

У. УОРРЕЛ

**Глины  
и  
керамическое  
сырье**





# **Clays and Ceramic Raw Materials**

---

**W.E. Worrall**

M. Sc., Ph. D., A. R. I. C.

Senior Lecturer in Ceramics,

University of Leeds, Leeds, Great Britain

Applied science Publishers Ltd. London

**У. Уоррел**

552,5

**Глины  
и керамическое  
сырье**

---

Перевод с английского

П.П. Смолина

Под редакцией

д-ра геол.-мин. наук В.П. Петрова

2621

Издательство «Мир»

Москва 1978



Книга дает полное представление о важнейших физических и химических свойствах керамического сырья различных видов, в первую очередь глин. По объему и характеру изложения материала книга как бы заполняет разрыв между узкоспециальными монографиями и краткими разделами в учебниках, описывающими керамическое сырье. Приведены данные по геологии глин, их классификации, распространению. Значительная часть данных, в частности по ионообменным свойствам глин, их пластичности, поведению при нагревании и т.п., публикуется впервые.

Книга представляет большой интерес для геологов, грунтоведов, керамистов, технологов силикатной промышленности и студентов соответствующих специальностей.

*Редакция литературы по вопросам  
геологических наук*

© Applied science publishers Ltd 1975

© Перевод на русский язык, "Мир", 1978

У  $\frac{20805 - 131}{041 (01) - 78}$  131 ~ 78

## Предисловие редактора перевода

На русском языке несколько лет назад вышла из печати книга Р.Э. Гримма<sup>1</sup> — известного специалиста, много лет изучающего глинистое сырье. Она встретила хороший прием у советского читателя, однако несколько сложна для понимания. Настоящая книга написана очень ясным языком, доступна любому технику, студенту, но вместе с тем будет интересна и специалистам, использующим в своей работе глинистое сырье, и геологам, изучающим глины как полезное ископаемое или как природное тело.

Большим достоинством книги У. Уоррела является исключительно широкий охват проблемы в целом, причем автор ведет свое изложение "с самого начала", т.е. не имея в виду лишь "узкого" специалиста, и поэтому он весьма детально разбирает кристаллическую структуру глинистых минералов, природу химической связи, коллоидные свойства глин, а также поведение глины в смесях с водой в процессе формовки и обжига глиняных изделий.

Для геолога, изучающего неметаллические полезные ископаемые, эта книга необходима, так как здесь, по существу, характеризуются требования потребителей к глине и всем другим видам минеральных полезных ископаемых, используемых в керамическом и огнеупорном производстве, а также в производстве бумаги, резины и ряде других отраслей промышленности.

Единственным "недостатком" книги, с точки зрения советского читателя, является ее специфически "английская" направленность. Автор пользуется исключительно английскими примерами и дает в основном характеристику английских материалов. В частности, специфически английским сырьем является ганистер; к сожалению, в Советском Союзе подобного керамического сырья нет, хотя поиск таких

<sup>1</sup> Гримм Р.Э. Минералогия и практическое использование глин. М., "Мир", 1967.

материалов был бы весьма нужен, и в этом смысле данные Уоррела очень полезны. В Советском Союзе в качестве кварцевых материалов более широко, чем в Англии, используются песок и кварцит. В отличие от Великобритании кирпичные и гончарные глины встречаются у нас не только в отложениях прошлых геологических эпох: главным образом они развиты в самых молодых осадках, связанных с деятельностью ледника, спускавшегося на территорию Европейской части СССР в четвертичный период.

В исследовании минерального состава глин в Советском Союзе, кроме методов, описываемых Уоррелом, весьма популярны еще и методы электронографии, особенно широко применяемые для выявления политипных разновидностей слоистых минералов. При изучении термических особенностей глинистых минералов весьма полезен разработанный венгерскими специалистами дериватограф — прибор, одновременно записывающий прямую и дифференциальную кривые нагревания, а также фиксирующий уменьшение массы при нагревании. Данные дериватограмм позволяют много точнее, чем ранее, рассчитать минеральный состав глин.

В заключение еще раз хочется подчеркнуть, что книга Уоррела будет весьма полезна советским читателям. Простота изложения делает ее широко доступной, а оригинальность и глубокая научность заинтересуют и хорошо знающего предмет специалиста. Не сомневаюсь, что она встретит теплый прием у читателей.

*В. Петров*

## Предисловие автора

Керамические материалы играют важную и непрерывно возрастающую роль во многих отраслях промышленности. И вместе с тем существует очень мало книг, посвященных глинам и керамическому сырью, особенно книг, отвечающих требованиям ученых и инженеров-технологов, желающих быстро познать этот предмет. Настоящая работа и представляет собой попытку перекинуть мост между элементарными вузовскими руководствами и узкоспециальными монографиями и научными статьями.

При создании книги автор использовал обширнейшие литературные материалы, а также личный исследовательский и преподавательский опыт, особенно в области кристаллической структуры и свойств глин. Преследовалась цель дать последовательное и связанное описание глин и другого керамического сырья, не перегружая читателя массой разрозненных данных.

Книга рассчитана на читателя, знакомого с общими курсами химии и физики. Вводные главы, посвященные кристаллической структуре, должны лишь напомнить основные положения, на которых построено изложение остальной части книги. Эти разделы никоим образом не подменяют собой существующие руководства по физике и неорганической химии, которые и приведены в литературных списках в конце каждой главы для желающих глубже изучить вопрос.

В книге в основном использована новая международная система единиц, хотя имеются и некоторые исключения, например в надписях на фигурах, заимствованных из ранее опубликованных статей. Возникло затруднение с характеристикой емкости катионного обмена. До сих пор это свойство обычно выражают в миллиэквивалентах на 100 граммов, что, как правило, весьма удобно. Так как какой-либо другой единицы пока нет, эта характеристика была принята и в настоящей книге.

Автор приносит благодарность за помощь в подготовке книги Британскому обществу керамики, Институту керамики, Британской исследовательской ассоциации керамики, а также коллегам по факультету керамики Лидского университета.

## Глава 1

# Основные сведения о кристаллической структуре

### ВВЕДЕНИЕ. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О КЕРАМИЧЕСКОМ СЫРЬЕ И ЕГО РАЗНОВИДНОСТЯХ

Самое старинное керамическое сырье — это, несомненно, глина. Глина определялась как землистое вещество, образующее в смеси с водой связную клейкую массу, которая во влажном состоянии легко поддается формованию, но, высыхая, она становится твердой и хрупкой, сохраняющей приданную ей форму. При прокаливании до красного каления эта масса еще более твердеет и теряет восприимчивость к воздействию воды. Такой материал как бы предназначается для получения изделий любой формы.

Глина встречается в различных естественных материалах. Ее присутствие легко распознается в клейкой вязкой почве, но иногда она бывает представлена и горной породой, настолько твердой и плотной, что в исходном состоянии она стала непластичной и почти непроницаемой для воды. Соответствующей обработкой, однако, таким породам можно сообщить пластичность. Так же как и в любых породах, в глинах присутствуют различные минералы, но число минералов, обуславливающих глиноподобное состояние, невелико и их легко определить. Остальные следует рассматривать как примеси. В общем собственно глинистые минералы можно подразделить на две главные группы — каолиниты и монтмориллониты. Для промышленности имеет более важное значение первая из этих двух групп.

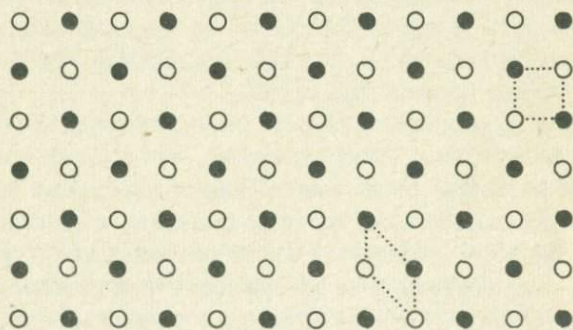
Древнейшие керамические изделия были, вероятно, изготовлены из одной природной глины, однако известно, что добавки к ней других минералов вводились очень давно. В настоящее время главные виды сырья, используемые совместно с глиной в изготовлении фаянса, — это кремнезем и некоторые щелочные минералы, играющие роль флюсов. Эти минералы явно заслуживают нашего внимания. Возрастающие потребности в специальных жаропрочных материалах привели к производству изделий, в состав которых почти или совсем не входит глина. Это глиноземистые, магнезитовые и хромитовые огнеупоры, которые также классифицируют как керамику, поскольку их

обычно формуют во влажном состоянии, а затем обжигают для придания им твердости. Все огнеупоры более или менее изготавливаются непосредственно из сырья, распространение и свойства которого представляет, следовательно, значительный интерес.

