

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Действительный член АН БССР М. А. БЕЗБОРОДОВ и Э. Э. МАЗО

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ О ПРИРОДЕ КОЛЛОИДНОЙ ФРАКЦИИ  
ГОРОДНЯНСКИХ ГЛИН БССР

1. Состав глин в большинстве случаев определяется их химическим и минералогическим анализом и степенью дисперсности. Лишь в последнее время начали дополнять характеристики глин содержанием в них коллоидного и предколлоидного вещества с крупностью зерен менее 0,001 мм. При изучении городнянских глин представляло интерес выяснить влияние этого вещества на важнейшие керамические характеристики их — водозатворение, поведение при сушке и обжиге и т. д., а также определить его состав и свойства. Изучению были подвергнуты 10 образцов тугоплавких и огнеупорных глин городнянского месторождения Пинской обл. БССР. Эти глины можно по цвету разделить на пять основных типов: черную, темносерую, серую, светлосерую и серую ожелезненную.

Таблица 1

№ пробы	Цвет глины	Фракции, мм						
		0,5—0,25	0,25—0,1	0,1—0,05	0,05—0,01	0,01—0,005	0,005—0,001	< 0,001
1	Черная, с ожелезненными пятнами . . . . .	0,6	7,1	2,6	15,1	2,5	4,6	67,5
2	Черная . . . . .	1,2	8,0	1,5	13,6	3,7	12,4	59,3
3	Черная с ожелезненными пятнами . . . . .	0,2	3,3	5,0	13,8	8,3	8,0	61,4
4	Темносерая с редкими ожелезненными пятнами . . . . .	1,4	4,7	1,4	18,5	17,4	5,4	51,2
5	Серая . . . . .	0,5	13,6	2,3	13,4	20,5	2,8	46,9
6	" . . . . .	0,1	0,3	3,3	20,4	33,1	6,3	36,5
7	Светлосерая с очень редкими ожелезненными пятнами . . . . .	0,1	3,1	4,8	15,1	29,6	5,1	42,2
8	Светлосерая . . . . .	1,6	9,0	1,3	12,8	34,5	7,1	33,7
9	Серая ожелезненная . . . . .	0,1	0,4	1,1	20,0	18,7	6,9	52,8
10	" . . . . .	4,6	12,0	1,0	17,3	9,7	13,8	41,6

Как видно из табл. 1, наиболее дисперсными являются черные и темносерые глины. Количество фракции меньше 0,001 мм в этих глинах превышает 50%, достигая в одном из образцов 67,5%. В светлых и светлосерых глинах эта фракция ниже 50%, а в образце № 8 снижается до 33,7%.

Данные технологических испытаний показывают, что без трещин и деформаций высыхают, главным образом, серые и светлосерые глины с малым содержанием коллоидного вещества, а черные и темносерые глины дают при сушке глубокие трещины и сильно деформируются. Аналогичным образом ведут себя глины и по отношению к обжигу:

серые и светлосерые глины, как правило, обжигаются без трещин, а подавляющее большинство черных и темносерых глин растрескивается,

что обнаруживается уже при сравнительно низких температурах обжига (1000°).

Было установлено закономерное влияние содержания фракции меньше 0,001 мм на величину усушки и водозатворения глин (см. рис. 1).

Экспериментальные данные показывают, что количество коллоидного и предколлоидного вещества определяет важнейшие керамические свойства глин.

2. Ни один из существующих в настоящее время методов исследования в отдельности не дает однозначного решения вопроса о минералогическом составе тонкой фракции глины.

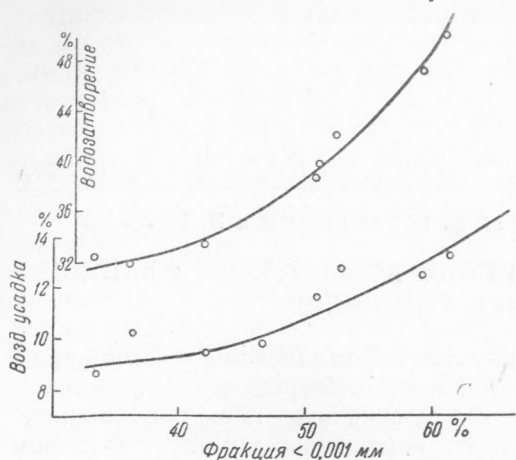


Рис. 1. Зависимость некоторых керамических свойств от количества фракции < 0,001 мм

Поэтому нами был применен метод, состоящий из сочетания различных приемов изучения глин:

1) кривых обезвоживания, 2) кривых нагревания, 3) рентгеноструктурного анализа, 4) химического анализа, 5) оптического исследования. Дальнейшие эксперименты велись с веществом глины, представляющим фракцию < 0,001 мм.

