầu đông kết | Phút | 120 | 105 | TCVN 6017:1995 [1] |
| 3 | Thời gian kết thúc đông kết | Phút | 180 | 180 | TCVN 6017:1995 [1] |
| 4 | Cường độ nén 3 ngày ±45 phút | MPa | 34,0 | 28,8 | TCVN 6016:2011 [3] |
| 5 | Cường độ nén 28 ngày ±8 giờ | MPa | 51,8 | 46,7 | TCVN 6016:2011 [3] |
| 6 | Khối lượng riêng | $g/m^3$ | 3,1 | 3,05 | TCVN 4030:2003 [2] |

Bảng 2: Thành phần hóa của xi măng Portland Bút Sơn PC40

| TT | Ôxít | $S_iO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | $M_gO$ | $K_2O$ | $Na_2O$ | Tổng |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Đơn vị | % | % | % | % | % | % | % | % |
| 1 | Xi măng BS1 | 22,91 | 3,53 | 4,61 | 65,97 | 1,88 | 0,98 | 0,12 | 100 |
| 2 | Xi măng BS2 | 22,41 | 4,54 | 3,59 | 66,42 | 1,28 | 0,65 | 1,11 | 100 |

Bảng 3: Thông số của mẫu đá xi măng Portland

| TT | Ký hiệu mẫu đá xi măng | Loại xi măng Bút Sơn | Hàm lượng nước sử dụng |
|---|---|---|---|
| 1 | M1 | Ximăng BS1 | 29 % |
| 2 | M2 | Ximăng BS2 | 29 % |

Sự hình thành các khoáng vật trong đá xi măng từ quá trình thủy hóa với sự hình thành các khoáng vật trung gian. Kết hợp với sự chuyển pha, quá trình đông kết gây biến đổi thể tích đặc chút ít khi ở trong điều kiện nhiệt độ phòng, biểu hiện qua sự co ngót của sản phẩm. Khoáng vật caxium hydroxide trong đá xi măng Portland chủ yếu được $3CaO.SiO_2$ và $2CaO.SiO_2$ thủy hóa sinh ra, thể hiện qua phương trình phản ứng phổ biến như từ (1), (2).

$$2(3CaO.SiO_2)+6.H_2O=3CaO.2SiO_2.3H_2O+3Ca(OH)_2 \quad (1)$$

$$2(2CaO.SiO_2)+4.H_2O=3CaO.2SiO_2.3H_2O+Ca(OH)_2 \quad (2)$$

$$Ca(OH)_2 \xrightarrow{460\,^oC\div620\,^oC} CaO+H_2O \quad (3)$$

$$CaCO_3 \xrightarrow{600\,^oC\div1000\,^oC} CaO+CO_2 \quad (4)$$

$$CaSO_4.2H_2O \xrightarrow{140\,^oC\div170\,^oC} CaSO_4.0{,}5H_2O+1{,}5H_2O \quad (5)$$

$$CaSO_4.0{,}5H_2O \xrightarrow{\approx150\,^oC\div250\,^oC} CaSO_4+0{,}5H_2O \quad (6)$$

$$MgCa(CO_3)_2 \xrightarrow{780\,^oC\div800\,^oC} CaCO_3+MgO+CO_2 \quad (7)$$

Và một số khoáng vật chính là sản phẩm thủy hóa của xi măng như:

$3CaO.2SiO_2.3H_2O$; $3CaO.2Al_2O_3.6H_2O$; $CaO.Fe_2O_3.2H_2O$; $4CaO.Al_2O_3.13H_2O$; $3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$; $3CaO.Al_2O_3.CaSO_4.12H_2O$.

Khoáng vật calcite trong đá xi măng chủ yếu do phản ứng không triệt để của quá trình nung clinker, hoặc từ phụ gia khoáng, [6]. Khoáng vật caxium hydroxide và calcite có liên quan đến quá trình tách nước hoặc và phân ly khí, thể hiện bởi sự biến đổi hóa học như từ (3), (4).