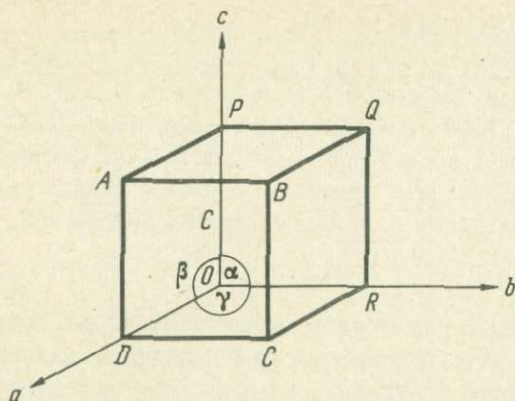
В последние годы многие неорганические неметаллические материалы нашли применение в электротехнической, атомно-энергетической и машиностроительной отраслях промышленности. Их обычно производят в виде порошковатых продуктов, из которых затем в результате теплового воздействия получают консолидированные изделия. Таким образом, и эти материалы можно отнести к числу керамических. Примерами такого сырья могут служить рутил, разновидность двуокиси титана, используемая для получения ферроэлектрических материалов; стеатит, или тальк, идущий на приготовление электроизоляторов; глинозем, окиси циркония, тория и бериллия, применяющиеся для изготовления огнеупоров и электроизоляционных изделий; окись урана как элемент ядерного топлива; различные карбиты и нитриды, из которых получают абразивы, электроизоляторы, нагревательные элементы, а иногда и машиностроительные конструкционные материалы.

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА

В результате развития рентгеновских и других методов исследования относительно недавно выяснилось, что большая часть твердых веществ имеет кристаллическую природу. Исключение составляют стекла и гели. Твердые кристаллы образованы совокупностью атомов, правильно расположенных в пространстве, что получило название *кристаллической решетки*. Каждая такая решетка образована некоторым определенным "узором", который систематически повторяется во всем теле кристалла. На фиг. 1 представлена схема двумерной



Ф и г. 1. Схема простейшей кристаллической решетки.



Ф и г. 2. Кристаллографические оси.

решетки, состоящей лишь из двух видов атомов. Наименьшая группа атомов, из которой можно составить "повторяющийся узор", называется *элементарной ячейкой*. На фиг. 1 выделены две возможные элементарные ячейки. Отсюда следует, что и в любой другой кристаллической решетке можно выделить несколько различных элементарных ячеек. Из них для удобства обычно избирается простейшая. О составных частях кристаллической решетки неправильно говорить как о "молекулах", так как мельчайшая реально существующая частица таких соединений — это элементарная ячейка.

Элементарные ячейки трехмерной решетки (фиг. 2) представляют простые геометрические фигуры, которые характеризуются определенными длинами по трем сторонам ( $a$ ,  $b$  и  $c$ ) и тремя углами между ними  $\alpha = \eta$  и  $\gamma$ ). Можно геометрически показать, что существует четырнадцать возможных типов элементарных ячеек, иногда обозначаемых как пространственные решетки Бравэ. Их можно распределить по семи главным кристаллографическим сингониям (табл. 1). Наиболее

Таблица 1  
Главные типы элементарных ячеек

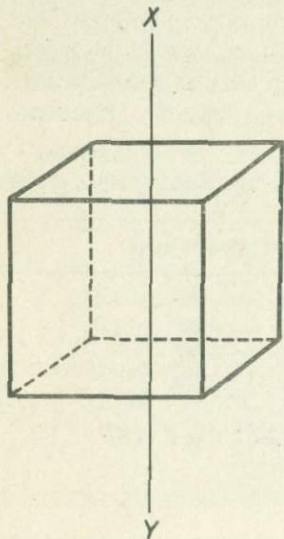
Тип ячейки	Соотношение параметров
Кубическая	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагональная	$a = b; c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ромбическая	$a, b, c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Моноклинная	$a, b, c$ $\beta; \alpha = \gamma = 90^\circ$
Триклинная	$a, b, c$ $\alpha; \beta; \gamma$
Гексагональная	$a = b; c$ $\gamma = 120^\circ; \alpha = \beta = 90^\circ$
Ромбоэдрическая (тригональная)	$a = b = c$ $\alpha; \beta = \gamma$

симметрична кубическая ячейка, у которой  $a = b = c$  и  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , а наименее симметрична триклинная ячейка, у которой все три стороны и три угла между ними неравны. Хотя элементарная ячейка и представляет наипростейшую представительную единицу вещества, кристаллы последнего могут иметь более сложную форму, поскольку их грани могут проходить по любой плоскости атомов, а не обязательно совпадать с гранями элементарной ячейки.

## КРИСТАЛЛЫ

Еще до открытия рентгеновских лучей обширные исследования визуальными методами позволили кристаллографам классифицировать кристаллы в соответствии с их симметрией по семи четким сингониям. Твердое вещество считается симметричным, если его удастся совместить в двух разных положениях. Чаще такое совмещение можно повторить несколько раз, и тогда соответственно симметрия будет выше. Более точный способ определения симметрии — выбор некоторой удобной оси, по которой можно вращать кристалл. При вращении высокосимметричных кристаллов на  $360^\circ$  их облик повторится несколько раз. Представим, что куб, изображенный на фиг. 3, поворачивается по оси  $XU$ . При полном повороте четыре идентичные грани совместятся друг с другом четыре раза; отсюда следует, что линия  $XU$  представляет ось четвертого порядка. Совершенно очевидно, что для куба существуют три такие оси симметрии.

Вращение, однако, лишь одна из нескольких, как их называют, симметрических операций. Другим примером может служить зеркальная плоскость симметрии, подразделяющая кристалл на две половины,



Ф и г. 3. Симметрия кристалла.

## Кристаллографические сингонии и пространственные группы

Сингония	Число пространственных групп
Кубическая	36
Тетрагональная	68
Ромбическая	59
Моноклинная	13
Триклинная	2
Гексагональная	22
Ромбоэдрическая (тригональная)	30

одна из которых представляет зеркальное изображение другой. *Центром симметрии* называется такая точка внутри кристалла, при прохождении через которую любая линия пересекает противоположные грани кристалла на равном от нее расстоянии. Принимая во внимание все элементы симметрии, семь главных кристаллографических сингоний можно более детально подразделить на тридцать два класса, или *точечные группы*, как их еще называют.

Однако всех этих элементов симметрии, основанных на внешней форме кристалла, оказывается недостаточно для того, чтобы определить все кристаллы полностью. Необходимо дополнительно принимать во внимание их *внутреннюю симметрию*. Поскольку кристаллические решетки вообще трехмерны и могут состоять из атомов многих видов, существует, как мы уже отмечали, четырнадцать различных типов их элементарных ячеек. Принимая же во внимание дополнительные элементы симметрии, а также возможность присутствия неодинаковых атомов, общее число симметрических операций, или *пространственных групп*, приходится увеличивать до 230. В табл. 2 приведен перечень семи кристаллографических сингоний с числом соответствующих им пространственных групп.

## КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ОСИ

Различные плоскости в кристалле или элементарной ячейке необходимо соотносить с тремя кристаллографическими осями, обычно обозначаемыми  $a$ ,  $b$  и  $c$ . Во всех случаях, когда это возможно, кристаллографические оси для удобства выбирают так, чтобы они совпадали с ребрами на пересечении граней кристалла или с осями симметрии, а возможно, и с перпендикулярами к ним. Принцип выбора кристаллографических осей можно понять на кубической решетке или кубическом кристалле ABCDOFQR (фиг. 2). Приняв точку  $O$  за

начало трех осей, избираем их ( $Oa$ ,  $Ob$ ,  $Oc$ ) таким образом, чтобы они совпадали с ребрами куба. В данном случае оси располагаются под прямыми углами друг к другу, однако в менее симметричных кристаллах эти соотношения могут не выдерживаться.

Теперь по отношению к трем осям можно определить положение различных плоскостей или граней кристалла. Рассмотрим вначале плоскость PDR, расположенную в кубе диагонально. Эта плоскость отсекает на трех осях соответственно отрезки OD, OR и OP. Реальные величины этих отрезков не имеют значения, важно лишь отношение их друг к другу. Примем теперь длины отрезков OD, OR и OP как соответствующие *осевые единицы*. Тогда отношение отрезков на соответствующих осях будет 1:1:1. Согласно закону рациональных отношений, величины отрезков, отсекаемых на трех осях любой иной кристаллографической плоскостью, должны находиться в простых кратных отношениях соответственно к OD, OR и OP.

Обратные величины трех отрезков, отсеченных некоторой кристаллографической плоскостью на осях, по отношению к осевым единицам OD, OR и OP называются *индексами Миллера*. Так, индексы Миллера плоскости PDR будут 1/1, 1/1, 1/1, и соответственно ее определяют как плоскость 1:1:1. Причины использования обратных величин становятся ясными при рассмотрении кристаллографической плоскости ABCD. Эта плоскость отсекает по оси  $a$  отрезок OD, т.е. ровно единицу, но поскольку она параллельна осям  $b$  и  $c$ , величина отрезков, отсекаемых ею на этих осях, бесконечна. Следовательно, прямое отношение отрезков будет  $1 : \infty : \infty$ , тогда как соответственно обратные индексы Миллера дадут отношение 1:0:0 и ABCD определяют как плоскость 1:0:0. Аналогично APQV определяют как плоскость 0:0:1. В более сложных ячейках устанавливают и плоскости с более высокими индексами.

## ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ В КРИСТАЛЛАХ

### ЭЛЕКТРОВАЛЕНТНАЯ (ИОННАЯ) СВЯЗЬ

Атомы с заполненными электронными оболочками, например инертные газы, такие, как гелий, неон и аргон, очень устойчивы и не вступают в реакцию с другими элементами в сколько-нибудь заметной мере. Наоборот, атомы с незаполненными электронными оболочками проявляют тенденцию к приобретению или отдаче электронов для достижения более устойчивой конфигурации, которая и возникает или вследствие захвата электронов из других атомов, или в результате их передачи другим атомам.

Рассмотрим, например, электронную структуру атома фтора. Первая оболочка ( $n = 1$ ) у него целиком заполнена, но вторая и особенно

ее подгруппа  $2p$  — нет, поскольку квантовая теория допускает существование шести  $2p$ -электронов, тогда как у фтора их имеется только пять. Следовательно, у атома фтора должна проявляться сильная тенденция к приобретению дополнительного электрона, который заполнил бы эту оболочку. Больше одного избыточного электрона атом фтора не может легко захватывать, так как следующие электроны должны были бы разместиться на более внешней ( $n = 3$ ) оболочке, расположенной настолько далеко от ядра, что в данном случае образование устойчивой конфигурации исключается. После приобретения своего дополнительного электрона атом фтора получает избыточный отрицательный заряд и, следовательно, становится отрицательным ионом (анионом)  $F^-$ . Избыточные электроны, очевидно, должны переходить из других атомов, которые легко с ними расстаются. К числу таких атомов относится, например, литий, у которого присутствует лишь один электрон на второй ( $n = 2$ ) оболочке. Он легко отдает этот нечетный электрон атому фтора, в связи с чем остается с заполненной первой оболочкой ( $n = 1$ ), тогда как на более внешних оболочках электронов вообще нет. Следовательно, возникает значительно более устойчивая конфигурация. В таком случае утрата одного электрона означает, что атом лития приобретает положительный заряд и становится положительным ионом (катионом)  $Li^+$ . Наиболее важный результат этого обмена заключается в том, что два иона  $Li^+$  и  $F^-$  сильно связываются друг с другом электрическим притяжением и образуется соединение — фторид лития  $LiF$ . Такая связь, при которой удерживаются два иона, называется *электровалентной связью*. Ионы, объединенные друг с другом в результате такой связи, легко образуют кристаллические решетки. В этом случае обособленные молекулы возникают лишь изредка, что характерно только для газообразного состояния.

В общем все щелочные металлы ( $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $Rb$ ,  $Cs$ ) вступают в электровалентные соединения, подобные  $LiF$ , с каким-либо одним из галогенов ( $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ). Все такие соединения представляют типичные *соли* и относятся к числу *электролитов*, поскольку при растворении в воде они расщепляются на соответствующие ионы, которые способны мигрировать при наличии в этом растворе разности потенциалов.

## ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ

Атомы, легко отдающие электроны, называют *электроположительными*, а легко присоединяющие их — *электроотрицательными*. Самый электроотрицательный элемент — фтор, а цезий — наиболее электроположительный. Между этими двумя крайними членами существуют

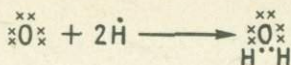
промежуточные элементы различной степени электроположительной и электроотрицательной природы, определяющейся относительной стабильностью незаполненных электронных оболочек. Предположена общая шкала электроотрицательности, включающая все элементы. Галогены в ней имеют высокие величины, а щелочные металлы — самые низкие. Промежуточными значениями электроотрицательности обладают бор, углерод и азот. Поскольку образование электровалентной связи заключается в передаче электрона из одного атома в другой, постольку такие связи легче всего возникают между элементами с резко различными величинами электроотрицательности. У элементов с близкими величинами электроотрицательности возникает совершенно иная связь, рассматриваемая ниже.

### КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

Хорошо известно, что связи могут возникать и у атомов одного элемента, как это, например, происходит в молекуле водорода  $H_2$  и других газов. В этом случае, несомненно, не может идти речь о прямом переносе в молекуле электрона из одного атома в другой; таким образом, и связь не может быть электровалентной. Такая связь одинаковых атомов называется *ковалентной*. Она образуется в результате объединения электронов двух или большего числа атомов. Например, атом водорода может удерживать на первой оболочке одним электроном больше, поскольку для него допустимы два электрона  $1s$ . Эта ситуация может осуществиться при объединении одного электрона с другим с этой оболочки у двух атомов водорода. Основываясь на волномеханической теории, можно показать, что сильная связь между двумя атомами возникает, если, во-первых, у обоих атомов будут объединены два электрона и, во-вторых, спины этих электронов будут разного знака. Если в массе газообразного водорода для данного атома существуют равные возможности обладать положительным или отрицательным спином, должны возникать и равные количества атомов обоих видов, а следовательно, и молекулы  $H_2$ . Эти молекулы и могут служить примером *ковалентной связи*.

И между атомами различных элементов ковалентная связь также образуется путем обобществления пар электронов со спинами разного знака. Примером такой связи служит  $H_2O$ . По результатам наблюдений атомного спектра известно, что у атома кислорода имеются лишь *четыре* электрона оболочки  $2p$ . Поскольку максимально допустимое число электронов на этой оболочке — шесть, для наиболее устойчивого состояния атома кислорода требуется обобществление пары электронов от двух атомов водорода (фиг. 4). В результате такого обобществления атомы как кислорода, так и водорода становятся бо-

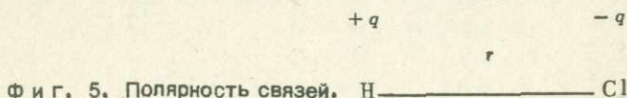
Ф и г. 4. Ковалентная связь.



лее стабильными, так как обобществленные пары электронов имеют противоположные спины. Валентность кислорода не может быть больше двух, когда вторая оболочка ( $n = 2$ ) теперь заполнена. Вместе с тем валентность не может быть и меньше двух, ибо всегда бывает два электрона  $2p$  с "непарными спинами". Так же возникают ковалентные связи и у многих других соединений, например  $\text{LiH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$  и  $\text{HF}$ .

### СВЯЗИ ПОЛЯРНОСТИ

При соединении атомов одного элемента в молекулу, например  $\text{H}_2$ , обобществленные электроны распределяются равномерно или симметрично, так что ни один из атомов не несет заряда. Однако в том случае, когда комбинируются два атома с различной величиной электроотрицательности, электроны не полностью обобществляются, потому что они стремятся к более тесной связи с одним из атомов. Так, в молекуле  $\text{HCl}$  атом водорода более электроположителен, чем хлор, он отталкивает обобществленный электрон и приобретает в связи с этим небольшой положительный заряд. Аналогично и атом хлора получает небольшой отрицательный заряд (фиг. 5). Если мы обозначим эти фракционные заряды атомов соответственно через  $+q$  и  $-q$ , а расстояние между атомами в молекуле  $\text{HCl}$  через  $r$ , то в последней можно будет констатировать наличие электрического момента  $q \times r$ , названного *дипольным моментом*. Молекулы такого типа называются *диполями*, или *полярными молекулами*. Дипольный момент молекулы преимущественно зависит от величины  $q$ , которая в свою очередь определяется разностью электроотрицательности атомов. По мере увеличения последней величина  $q$  также возрастает, и в предельном случае связь между атомами уже нельзя рассматривать как ковалентную, она становится полностью электровалентной с величиной  $q$ , равной величине заряда участвующих в связи ионов. Таким образом, между ковалентной и электровалентной связями нет резких различий и возможны все промежуточные их типы. В зависимости от разности электроотрицательности связи между двумя атомами разных элементов можно рассматривать как имеющие одновременно ионный и ковалентный характер в той или иной пропорции, как показано в табл. 3.



Ф и г. 5. Полярность связей.

Соотношения ионности и ковалентности в связях различных элементов, %

Связь	Ионность	Ковалентность
Na—F	90	10
Al—O	63	37
Si—O	50	50
Si—F	70	30
Si—Cl	30	70
Mg—O	73	27
B—O	44	56

На основании сказанного очевидно, что связь кремний — кислород, имеющая важное значение с керамической точки зрения, в значительной мере ионная, хотя ее часто определяют как ковалентную. Ее ионный характер играет важную роль в современном представлении о структурах силикатов, как это будет показано ниже.

#### ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Обычно водород рассматривается как одновалентный элемент. Однако он может действовать как "мостиковый атом" между некоторыми другими, особенно кислородом и фтором (фиг. 6). Наиболее важна водородная связь в гидроксильных жидкостях, подобных воде, поскольку в этих случаях она обуславливает их ассоциацию с образованием сложных молекул типа  $(H_2O)_3$ . Представить водородную связь наиболее наглядно можно, предположив, что связующий электрон водорода быстро перескакивает от одного атома кислорода к другому, соединяя вместе с тем с ними и атом водорода. Эти соотношения можно описывать как существование двух форм, быстро переходящих друг в друга. Волновая механическая теория допускает одновременное проявление двух или более типов колебания электрона. Такие два типа колебания могут быть, в частности, связаны с двумя формами группировок O—H—O и F—H—F, показанных на фиг. 6. Результирующее энергетическое состояние будет ниже, чем при одном типе колебания. Такое явление называется *резонансом*.