Кривые обезвоживания строились по точкам потери в весе образцов при температурах 105, 180, 300, 400, 450, 500, 600, 700 и 800°. Полученные для 10 образцов кривые обезвоживания весьма однотипны и характеризуются значительным содержанием адсорбированной влаги (4,1—7,85%). Основная масса воды удаляется в интервале 400—

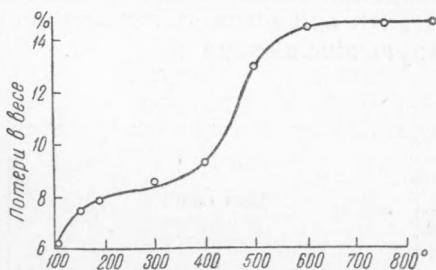


Рис. 2. Кривая обезвоживания. Глина серая ожеженная, фракция < 0,001 мм

600°, характерном для минералов каолиновой группы (см. рис. 2). Общий характер кривых обезвоживания близок к кривой обезвоживания монотермита (1).

Нагревание производилось в электрической тигельной печи до температуры 1100° со скоростью подъема температуры 10° в минуту.

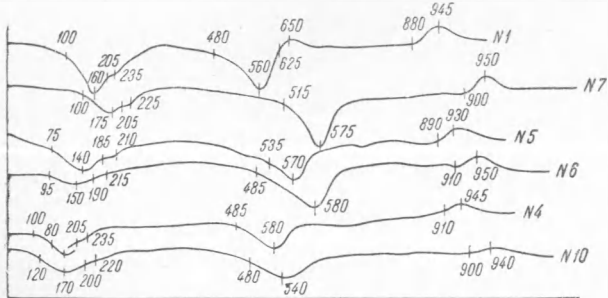


Рис. 3. Кривые нагревания

Кривые нагревания исследуемых веществ оказались сходными по характеру тепловых превращений, что свидетельствует об одинаковости минералогического состава глин данного месторождения.

На всех кривых совершенно четко регистрируются три эффекта — два эндотермических и один экзотермический. Первый эндотермический эффект во всех случаях двухступенчатый. Он протекает в интер-

вале температур 75—180° и 185—235° и соответствует выделению адсорбированной влаги. Вторая эндотермическая реакция, протекающая при температурах 480—580°, связана с выделением конституционной воды. Полученные кривые имеют большое сходство с кривыми нагревания монокристаллического термита, которые характеризуются двумя эндотермическими эффектами и размытым экзотермическим максимумом, сдвинутым в сторону более низких температур.

Сравнение рентгенограмм двух образцов глин — черной и светлосерой (выполненных по методу Дебая — Шеррера в ИГН АН СССР) как между собой, так и рентгенограммами для часовъярских глин (2) устанавливает близкое совпадение линий как по величине межплоскостных расстояний, так и по интенсивностям и свидетельствует о сходстве минералогического состава этих глин. Как известно, основным минералом часовъярских глин является монокристаллический термит (см. табл. 2 и 3).

По данным А. С. Махначи и В. Н. Шарай, исследуемые образцы обладают значительным двуупределением — от 0,009 до 0,020. Двуупределение такого порядка характеризует монокристаллический термит и отличает его от каолиновой группы минералов. Светоупределение ( $N_g$ ) образцов колеблется в пределах 1,550—1,578. Несколько завышенное по сравнению с монокристаллическим термитом светоупределение отдельных образцов можно объяснить большим содержанием железа.

Результаты всего проведенного комплекса исследований устанавливают сходство минералогического состава фракции меньше 0,001 мм изучаемых глин с монокристаллическим термитом. Следует оговорить, что количество железа в исследуемых глинах выше, чем в монокристаллическом термитом (3), особенно в малоглиноземистых образцах (№№ 1, 2, 3, 4, 9 и 10) с небольшим отношением  $Al_2O_3 : F_2O_3$ .

У нас нет оснований считать, что избыточное по сравнению с монокристаллическим термитом количество железа входит в глины в виде примесей (например гидроокислов), так как это было бы обнаружено рентгеном. Трудно

Таблица 2\*

Межплоскостные расстояния  $d$  и интенсивности  $I$  дебаеграмм глин

Городнянские глины (фр. < 0,001 м)				Часовъярская глина (фр. 10 м — 500 м) по данным Ляминой и Рожкова	
№ 1		№ 7			
$I$	$d$	$I$	$d$	$I$	$d$
сл.	7,211	сл.	7,172	6	7,21
—	—	"	5,647	2	6,0
о. сл.	4,867	"	4,93	1	4,98
о. с. } шир.	4,553	о. с. } шир.	4,572	3	4,57
сл. } пол.	4,139	сл. } пол.	4,169	5	4,24
				5	3,70
сл., дв.	3,604	сл., дв.	3,604	5	3,59
о. с.	3,362	о. с.	3,352	10	3,34
о. сл.	3,213	о. сл.	3,199	1	3,17
" "	2,825	" "	2,825	1	2,99
с.	2,579	с.	2,573	1	2,82
ср.	2,462	—	—	4	2,55
"	2,339	ср.	2,334	4	2,45
				2	2,40
				2	2,27
о. сл.	1,983	сл.	1,980	5	1,99
ср.	1,818	ср.	1,818	7	1,81
ср. } шир.	1,712	ср. } шир.	1,705	1	1,73
" } пол.	1,644	" } пол.	1,644	1	1,69
сл.	1,542	сл.	1,542	1	1,65
с.	1,491	с.	1,491	1	1,63
ср.	1,375	ср.	1,377	7	1,53
—	—	сл.	1,343	5	1,49
сл.	1,288	"	1,288	3	1,37
"	1,199	о. сл.	1,200		
"	1,182	" "	1,183		

\* Обозначения: сл. — слабая, о. сл. — очень слабая, с. — сильная, о. с. — очень сильная, ср. — средняя, дв. — двойная, шир. пол. — широкая полоса.