Khoáng vật caxium hydroxide bị tách nước từ (3) ở khoảng nhiệt độ 460$^{O}$C hoặc 480$^{O}$C đến 620$^{O}$C. Với tốc độ gia nhiệt 10$^{O}$C/phút. Khoáng vật calcite bị phân ly khí từ (4) ở khoảng nhiệt độ trên 600$^{O}$C đến 1000$^{O}$C và đặc trưng thu nhiệt xảy ra cường độ mạnh ở 920$^{O}$C đến 936$^{O}$C. Đối với calcite khi có độ kết tinh thấp thì đặc trưng thu nhiệt mạnh này xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn khoảng 20$^{O}$C đến 50$^{O}$C, như xảy ra ở nhiệt độ là 773$^{O}$C, [8], [11].

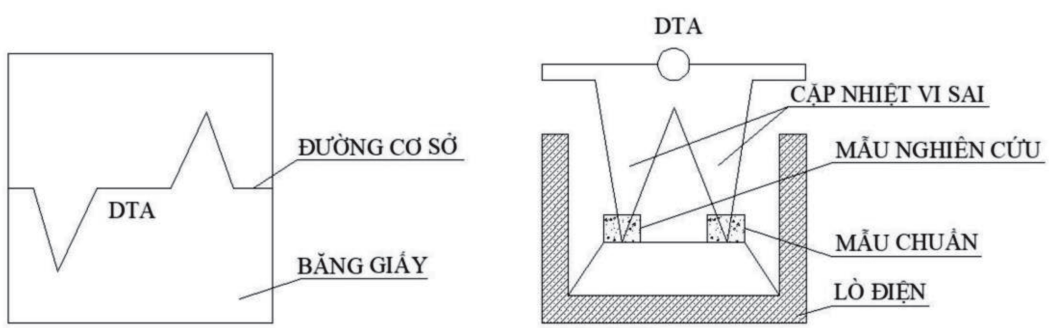
Trong đá xi măng có thể tồn tại của gypsum ($CaSO_4.2H_2O$), dolomite ($MgCa(CO_3)_2$) từ phụ gia trong sản xuất xi măng. Khoáng vật gypsum, dolomite liên quan đến quá trình tách nước thể hiện bởi sự biến đổi hóa học như từ (5), (6), (7) và (4).

Khoáng vật gypsum có hiện tượng tách nước đồng thời từ (5) và (6), [11], ở khoảng nhiệt độ 150$^{O}$C đến 250$^{O}$C. Khoáng vật gypsum có hiệu ứng tỏa nhiệt ở 370$^{O}$C là đặc trưng cho sự thay đổi cấu trúc của thạch cao, [8]. Quá trình phân giải nước mạnh của khoáng vật gypsum biểu hiện bởi hiệu ứng thu nhiệt xảy ra ở nhiệt độ là 142$^{O}$C và 176$^{O}$C, khi tốc độ gia nhiệt 10$^{O}$C/phút, [11].

Khoáng vật dolomite có hiện tượng phân ly khí từ (7) ở khoảng nhiệt độ 780$^{O}$C đến 800$^{O}$C, [8]. Khi tốc độ gia nhiệt 10$^{O}$C/phút, quá trình phân ly khí mạnh của khoáng vật dolomite biểu hiện bởi hai hiệu ứng thu nhiệt xảy ra ở nhiệt độ là 792$^{O}$C, và 927$^{O}$C. Trong đó khoáng vật calcite bị phân ly khí như từ (4), ở khoảng nhiệt độ là 840$^{O}$C đến 950$^{O}$C, [11].

## 3. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH NHIỆT VI SAI DTA, TG, DTG VÀ CHẾ TẠO MẪU

Phương pháp nhiệt vi sai DTA, TG, DTG đòi hỏi hệ thống cân chính xác, khối lượng mẫu chất phân tích nhỏ khoảng từ 50mg đến 300mg, dải nhiệt độ nung từ nhiệt độ phòng đến 1500$^{0}$C. Nhược điểm quá trình nung mẫu kéo dài, khối lượng mẫu nung nhỏ đã gây khó khăn trong việc lấy mẫu đồng nhất. Ưu điểm của phương pháp là có thể tạo môi trường nung mẫu tùy theo yêu cầu nghiên cứu như không khí, khí trơ, oxy. Mẫu chất chuẩn sử dụng là những chất khi nung nóng hay làm lạnh không xảy ra các quá trình biến đổi hóa lý tùy vào phạm vi nhiệt độ cần phân tích. Trong phân tích nhiệt, mẫu chất chuẩn có thể sử dụng nhất là những chất nung trước ở nhiệt độ 1000 như caolinite không chứa thạch anh, hoặc thạch anh, [11]. Nhưng mẫu chất chuẩn được sử dụng phổ biến là bột ôxít nhôm, Hình 1.