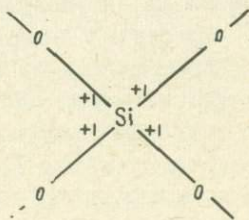
Ф и г. 6. Водородная связь.

В отличие от только что рассмотренных химических связей атомов у молекул проявляются некоторые силы взаимного притяжения, очень быстро уменьшающиеся по мере увеличения расстояния между ними. Такие силы обусловлены зарядами, индуцированными полярными молекулами, или диполями. Несмотря на то что эти силы значительно слабее химических связей, тем не менее они достаточно велики для того, чтобы обусловить связность жидкостей, и, как полагают, они должны играть некоторую роль в связях ряда минералов.

КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО

Рассмотрев различные типы связей в твердом веществе, мы можем теперь перейти к вопросу, каким образом построены кристаллические решетки. Хотя связи в неорганических кристаллах не полностью ионные, можно все-таки рассматривать атомы, входящие в решетки, как ионы, отображая эти ионы в виде заряженных сфер определенного радиуса, названного *ионным радиусом*. В окислах и силикатах наиболее электроотрицательный элемент — кислород присутствует в виде иона  $O^{2-}$ , тогда как более электроположительные элементы — кремний, алюминий и т.д. входят в кристаллические решетки как ионы  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ .

Как уже отмечалось, кристаллическая решетка представляет собой непрерывную трехмерную структуру, в которой силы валентности, или "электронные облака", каждого из ионов "раздаются" всем прилегающим соседям. Таким образом, неправильно было бы выделить какую-либо "молекулу" в кристалле, например хлорида натрия, поскольку каждый ион  $Na^+$  эффективно связан с окружающими его шестью ионами  $Cl^-$  и наоборот. В соответствии с правилами Паулинга, валентные связи каждого иона разделяются между окружающими его ионами. Так, если ион  $Si^{4+}$  окружен четырьмя ионами кислорода, как это чаще всего бывает, каждый ион кислорода получает одну положительную единицу валентности от иона кремния (фиг. 7). И обратно — каждая положительная единица валентности кремния компенсируется одной отрицательной единицей валентности кислорода, так что у каждого иона кислорода остается свободной по одной единице валентности,



Ф и г. 7. Группа  $SiO_4$ .

## Ионные радиусы и координационные числа

Ион	Радиус, А	Отношение ионных радиусов катион/кислород	Координационное число	
			вычисленное	наблюдаемое
$B^{3+}$	0,22	0,16	3, (4)*	3, (4)
$Be^{2+}$	0,34	0,24	4	4
$Si^{4+}$	0,39	0,28	4	4
$Al^{3+}$	0,57	0,41	4,6	4, (5), 6
$Mg^{2+}$	0,78	0,56	6	4,6
$Na^{+}$	0,98	0,70	6	6, (8)
$Ti^{4+}$	0,69	0,49	6	6
$Zn^{4+}$	0,87	0,62	6, (8)	6, (8)
$Ca^{2+}$	1,06	0,76	8, (6)	7, 8, 9
$K^{+}$	1,33	0,95	8, (9)	6, 7, 8, 9, 10, 12
$Fe^{3+}$	0,67	0,48	(4), 6	4, 6
$Fe^{2+}$	0,83	0,59	6	6

\* Цифра в скобках — менее вероятное вычисленное и реже встречающееся наблюдаемое координационное число. — Прим. ред.

которые могут участвовать в связях с другими положительными ионами. Так как кристалл в целом должен быть электрически нейтральным, числа положительных и отрицательных зарядов должны быть равными, т.е. количество положительных валентных связей каждого иона должно быть равно количеству отрицательных валентностей.

Количество иных ионов, окружающих данный ион, названо его *координационным числом*. Последнее определяется относительными размерами различных ионов при допущении, что они располагаются в пространстве по принципу плотнейшей упаковки. Так, при координационном числе  $n$  данного иона принимается, что  $n$  окружающих его ионов, соприкасающихся с ним и друг с другом, обеспечивают максимальную стабильность группировки. Например, в соединении  $SiO_2$  каждый ион  $Si^{4+}$  с радиусом около 0,39 А окружается четырьмя ионами  $O^{2-}$  с радиусом каждый 1,40 А. Можно геометрически показать, что в данном случае это максимально возможное число окружающих ионов при условии их контакта друг с другом. Такое максимальное число, т.е. координационное число, определяется отношением радиус катиона/радиус аниона. Так, по мере увеличения радиуса центрального катиона возрастает и его координационное число, как это показано в табл. 4. Конечно, можно было бы окружить ион кислорода

## Зависимость координационного числа от величины отношения радиусов ионов

Координационное число	Тип координации	Отношение ионных радиусов, $A$
8	Углы куба	0,732 – 1,00
6	Углы октаэдра	0,414 – 0,732
4	Углы тетраэдра	0,225 – 0,414
3	Углы треугольника	0,155 – 0,225
2	Линейный	0 – 0,155

значительно большим числом ионов кремния, но при таком соотношении невозможно удовлетворить требованиям взаимной компенсации валентностей. В табл. 4 и 5 приведены ионные радиусы ряда обычных катионов, отношения их величин к ионному радиусу кислорода, а также вычисленные и наблюдающиеся координационные числа. Как можно видеть, наблюдающиеся и вычисленные величины находятся в близком соответствии друг с другом, хотя и следует ожидать расхождений, поскольку представлена очень упрощенная картина, так как в действительности ионы – это не жесткие сферы постоянного радиуса и связи их не полностью ионные.

## Список литературы

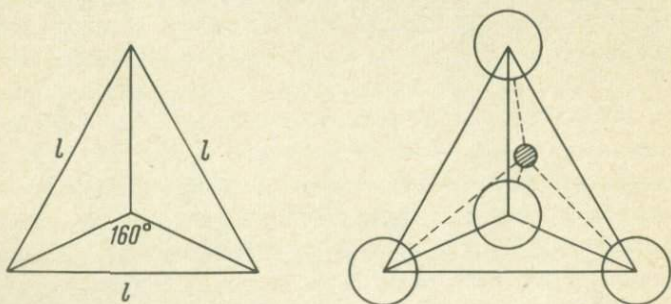
1. *Evans R.C.*, An Introduction to Crystal Chemistry, Cambridge University Press, 1966.
2. *Bunn C.W.*, Chemical Crystallography, Oxford University Press, 1961.
3. *Glasstone S.*, Textbook of Physical Chemistry, Macmillan, 1956.
4. *Wells A.F.*, Structural Inorganic Chemistry, Oxford University Press, 1962.

## Глава 2

# Кремнезем

Кремний — один из наиболее распространенных элементов земной коры, но встречается он главным образом в комбинации с кислородом в виде кремнезема или с кислородом и другими элементами в виде силикатов. Кремнезем — *полиморфное* вещество, способное существовать в нескольких формах, имеющих одинаковую эмпирическую химическую формулу, но отличающихся друг от друга взаимным расположением структурных единиц.

Связь Si—O имеет в достаточной мере ионный характер, что позволяет нам использовать основную концепцию кристаллических решеток; поэтому мы можем рассматривать все формы  $\text{SiO}_2$  как сложенные ионами  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{O}^{2-}$ , образующими плотноупакованные структуры из сфер фиксированных радиусов. Отношение радиусов кремния к кислороду составляет 0,28 (табл. 4), и этой величине соответствует вычисленное координационное число 4, что согласуется с наблюдающимся значением параметра в большей части всех кристаллических и аморфных модификаций кремнезема. В общем, следовательно, каждый ион  $\text{Si}^{4+}$  в кремнеземе окружен четырьмя ионами кислорода. Если мысленно соединить четыре иона кислорода прямыми линиями, как это сделано на фиг. 8, образуется геометрическая фигура, известная



Ф и г. 8. Кремнекислородный тетраэдр.

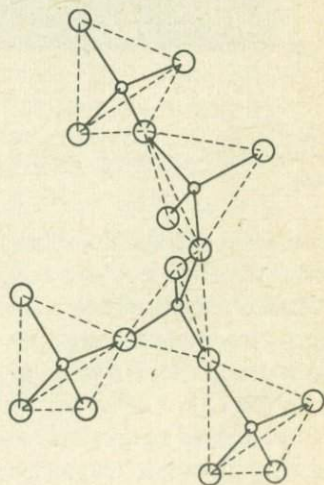
под названием *тетраэдра*, с треугольным основанием и тремя треугольными сторонами, встречающимися в некоторой вершине, а ион  $\text{Si}^{4+}$  находится в геометрическом центре тетраэдра. В кремнеземе все тетраэдры соединены вершинами. При этом отдельные модификации отличаются одна от другой лишь расположением тетраэдров.

