

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

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

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 $400-600^{\circ}$, характерном для минералов каолинитовой группы (см. рис. 2).

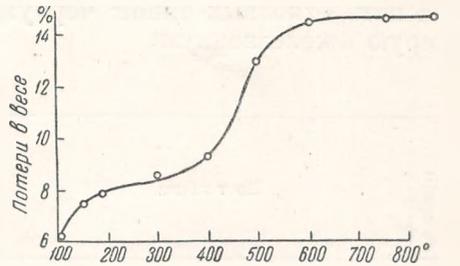


Рис. 2. Кривая обезвоживания. Глина серая ожезненная, фракция $< 0,001$ мм

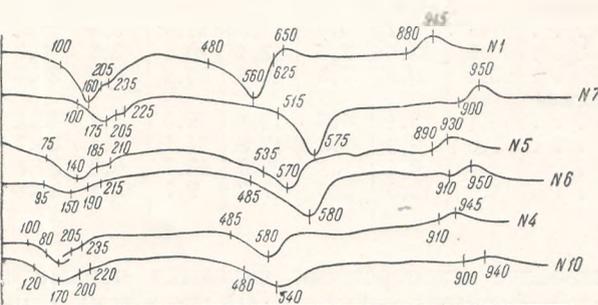


Рис. 3. Кривые нагревания

нугу. 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 монотермита, которые характеризуются двумя эндотермическими эффектами и размытым экзотермическим максимумом, сдвинутым в сторону более низких температур.

Таблица 2*

Межплоскостные расстояния d и интенсивности I дебаеграмм глин

Городнянские глины (фр. < 0,001 м)				Часовъярская глина (фр. 10 м — 500 мц) по данным Ляиной 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	ср., 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
"	2,825	"	2,825	1	2,82
с.	2,579	с.	2,573	4	2,55
ср.	2,462	—	—	4	2,45
"				2	2,40
"	2,339	ср.	2,334	4	2,35
				2	2,27
о. сл.	1,983	сл.	1,980	5	1,99
ср.	1,818	"	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
"		"		1	1,63
с.	1,491	с.	1,491	7	1,53
ср.	1,375	ср.	1,377	5	1,49
—	—	сл.	1,343	3	1,37
сл.	1,288	"	1,288		
"	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.

По данным А. С. Махнача и В. Н. Шарай, исследуемые образцы обладают значительным двупреломлением — от 0,009 до 0,020. Двупреломление такого порядка характеризует монотермит и отличает его от каолиновой группы минералов. Светопреломление (N_g) образцов колеблется в пределах 1,550—1,578. Несколько завышенное по сравнению с монотермитом светопреломление отдельных образцов можно объяснить большим содержанием железа.

Результаты всего проведенного комплекса исследований устанавливают сходство минералогического состава фракции меньше 0,001 мм изучаемых глин с монотермитом. Следует оговорить, что количество железа в исследуемых глинах выше, чем в монотермите (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 монотермитом количество железа входит в глины в виде примесей (например гидроокислов), так как это было бы обнаружено рентгеном. Трудно

Химический состав городнянских глин (в %)

	№ 1		№ 2		№ 3		№ 4		№ 5	
	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
SiO ₂	62,22	52,58	58,53	54,79	64,11	51,28	70,24	55,08	74,33	52,90
TiO ₂	0,76	1,07	0,79	0,53	0,49	0,52	0,73	0,62	0,72	0,83
Al ₂ O ₃	20,52	25,17	22,67	24,24	19,72	27,31	16,21	22,53	15,24	28,06
Fe ₂ O ₃	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 ₂ O	1,60	1,44	3,85	3,06	0,70	1,10	1,66	1,32	1,07	1,83
SO ₃	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

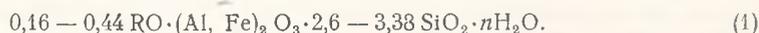
	№ 6		№ 7		№ 8		№ 9		№ 10	
	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
SiO ₂	70,47	50,72	71,75	52,55	71,41	53,78	63,00	53,20	62,44	49,25
TiO ₂	0,73	0,71	0,58	0,69	0,72	0,62	0,77	0,47	0,67	0,67
Al ₂ O ₃	18,06	31,47	17,95	29,83	16,86	28,63	18,26	23,45	19,03	24,78
Fe ₂ O ₃	0,82	1,73	0,84	1,95	1,01	2,96	6,03	8,07	7,05	9,62
FeO	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 ₂ O	1,33	1,09	2,01	1,12	2,95	1,11	3,24	2,23	1,56	1,80
SO ₂	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 (Fe³⁺) входит в молекулу минерала, изоморфно замеща алюминий (Al³⁺).

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

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