***Hình 1**. Sơ đồ nguyên lý đo đường cong nhiệt vi sai DTA, [8]*

Trên cơ sở phép đo thay đổi khối lượng Δm trên đường cong TG, khối lượng của từng khoáng vật có trong mẫu được xác định theo công thức (8), [7]:

$$m = \frac{b \times 100}{a} \quad (8)$$

Trong đó:

m: Khối lượng khoáng vật có trong mẫu, mg;

b: Khối lượng mất khi nung (gồm nước, khí …) của khoáng vật xác định được trên đường TG, mg;

a: Khối lượng nước, khí … trong 100mg khoáng vật theo lý thuyết, mg.

Hàm lượng khoáng vật có trong mẫu được tính theo công thức (9), [7]:

$$x = \frac{m \times 100}{M} \quad (9)$$

Trong đó:

x: Hàm lượng các khoáng vật có trong mẫu, %;

m: Khối lượng khoáng vật có trong mẫu, mg;

M: Khối lượng mẫu phân tích, mg.

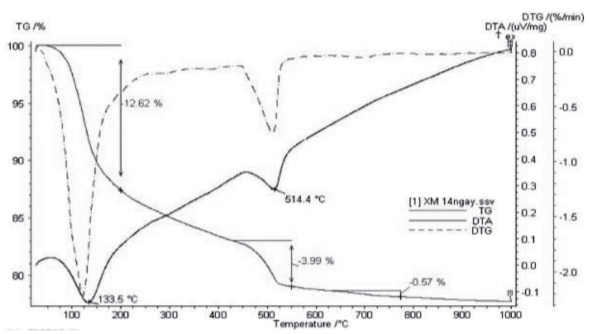
***Hình 2**. Máy phân tích nhiệt, [10]*

***Hình 3**. Mẫu chuẩn bị thí nghiệm, [10]*

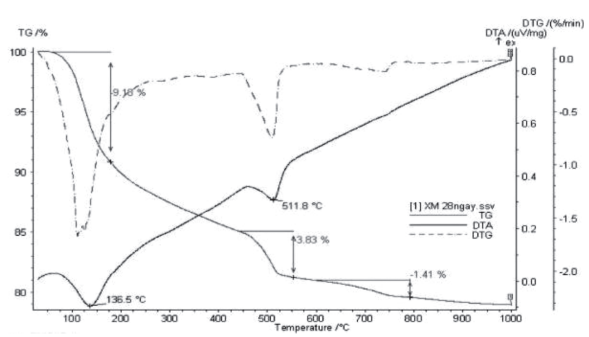
Mẫu xác định phân tích nhiệt phải phù hợp với quy trình gia công quy định, [5], Hình 3. Công tác chuẩn bị mẫu thử được thực hiện như sau; lần lượt cho các loại vật liệu xi măng và nước cho từng mẻ trộn theo hàm lượng thích hợp như ở Bảng 3. Sau khi cho nước vào và trộn đều trong khoảng thời gian 5 phút. Tiếp theo tiến hành đúc mẫu. Mẫu đúc được sử dụng bộ khuôn 2×2×2cm. Trước khi đúc mẫu, khuôn được vệ sinh sạch sẽ và lau một lớp dầu mỏng để tránh dính bám vào thành khuôn. Cho hỗn hợp vữa đã trộn vào khuôn, rồi đặt khuôn lên bàn dằn, dằn 15 cái. Sau đó làm phẳng bề mặt mẫu, đem bảo dưỡng. Mẫu sau khi đúc được dưỡng hộ trong khuôn, sau một ngày được tháo ra khỏi khuôn và đem ngâm mẫu trong nước sạch ở điều kiện nhiệt độ phòng. Mẫu được ngâm với điều kiện quy định hiện hành cho đến ngày thí nghiệm thì với ra để tạo mẫu thử thực hiện cho việc phân tích nhiệt. Trước khi đưa mẫu vào phân tích nhiệt DTA, TG và DTG, mẫu phân tích được xử lý giống như nhau về kích thước hạt với đảm bảo lọt sàng theo quy định, khối lượng cân, tốc độ nâng nhiệt, vật liệu làm mẫu chuẩn, môi trường khí quyển của lò nung. Trong nghiên cứu này kết quả phân tích nhiệt vi sai được thực hiện tại Viện Vật liệu xây dựng – Bộ Xây dựng, Hình 2.