## КВАРЦ

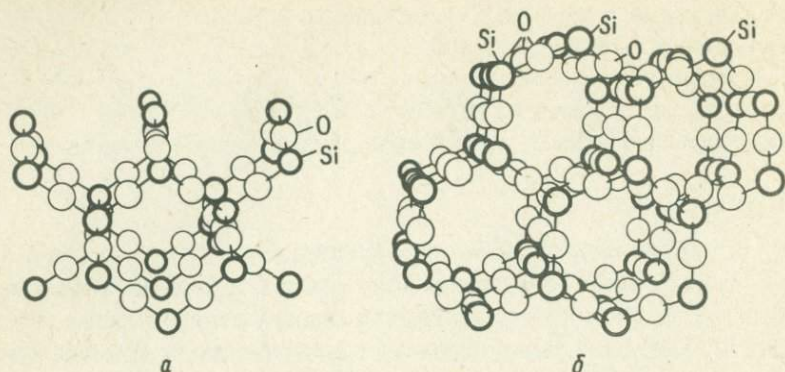
В кварце, хорошо известной кристаллической форме кремнезема, связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  соединяющихся смежных тетраэдров непрямолинейно закругленно изогнуты так, что образуются спиральные цепи (фиг. 9). Если мы станем переходить попеременно от кремния к кислороду, то, начиная с любого иона  $\text{Si}^{4+}$ , сможем проследить спиральные цепочки  $\text{Si}_3\text{O}_3$ , следующие в одном и том же направлении сквозь всю структуру; при этом двигаться придется против часовой стрелки (фиг. 9). Каждый четвертый ион кремния в спирали повторяет первый. В целом структура образована посредством связывания многих таких спиральных цепочек общими ионами кремния. Заметим, что на фиг. 9 (и некоторых следующих) ионы изображены для наглядности в искаженных размерах. Конечно, можно изготовить и модели форм кремнезема строго в масштабе, и читателю рекомендуем познакомиться с такими учебными моделями.

## СТРУКТУРЫ КРИСТОБАЛИТА И ТРИДИМИТА

В обеих этих структурах кремнекислородные тетраэдры связаны в кольца, каждое из которых состоит из шести ионов кислорода и шести ионов кремния (фиг. 10). Такие кольца  $\text{Si}_6\text{O}_6$  соединены друг с

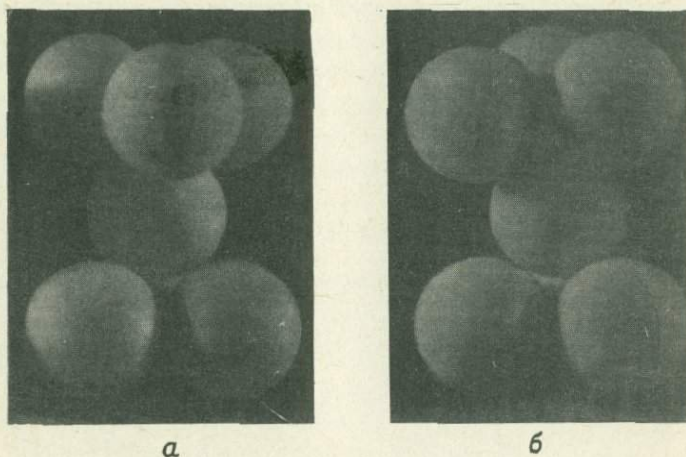


Ф и г. 9. Взаимное расположение кремнекислородных тетраэдров в кристаллической структуре кварца.



Ф и г. 10.

*а — кристаллические структуры тридимита; б — то же кристобалита.*



Ф и г. 11.

*а — плотнейшая упаковка атомов кислорода в тридимите; б — то же в кристобалите.*

другом в плоскости, проходящие сквозь всю структуру. При этом плоскости в свою очередь связываются мостиковыми ионами кислорода. Однако в кристобалите шестичленные кольца гораздо сильнее искажены, чем в тридимите. Эти различия обусловлены разным расположением ионов кислорода в двух структурах, что наглядно можно видеть на фиг. 11, где показаны фрагменты масштабных моделей структур с участием только ионов кислорода. На фиг. 11, *а* показаны два кремнекислородных тетраэдра, связанных между собой как и в структуре тридимита. Нижние три иона кислорода образуют треугольное

основание нижнего тетраэдра. Второй тетраэдр перевернут, и его основание расположено вверх. Верхний и нижний тетраэдры соединены общим ионом кислорода, представляющим вершину каждого из тетраэдров. Таким образом, три базальных иона кислорода верхнего тетраэдра проецируются непосредственно на ионы кислорода основания нижнего тетраэдра. Подобное взаимное расположение ионов кислорода повторяется по всей структуре и соответствует *гексагональной плотнейшей упаковке*, характерной для тридимита.

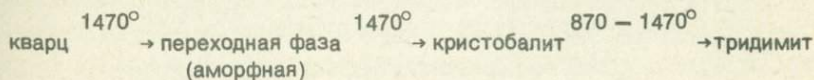
Если теперь мы сравним фиг. 11, а с фиг. 11, б, на которой показано расположение ионов кислорода в кристобалите, то увидим, что базальные ионы кислорода верхнего и нижнего тетраэдров уже не находятся друг под другом. Воображаемые перпендикуляры, опущенные из центров каждого из базальных ионов кислорода верхнего тетраэдра, пройдут посередине расстояния между ионами кислорода нижнего тетраэдра, который, таким образом, по сравнению с фиг. 11, а повернут по отношению к верхнему тетраэдру приблизительно на  $60^\circ$ . Такое взаимное расположение ионов кислорода соответствует *кубической простейшей упаковке*, характерной для кристобалита.

В отличие от кварца у симметричных форм (высокотемпературных) тридимита и кристобалита связь Si—O—Si имеет угол, очень близкий к  $180^\circ$ .

## ПРЕВРАЩЕНИЯ

Три главные кристаллические модификации кремнезема, охарактеризованные выше, радикально отличаются друг от друга структурно, и хотя вполне возможно получить кристобалит и (непрямым способом) тридимит за счет кварца, эти превращения осуществляются замедленно и сопровождаются разрывом связей кремний — кислород.

В результате нагревания кварца при температуре<sup>1</sup> выше  $1470^\circ$  в течение значительного времени он превращается в кристобалит, вероятно, с образованием промежуточной аморфной фазы. В свою очередь кристобалит при выдержке в интервале температур  $870 - 1470^\circ$  постепенно превращается в тридимит. Обе высокотемпературные формы относительно устойчивы при быстром охлаждении до комнатной температуры и относительно легко превращаются в кварц лишь в гидротермальной обстановке. Эти превращения можно отразить следующей схемой:

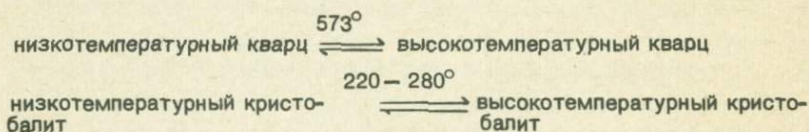


<sup>1</sup>Здесь и далее температура дана в градусах Цельсия. — Прим. ред.

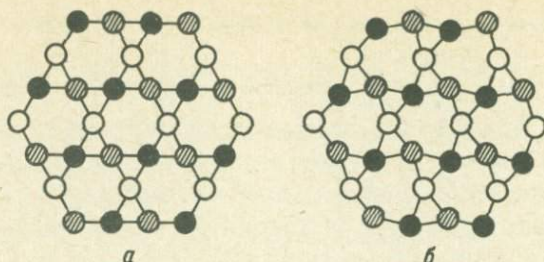
Но может ли кварц непосредственно превращаться в тридимит при нагревании — остается неясным. В тех случаях, когда исследователи утверждали, что добились такого превращения, обычно присутствовали некоторые примеси (часто называемые минерализаторами), которые, возможно, стабилизировали тридимитовую структуру. В частности, образованию тридимита обычно способствуют натрий и калий. В этой связи интересно отметить, что в фаянсовых керамических массах, обжигаемых при температуре около  $1200^{\circ}$ , т.е. в интервале стабильности тридимита, часто образуется кристобалит, образующийся за счет кварца, присутствующего в сырье. Очевидно, это означает, что кристобалит представляет собой промежуточную фазу в процессе превращения кварца в тридимит, причем на этой стадии обжига реакция была неполной. Некоторые ионы, особенно кальций, барий и магний, ускоряют образование кристобалита, хотя для осуществления этого превращения они и не обязательны. Поэтому в кремнеземистые кирпичи и вводится известь, чтобы она способствовала превращению исходного кварца в кристобалит.

## ОБРАТИМЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МОДИФИКАЦИЙ КРЕМНЕЗЕМА

Три главные формы кремнезема относительно стабильны в указанных выше пределах температур. Однако у них проявляются некоторые незначительные структурные изменения. Как кварц, так и кристобалит при комнатной температуре существуют в так называемой низкотемпературной форме, которая представляет собой несколько искаженные структуры, соответственно изображенные на фиг. 9 и 10, б. При нагревании до  $573^{\circ}$  или выше кварц превращается в высокотемпературную форму с "идеальной" структурой, показанной на фиг. 9. Аналогично и кристобалит, прогретый до  $220 - 280^{\circ}$ , также переходит в высокотемпературную форму:



Как показано на приведенной схеме, эти реакции полностью обратимы и высокотемпературная форма вновь превращается в низкотемпературную тотчас при охлаждении ниже температуры инверсии. Эти превращения заключаются лишь в слабом изменении угла связи Si—O—Si, и поэтому они происходят чрезвычайно быстро. На фиг. 12 схематично показано превращение низкотемпературного кварца в вы-

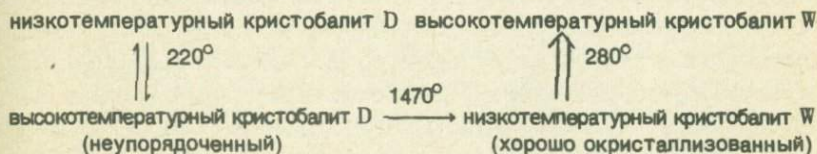


Ф и г. 12.