## Химический состав городнянских глин (в %)

	№ 1		№ 2		№ 3		№ 4		№ 5	
	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
SiO <sub>2</sub> . . . .	62,22	52,58	58,53	54,79	64,11	51,28	70,24	55,08	74,33	52,90
TiO <sub>2</sub> . . . .	0,76	1,07	0,79	0,53	0,49	0,52	0,73	0,62	0,72	0,83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	20,52	25,17	22,67	24,24	19,72	27,31	16,21	22,53	15,24	28,06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	5,43	6,29	3,58	4,11	5,58	6,85	4,19	7,82	1,39	2,52
FeO . . . . .	0,73	1,00	1,16	1,21	0,78	0,90	0,76	0,95	0,95	0,70
CaO . . . . .	0,79	1,12	0,91	1,55	1,09	1,31	0,69	1,24	0,70	1,48
MgO . . . . .	0,56	0,80	1,24	1,68	0,28	0,41	0,67	1,20	0,44	0,92
MnO . . . . .	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет
R <sub>2</sub> O . . . . .	1,60	1,44	3,85	3,06	0,70	1,10	1,66	1,32	1,07	1,83
SO <sub>3</sub> . . . . .	следы	нет	нет	нет	нет	нет	следы	нет	нет	нет
П. п. п. . . .	7,74	10,49	7,58	8,71	7,33	10,12	5,16	9,39	5,44	10,63
Сумма . . . .	100,35	99,96	100,31	99,88	100,08	99,80	100,31	100,15	100,28	99,87

	№ 6		№ 7		№ 8		№ 9		№ 10	
	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
SiO <sub>2</sub> . . . . .	70,47	50,72	71,75	52,55	71,41	53,78	63,00	53,20	62,44	49,25
TiO <sub>2</sub> . . . . .	0,73	0,71	0,58	0,69	0,72	0,62	0,77	0,47	0,67	0,67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	18,06	31,47	17,95	29,83	16,86	28,63	18,26	23,45	19,03	24,78
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	0,82	1,73	0,84	1,95	1,01	2,96	6,03	8,07	7,05	9,62
FeO . . . . .	0,69	0,71	0,83	0,59	0,82	0,72	0,88	0,94	0,77	1,02
CaO . . . . .	0,49	0,89	0,41	0,96	0,30	0,72	0,76	1,18	0,90	1,20
MgO . . . . .	0,71	1,03	0,67	1,06	1,12	1,38	1,08	1,58	0,86	1,52
MnO . . . . .	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет
R <sub>2</sub> O . . . . .	1,33	1,09	2,01	1,12	2,95	1,11	3,24	2,23	1,56	1,80
SO <sub>3</sub> . . . . .	следы	следы	нет	следы	0,22	следы	нет	следы	нет	нет
П. п. п. . . .	6,62	12,07	5,27	11,49	4,96	10,10	6,19	8,79	6,82	10,06
Сумма . . . .	99,92	100,42	100,31	100,24	100,37	100,02	100,21	99,91	100,10	99,92

\* а — анализ валовой пробы, б — анализ коллоидной фракции (< 0,001 мм). П. п. п. даны в пересчете на абсолютно сухое вещество.

также предполагать, что малоглиноземистая группа образцов (№№ 1, 2, 3, 4, 9 и 10) складывается другими минералами, чем высокоглиноземистая группа (№№ 5, 6, 7 и 8), близкая по составу к часовъяровским глинам, так как кривые нагревания всех образцов характеризуются одинаковым комплексом термических эффектов.

Можно предположить, что в наших глинах фракция меньше 0,001 мм сложена минералом типа монотермита, а железо (Fe<sup>3+</sup>) входит в молекулу минерала, изоморфно замещая алюминий (Al<sup>3+</sup>).

Подсчитанная молекулярная формула образцов в общем виде может быть написана следующим образом:



Возможно образование в глинах изоморфных смесей минералов указанного выше состава, что сказывается на рентгенограммах в некотором изменении межплоскостных расстояний и интенсивностей линий.

Институт геологических наук  
Академии наук БССР

Поступило  
13 III 1951

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Д. С. Белянкин, ДАН, 18, №9 (1938). <sup>2</sup> Лямина и Рожков, Тр. ВИМС, в. 1, 17 (1949). <sup>3</sup> Д. С. Белянкин, Зап. Всеросс. минер. об-ва, в. 1—2 (1942).