## 4. KẾT QUẢ PHÂN TÍCH NHIỆT VI SAI VÀ NHẬN XÉT

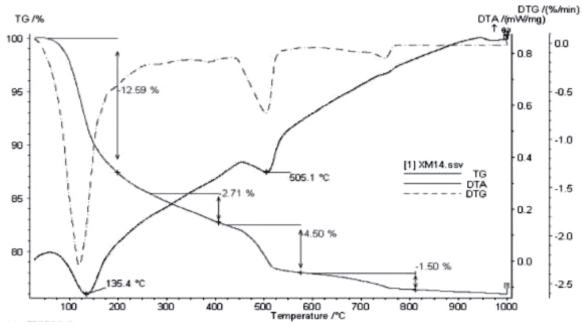
Kết quả phân tích nhiệt được thể hiện trên Hình 4, Hình 5, Hình 6, Hình 7. Khối lượng của mẫu giảm trong các vùng có hiệu ứng thu nhiệt mạnh được xác định như ở Bảng 4.



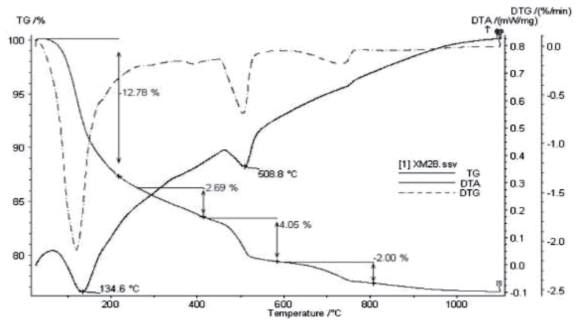

***Hình 4**. Mẫu M1 – 14 (2013), [9]*




***Hình 5**. Mẫu M1 – 28 (2013), [9]*




***Hình 6**. Mẫu M2 – 14 (2015), [10]*




***Hình 7**. Mẫu M2 – 28 (2015), [10].*

Bảng 4: Khối lượng của mẫu giảm theo vùng có hiệu ứng nhiệt mạnh

| Dải nhiệt độ, $^{O}$C | 0 ÷ 350 | 350 ÷ 450 | 450 ÷ 600 | 600 ÷ 800 | Tổng, % |
|---|---|---|---|---|---|
| | Khối lượng giảm, % | | | | |
| M1 – 14 | 12,62 | - | 3,99 | 0,57 | 17,18 |
| M1 – 28 | 9,18 | - | 3,83 | 1,41 | 14,42 |
| M2 – 14 | 12,59 | 2,71 | 4,50 | 1,50 | 21,30 |
| M2 – 28 | 12,78 | 2,69 | 4,05 | 2,00 | 21,52 |

Từ Bảng 4, cho thấy khối lượng của mẫu M1 giảm nhưng không ổn định ở khoảng dưới 450$^{O}$C và trên 600$^{O}$C. Khối lượng của cả hai mẫu M1 và M2 giảm ở khoảng nhiệt độ 450$^{O}$C đến 600$^{O}$C là khá ổn định. Ở khoảng nhiệt độ dưới 450$^{O}$C xảy ra sự giảm khối lượng mẫu chủ yếu do mất nước hóa lý hoặc và nước cấu trúc của khoáng vật có trong sản phẩm thủy hóa của đá xi măng. Sự giảm khối lượng ở mẫu M2 ở khoảng nhiệt độ 350$^{O}$C đến 450$^{O}$C cho thấy có sự hình thành đáng kể hàm lượng khoáng vật mới ở mẫu M2. Được giải thích là do ảnh hưởng hàm lượng của thành phần khoáng vật cơ bản trong hai mẫu xi măng nghiên cứu khác nhau, điển hình như $C_3A$.