а — взаимное расположение атомов кремния в высокотемпературном кварце;  
б — то же в низкотемпературном кварце. (A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*.)

сокотемпературный, которое сопровождается увеличением угла связи Si—O—Si.

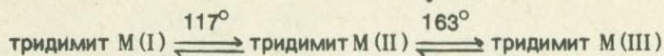
Температура инверсии кварца весьма постоянна, но у кристобалита она может меняться в зависимости от предыдущей истории его образования от  $220$  до  $280^\circ$ . В общем продолжительное нагревание кристобалита обуславливает повышение температуры инверсии до максимума примерно около  $280^\circ$ , что сопровождается увеличением регулярности в последовательности наложения слоев в его структуре друг на друга. Следовательно, кристобалиты с меньшими температурами инверсии нужно рассматривать как структурно неупорядоченные и приобретающие более совершенную структуру при продолжительном нагревании:



Предполагают также, что отмеченная выше переходная фаза в превращении кварц — кристобалит, возможно, идентична кристобалиту D. Использование индексов D и W не означает, конечно, что существуют лишь две четко разграниченные разновидности. Эти индексы относятся лишь к крайним состояниям, между которыми существует непрерывный ряд кристобалитов различной степени упорядочения.

Подобно кристобалиту, претерпевает серию обратимых превращений и тридимит. Правда, тридимит не всегда рассматривается как чисто кремнеземистая фаза. Некоторые исследователи различают две самостоятельные разновидности тридимита под индексами S и M.

У последнего обнаружены два обратимых превращения<sup>1</sup>:



Тридимит S имеет пять температурных инверсий при 64°, 117, 163, 210 и 475°. Тридимит M — менее стабильная фаза, и, как полагают, он должен превращаться в тридимит S при продолжительном нагревании в интервале температур от 870 до 1470°. Отмеченные некоторыми авторами изменения температур переходов в широких пределах позволяют предполагать существование многочисленных разновидностей тридимита, отличающихся структурными деталями.

В литературе появляется все больше данных, свидетельствующих о наличии различных изменений в наложении слоев в структуре тридимита, проявляющихся с правильной периодичностью. Так, символом 10Н обозначают разновидность, в которой "повторяющаяся единица" состоит из 10 слоев, соответственно 20Н — из 20 слоев. Возможно, типы 10Н и 20Н соответствуют модификациям M и S, но ввиду большого разнообразия температур переходов следует предполагать, что существуют и тридимиты с иными величинами "повторяющихся единиц".

## ДРУГИЕ ФОРМЫ КРЕМНЕЗЕМА

### СЕЛИКАГЕЛЬ

В результате подкисления раствора силиката натрия из него осаждается кремнезем в виде желеобразной массы, которую затем можно экстрагировать и высушить. Этот так называемый силикагель состоит из кремнекислородных тетраэдров, беспорядочно связанных друг с другом, т.е. он представляет собой *аморфное* вещество. Его структура отличается наличием многочисленных пор, в которых может быть вода и другие жидкости. Вследствие этого гель кремнезема обладает большой внутренней поверхностью, что позволяет широко его использовать. Так, в связи с большой емкостью водной адсорбции силикагель применяется в качестве осушителя.

При нагревании силикагель непрерывно выделяет воду в большом температурном интервале. Это свидетельствует, что вода в нем присутствует не только в молекулярной форме, но и в виде групп OH. В растворе может возникать неустойчивая гипотетическая "кремневая кислота"  $\text{Si(OH)}_4$ , однако выделить ее не удастся.

<sup>1</sup> При характеристике различных инверсионных форм тридимита номенклатура с символами низко- и высокотемпературных форм с недавних пор уже не используется.

## ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТЫЕ СТЕКЛА

После нагревания кварца, кристобалита и тридимита до температуры выше  $1710^{\circ}$  (точка плавления) и последующего быстрого их охлаждения кремнекислородные тетраэдры не успевают взаимно расположиться в правильную структуру и тогда образуется стекло, аморфное подобно силикагелю. В английской литературе эта форма кремнезема прежде называлась *silica glass*, но в настоящее время предпочтительнее название *vitreous glass*.

Если высококремнеземистое стекло длительно выдержать при температуре выше  $870^{\circ}$ , оно раскристаллизуется в кристобалит (и в конечном счете при подходящих условиях — в тридимит). Этот процесс называют *девитрификацией*.

### ФОРМЫ КРЕМНЕЗЕМА, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

*Коусит* образуется при нагревании кремнекислоты, кремния или кварца в температурном интервале  $500 - 800^{\circ}$  под давлением  $1,5 \times 10^9 - 3,5 \times 10^9$  Па. После охлаждения эта модификация при обычных температурах становится относительно стабильной. Структура коусита образована кремнекислородными тетраэдрами, связанными в кольца  $Si_4O_4$ .

*Китит* возникает при нагревании чистого микроаморфного кремнезема (кремневой кислоты) в присутствии воды в интервале  $400 - 500^{\circ}$  и под давлением  $0,08 \times 10^9 - 0,13 \times 10^9$  Па. Эта форма кремнезема, как полагают, обладает винтовой структурой, состоящей из колец  $Si_4O_4$ .

*Стишовит* образуется при нагревании кремнезема в интервале  $1200 - 1400^{\circ}$  под давлением  $16 \times 10^9$  Па. В отличие от других полиморфных модификаций кремнезема структура стишовита похожа на рутиловую ( $TiO_2$ ). Кремний в ней находится в шестерной координации с кислородом. Это единственно известное соединение кремния с такой координацией.

*Кремнезем W* можно получить путем охлаждения газообразной монооксида кремния  $SiO$  при строго контролируемых условиях. Моноокись разлагается с образованием кремния и кремнезема  $W$ :  $2SiO \rightarrow Si + SiO_2$ .

Эта форма примечательна тем, что кремнекислородные тетраэдры в ней связаны по ребрам (а не вершинами) с образованием волокнистой цепочечной структуры. Во влажной атмосфере кремнезем *W* быстро гидратируется с образованием силикагеля.

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ КРЕМНЕЗЕМА

Чистый кварц встречается в виде прозрачных гексагональных кристаллов. При  $20^{\circ}$  он имеет плотность, равную  $2,65 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$ . Примечательны его относительно крупные, диаметром часто до нескольких дюймов, совершенной формы кристаллы. Кварц оптически активен и вращает плоскость поляризации света вправо или влево в зависимости от направления спиральных цепочек в его кристаллической структуре.

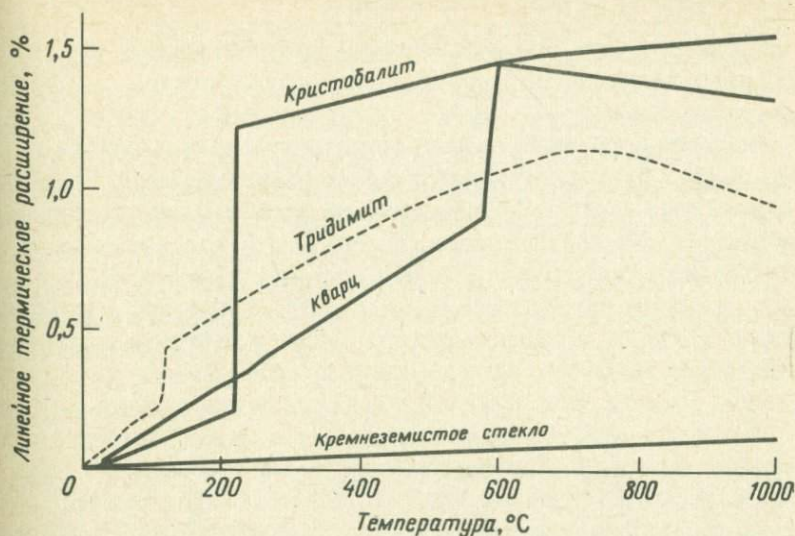
Тридимит встречается в природе довольно редко, но обычен в искусственных обожженных кремнеземистых продуктах. Иногда его находят в лавах вулканов. Под микроскопом в петрографических шлифах обнаруживаются характерные клиновидные кристаллы. Поскольку атомы в его кристаллической структуре упакованы менее плотно, чем у кварца, плотность тридимита ниже: при  $20^{\circ}$  она равна  $2,26 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$ .

Кристобалит, подобно тридимиту, редок в природе, но он почти неизменно присутствует в обожженных кремнеземистых материалах в виде микроскопических агрегатов мелких кристаллов. И опять-таки вследствие менее плотной упаковки кристаллической структуры по сравнению с кварцем плотность у кристобалита меньше:  $2,33 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$ .