Tổng hàm lượng nước bị phân giải trong toàn bộ quá trình phân tích nhiệt ở 28 ngày tuổi của mẫu M1-28 là 13,01%; M2-28 là 19,52%. Mẫu M2-28 có lượng nước khi thực hiện phân tích nhiệt vi sai lớn hơn mẫu M1-28 là 6,51%. Kết hợp với các giá trị Δm từ kết quả phân tích nhiệt vi sai của hai mẫu M1 và M2 cho thấy số liệu ở 28 ngày tuổi tin cậy hơn ở 14 ngày. Hàm lượng khoáng vật $C_3A$ theo thành phần hóa học từ Bảng 2, với xi măng BS1: $C_3A$ = 1,57% và xi măng BS2: $C_3A$ = 6,01% . Lượng nước bị phân giải trong toàn bộ quá trình phân tích nhiệt được xác định theo tỉ lệ khối lượng nước trên xi măng với mẫu M1-28 có N/X = 0,1495; mẫu M2-28 có N/X = 0,2425. Từ đó cho thấy trong xi măng hàm lượng khoáng $C_3A$ tăng 1% thì làm tăng tỉ lệ N/X là:

(0,2425 - 0,1495)/(6,01 - 1,57) = 0,0209.

Bảng 5: Kết quả tính toán hàm lượng khoáng vật caxium hydroxide

| Ký hiệu mẫu | Nhiệt độ tách nước mạnh, $^{O}$C | Khối lượng mẫu thử, mg | Δm, % | Hàm lượng $Ca(OH)_2$, % |
|---|---|---|---|---|
| M1 – 14 | 514,4 | 157 | 3,99 | 16,40 |
| M1 – 28 | 511,8 | 158 | 3,83 | 15,75 |
| M2 – 14 | 505,1 | 174 | 4,50 | 18,50 |
| M2 – 28 | 508,8 | 171 | 4,05 | 16,65 |

Bảng 6: Kết quả tính toán hàm lượng khoáng vật calcite

| Ký hiệu mẫu | Nhiệt độ phân ly khí mạnh, $^{O}$C | Khối lượng mẫu thử, mg | Δm, % | Hàm lượng CaCO3, % |
|---|---|---|---|---|
| M1 – 14 | ≈ 700 | 157 | 0,57 | 1,29 |
| M1 – 28 | ≈ 740 | 158 | 1,41 | 3,20 |
| M2 – 14 | ≈ 750 | 174 | 1,50 | 3,41 |
| M2 – 28 | ≈ 740 | 171 | 2,00 | 4,55 |

Từ biểu đồ DTA hoặc DTG cho thấy các hiệu ứng thu nhiệt và tách nước xảy ra mạnh ở một nhiệt độ nhất định như được ghi ở Bảng 5. Kết quả phân tích này không cho biết hay không phát hiện sự xuất hiện của khoáng vật gypsum cũng như khoáng vật dolomite trong đá xi măng. Từ Hình 4, Hình 5, Hình 6, Hình 7, cho thấy khối lượng mẫu giảm khi nhiệt độ khoảng 800$^{O}$C đến 1100$^{O}$C.

Nhiệt độ 450$^{O}$C đến 600$^{O}$C, được xem bởi đặc trưng sự phân hủy khoáng vật caxium hydroxide, kết quả tính toán như ở Bảng 6. Hàm lượng khoáng vật caxium hydroxide ở 14 và 28 ngày tuổi đối với mẫu M1 giảm 3,96%, mẫu M2 giảm 10%.

Khoảng nhiệt độ 600$^{O}$C đến 1100$^{O}$C, đặc trưng hiệu ứng nhiệt khi được xem bởi sự phân hủy khoáng vật calcite, có hàm lượng tính toán như ở Bảng 6. Từ Bảng 6, hàm lượng khoáng vật calcite ở mẫu M1-14 là 1,29%, nhỏ hơn 3%, [6]. Từ đó cho thấy có thể sử dụng thiết bị trên để kiểm tra hoặc xác định hàm lượng mất khi nung, calcite, của sản phẩm xi măng Portland.

## 5. KẾT LUẬN

Bằng phương pháp phân tích nhiệt vi sai, hàm lượng caxium hydroxide trong đá xi măng Portland loại PC của mẫu M1 với M2 ở tuổi 28 ngày lần lượt là 15,75%; 16,65%. Hàm lượng calcite của mẫu M1 với M2 ở tuổi 28 ngày lần lượt là 3,20%; 4,55%.

Lượng nước phân tích nhiệt tính theo tỉ lệ khối lượng nước trên xi măng ở tuổi 28 ngày với mẫu có N/X = 0,1495; mẫu có N/X = 0,2425.

Khi hàm lượng khoáng tăng làm lượng nước phản ứng thủy hóa của xi măng tăng nhanh. Hàm lượng khoáng tăng 1% thì nước thủy hóa tăng gần ứng với khoảng tỉ lệ N/X = 0,0209.

Kết quả nghiên cứu đã góp phần vào việc lựa chọn hợp lý tỉ lệ N/X khi sản xuất bê tông cho các loại xi măng PC khác nhau. Phương pháp phân tích nhiệt vi sai đã xác định được hàm lượng caxium hydroxide và calcite như một hình thức kiểm định chất lượng vật liệu của xi măng và bê tông. Ứng dụng để xác định hàm lượng caxium hydroxide trong những điều kiện có phản ứng ăn mòn, rửa trôi, phản ứng puzơlan, hoặc thể hiện tương quan với sự phá hủy trong bê tông khi chịu nhiệt độ môi trường tăng cao. Áp dụng tốt phương pháp phân tích nhiệt vi sai TG – DTA – DTG để nghiên cứu định lượng, định tính cho khoáng vật có trong xi măng Portland và sản phẩm của đá xi măng.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] TCVN 6017:1995 Xi măng – Phương pháp thử – Xác định thời gian đông kết và độ ổn định.

[2] TCVN 4030:2003 Xi măng – *Phương pháp xác định độ mịn*.

[3] TCVN 6016:2011 Xi măng – *Phương pháp thử – Xác định cường độ*.

[4] TCVN 4506:2012 *Nước cho bê tông và vữa – Yêu cầu kỹ thuật*.

[5] TCVN 9924:2013 *Đất, đá, quặng –Quy trình gia công mẫu sử dụng cho các phương pháp phân tích hóa học, hóa lý, Rơnghen, nhiệt*.

[6] TCVN 2682:2020 *Xi măng Portland*.

[7]. TCVN 13597 – 2:2022 Xác định thành phần khoáng vật sét cao lanh bằng phương pháp nhiệt vi sai.

[8] Âu Duy Thành, *Phân tích nhiệt các khoáng vật trong mẫu địa chất*, Nxb. Khoa học Kĩ thuật Hà Nội, 2001.

[9] Vũ Xuân Đạt, *Báo cáo thực hành phương pháp kiểm định vật liệu xây dựng*, Cao học VLHN 1305, Đại học Xây dựng Hà Nội, 2013.

[10] Nguyễn Hoàng Long, Lương Văn Anh, Hoàng Thị Trang, Thái Quang Minh, Nguyễn Hải Đăng, Ngô Mạnh Toàn, và các cộng sự, *Kết quả Báo cáo thực hành môn khoa học vật liệu*, Cao học VLHN 1505, Đại học Xây dựng Hà Nội, 2015.

[11] Földvári M. *Handbook of thermogravimetric system of mineral and its use in geological pratice*. Geological Institute of Hungary, Budapest. 2011.

[12] F. Bergaya, B.K.G. Theng & G. Lagaly, (Edited). *Handbook of Clay Science* (Developments in Clay Science, 1). Elsevier. 2006.