У всех трех главных форм кремнезема при температуре инверсии обнаруживается заметное изменение коэффициента термического расширения, как это можно видеть на фиг. 13. Особенно велико такое изменение у кварца и кристобалита, что часто обуславливает растрескивание кремнеземистых огнеупоров. Кривую изменений коэффициента термического расширения тридимита, приведенную на фиг. 13, следует рассматривать лишь как частный случай для конкретного образца, поскольку существует много разновидностей этой формы кремнезема, у которых соответственно должны быть и специфические кривые такого рода.

Так как линейное расширение кремнезема вдвое больше, чем у глины, то часто специально добиваются увеличения термического расширения фаянсовых керамических масс путем введения добавок кремния, который при обжиге превращается в кристобалит. Как можно видеть на фиг. 13, из всех рассмотренных выше форм кремнезема наименьшим коэффициентом термического расширения (около  $0,05\%$  линейного расширения в интервале от  $20$  до  $1000^{\circ}$ ) обладает кварцевое стекло, в связи с чем этот материал выдерживает без растрескивания быстрые изменения температуры. На этом основано использование кварцевого стекла для изготовления лабораторной посуды, тиглей и колб.

Модификации кремнезема, кристаллизующиеся при высоких давлениях, вследствие более плотной упаковки атомов кислорода в струк-



Ф и г. 13. Термическое расширение главных форм кремнезема.

туре имеют большие плотности, чем кристобалит или тридимит. Плотность китита, например, составляет  $2,50 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$ , коусита —  $3,01 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$ , а стишовита, плотнейшей известной формы кремнезема, —  $4,35 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$ .

## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

За исключением чрезвычайно устойчивого коусита (и стишовита. — Прим. ред.), остальные кристаллические и аморфные модификации кремнезема разлагаются фтороводородной кислотой с образованием летучего четырехфтористого кремния:  $4\text{HF} + \text{SiO}_2 = \uparrow\text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Эта реакция используется при гравиметрическом определении кремнезема. Большая часть других водных кислот на кремнезем не действует.

Свежеосажденный кремнезем и силикагель реагируют с водным раствором NaOH с образованием силиката натрия, тогда как кристаллические формы кремнезема более или менее устойчивы к этому реагенту. Однако все формы кремнезема разлагаются при воздействии расплавленного NaOH или расплавленного карбоната натрия. Последний используется для разложения силикатов при химическом анализе.

Кристаллический кремнезем устойчив к воздействию обогащенных железом шлаков, поэтому его можно применять как огнеупорный материал в сталелитейном производстве при условии низкого содержания в шлаках щелочей и извести.

## РАСПРОСТРАНЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА

В природе кремнезем встречается в виде кварцитов, ганистера (кварцевых алевролитов), песков и кварцевых песчаников, кремневых галек и полудрагоценных камней — халцедона, опала и агата.

*Кварциты* в Великобритании развиты в отложениях карбона (табл. 8), где они слагают часть формации Милстоун-Грит в южной части Уэльса и в Пенниннах. Установлены они также в более древних (докембрийских) породах Шотландии. Содержание  $\text{SiO}_2$  в типичных уэльских кварцитах составляет около 97%, главных примесей  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — в присутствии щелочей не более 0,5%. В северной и центральной частях Уэльса, в северных частях Пеннин и Йоркшира встречаются кварцевые песчаники, пригодные к использованию их в качестве огнеупоров, однако в этих целях они до сих пор не применялись.

*Ганистер* — карбоновая осадочная порода, обычно подстилающая угольные пласты в Дербишире, Йоркшире, а также в северной части Пеннин. Он состоит главным образом из очень мелких частичек кварца с небольшой примесью глины, которая сообщает ганистеру некоторую пластичность, способствующую изготовлению кремнеземистых (динасовых) кирпичей. В среднем содержание  $\text{SiO}_2$  в практически используемом ганистере составляет не менее 97%.

*Кремень* используется в качестве источника кремнезема в тех случаях, когда не требуется особой чистоты сырья. В типичных кремнях содержание  $\text{SiO}_2$  составляет около 85%. Главная примесь — карбонат кальция. Однако при использовании в производстве беложгущихся керамических изделий важно, чтобы содержание железа было небольшим. Кремни встречаются в виде как стяжений в меловых осадках (табл. 8), так и гальки на пляжах, прилегающих к выходам меловых толщ.

Кремень состоит из мельчайших кристалликов кварца, связанных молекулами воды. Последним обусловлена меньшая, около  $2,62 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$ , плотность кремня по сравнению с более крупнозернистым сплошным кварцем. При нагревании связанная вода удаляется из кремня при температуре около  $400^\circ$  и выше. После нагревания кремень, потеряв водную связку, становится слабым и легко размалывается. В конечном счете, при температуре около  $1100^\circ$  большая часть кварца превращается в кристобалит. Этому превращению способствует примесь окиси кальция.

### ПРОЧИЕ ИСТОЧНИКИ КРЕМНЕЗЕМА

Поскольку ресурсы кремнеземистых материалов высокой чистоты, легко поддающихся рентабельному извлечению, в Великобритании ограничены, обращено внимание на внешние их источники.

К числу кремнеземистых пород, пригодных для получения огнеупоров, относится *силкрет*, крупные месторождения которого обнаружены у Моссел-Бей и Риверсдейл в юго-западной части Капской провинции в ЮАР. В типичном силкрете содержание  $\text{SiO}_2$  составляет около 97%.  $\text{TiO}_2$  — 1 — 2%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — менее 1%. В северной части Трансвааля выявлены также месторождения кварцитов.

Исключительной чистоты кварциты известны в северной части ФРГ (кварциты Финдлингс). Главные источники кремнезема в США — кварциты, распространенные в Алабаме, Колорадо и Висконсине, и песчаники Пенсильвании. В соответствии с требованиями к составу, принятыми в США, сумма глинозема, окиси титана и щелочей не должна превышать 0,5%.

### Список литературы

1. *Chesters J.H.*, Steelplant Refractories, United Steel Companies Ltd, 1973.
2. *Norton F.H.*, Refractories, McGraw-Hill, 1968.
3. *Sosman R.B.*, The Phases of Silica, Rutgers University Press, 1965.

## Глава 3

# Кристаллическая структура главных глинистых минералов

### ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУР СИЛИКАТОВ

Подобно описанным выше различным формам кремнезема, основу структуры всех силикатов, в том числе глинистых минералов, составляют группы  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Но прежде чем рассматривать глинистые минералы, целесообразно кратко охарактеризовать силикаты в целом и наметить способы сочетания кремнекислородных тетраэдров в их структуре.

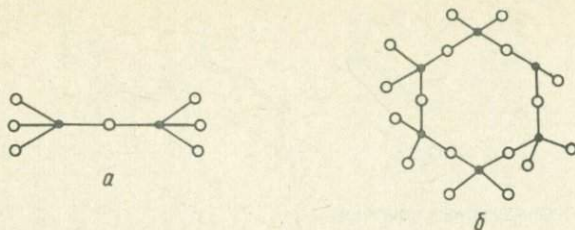
Естественно, группа  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  не может существовать обособленно: она требует четыре положительных заряда для насыщения ее отрицательных зарядов. Такие заряды могут быть обеспечены другими группами  $\text{SiO}$ , как в минералах кремнезема, или иными катионами, как в остальных силикатах.

### ОСТРОВНЫЕ СТРУКТУРЫ

В структурах этой группы электронейтральность обусловлена вхождением в них металлических катионов, главным образом Fe и Mg, присоединяющихся к четырем ионам кислорода группы  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Характерным примером минералов со структурой этого типа могут служить оливины с общей формулой  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2 \text{SiO}_4$ . В любом кристалле оливина присутствует огромное количество групп  $\text{SiO}_4$  с соответствующими им катионами. Такой кристалл структурно представляет собой непрерывное целое, поскольку каждый атом "поделен" между двумя или более другими атомами.

### ГРУППОВЫЕ СТРУКТУРЫ

В отличие от предыдущего случая, в котором все свободные валентности кислорода тетраэдров нейтрализуются металлическими катионами, в этом случае два или более кремнекислородных тетраэдра могут быть соединены друг с другом вершинами с образованием групповой структуры (фиг. 14). Объединение тетраэдров, подобное пока-



Ф и г. 14. Групповые кристаллические структуры.

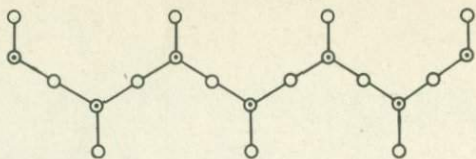
занному на фиг. 14, а, приводит к возникновению группы  $\text{Si}_2\text{O}_7$  с кислородным мостиком, связывающим ионы кремния смежных тетраэдров. В кольцевой структуре уже шесть тетраэдров связаны друг с другом, как на фиг. 14, б, которые и образуют основную единицу  $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ .

Минералы типа  $\text{Si}_2\text{O}_7$  встречаются довольно редко, а кольцевой структурой обладает берилл, или изумруд, в котором ионы кислорода с ненасыщенными валентностями соединены с  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Be}^{2+}$ , так что формула минерала приобретает вид  $(\text{Be}_3\text{Al}_2)\text{Si}_6\text{O}_{18}$ . Кольцевую структуру имеет и распространенный минерал кордиерит  $\text{Al}_3\text{Mg}_2(\text{Si}_5\text{Al})\text{O}_{18}$ . Как можно видеть, в этой формуле один из шести атомов кремния в кольце замещается ионом алюминия. Это соотношение — пример изоморфного замещения, при котором один катион может заменяться другим катионом, сходным по размеру без существенного изменения структуры. Замещение четырехвалентного Si трехвалентным Al нарушает сбалансированность зарядов. В этом случае электронейтральность достигается в результате увеличения отношения трехвалентных катионов к двухвалентным. Изоморфные замещения часто проявляются в силикатах. Как можно будет видеть при рассмотрении глинистых минералов, существуют различные причины, способствующие достижению электронейтральности.

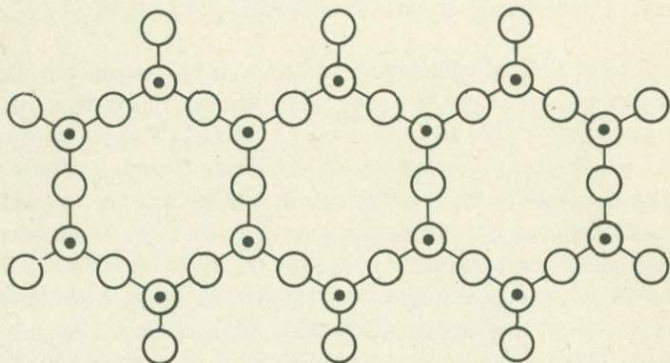
### ЦЕПОЧЕЧНЫЕ СТРУКТУРЫ

В результате соединения друг с другом бесконечно большого количества кремнекислородных тетраэдров возникает цепочечная структура, свойственная двум семействам минералов — пироксенам и амфиболам (фиг. 15 и 16).

Благодаря своей цепочечной структуре пироксены и амфиболы иногда образуют волокнистые асбестоподобные кристаллы. В этой и последующих структурах можно выделять некоторую "повторяющуюся единицу", т.е. мельчайшую структурную группу, адекватно отражающую всю кристаллическую структуру в целом. У пироксенов повторяющаяся единица  $\text{SiO}_3^{2-}$ , а у амфиболов —  $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{4-}$ .



Ф и г. 15. Пироксеновая цепочка.

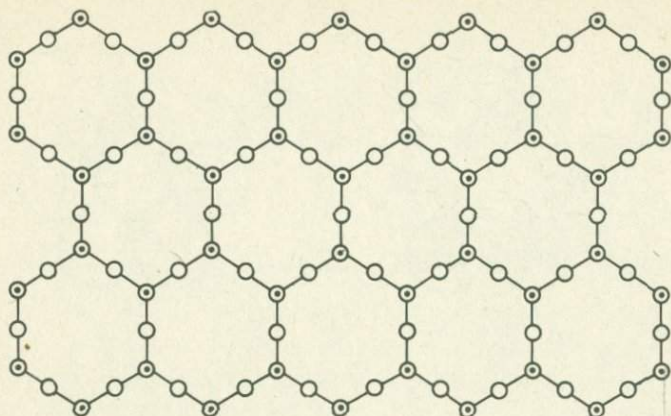


Ф и г. 16. Амфиболовая цепочка.

Роговые обманки (природные амфиболы), присутствующие преимущественно в магматических породах, имеют общую формулу  $(Ca, Na, K)_{2-3}(Mg, Fe, Al)_5(Si, Al)_2Si_6O_{22}(OH)_2$ . Как следует из формулы, у этого минерала проявляются различные изоморфные замещения и существуют многочисленные разновидности.

#### ЛИСТОВЫЕ СТРУКТУРЫ

При дальнейшем связывании тетраэдров в результате объединения множества пироксеновых или амфиболовых единиц возникает лист шестичленных колец кремнекислородных тетраэдров (фиг. 17). Формула повторяющейся единицы таких листов  $Si_2O_5^{2-}$ . Эти листы могут бесконечно достраиваться в двух измерениях, что объясняется взаимной компенсацией валентностей кислорода внутри рассматриваемой плоскости путем присоединения к двум кремням, тогда как за счет валентности краевых ионов связываются структурные единицы. Единственные "свободные" валентности кислорода имеются у ионов, расположенных в вершинах тетраэдров (фиг. 17) непосредственно над каждым атомом кремния. За счет этих атомов кислорода может осуществляться связь листов друг с другом. Образования,



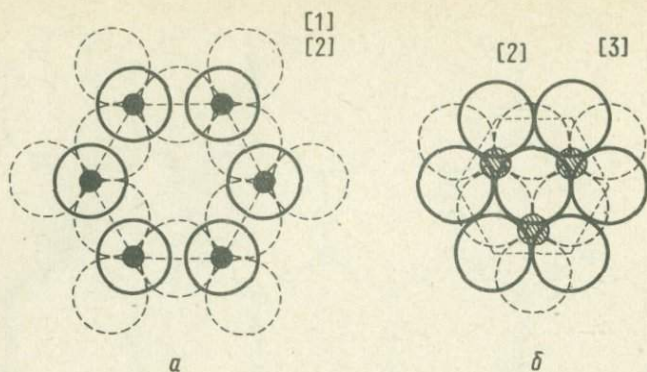
Ф и г. 17. Кремнекислородный лист

довольно близкие к кремнекислородным листам, присутствуют в структурах гиббсита  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и брусита  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Обе эти структуры состоят из листов атомов Al или Mg и групп OH, при этом последние занимают места, эквивалентные позициям кислорода в кремнеземистых листах. Каждый атом Mg или Al координируется шестью гидроксилами, а каждый гидроксил в свою очередь координируется двумя атомами Mg или Al. Как это кратко будет описано ниже, многие глинистые минералы содержат как кремнекислородные, так и гиббитовые или бруситовые листы.

## ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ

### ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ЯЧЕЙКА КАОЛИНИТОВОГО ТИПА

В группу *каолинита* входят глинистые минералы — накрит, дик-кит, каолинит и галлуазит. Общая особенность их структуры заключается в том, что кремнеземистые листы связаны преобразованными гиббитовыми слоями. Представим гиббитовый лист (фиг. 18, б), расположенный непосредственно над кремнеземистым (фиг. 18, а), с тем, однако, изменением, что одна из трех групп OH удалена и ее место занимают ненасыщенные "вертикальные" атомы кислорода кремнеземистого листа. Эти атомы представляют собой мостики между двумя листами, образующие сложный единичный слой каолинитового типа. Если состав преобразованного гиббитового слоя имеет формулу  $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$ , т.е. формулу гиббсита с удалением двух групп OH, а кремнеземистого листа —  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ , то, сложив эти формулы, мы получим  $\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2(\text{OH})_4$ , или  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , т.е. формульную единицу минералов группы каолинита.



Ф и г. 18.

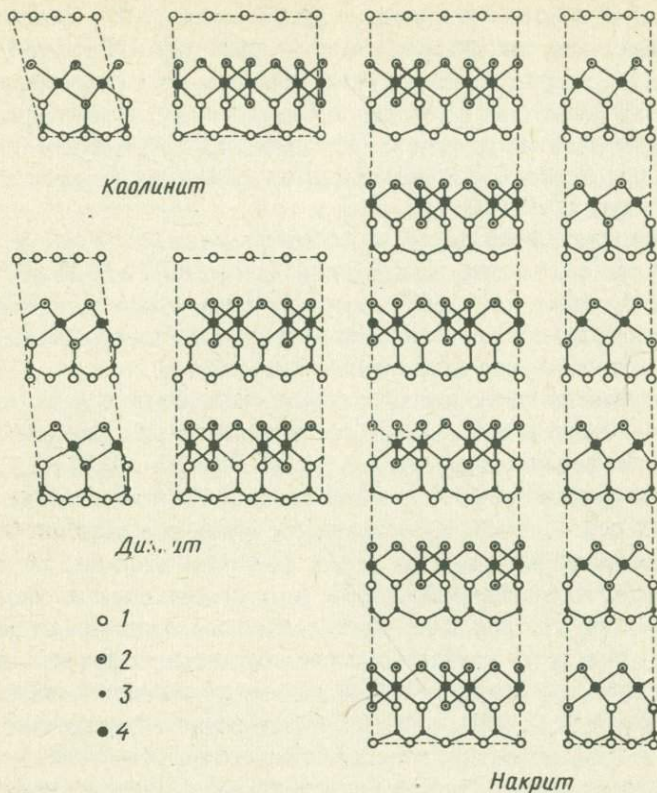
а — кремнеземистый лист; б — гиббситовый лист. ( A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*.)

Кремнеземистый слой часто называют *тетраэдрическим* в связи с подобной формой кремнекислородных групп  $\text{SiO}_4$ . Координационное число Si по отношению к кислороду, равно четырем, принято обозначать римской цифрой непосредственно выше символа элемента —  $\text{Si}^{\text{IV}}$ . В гиббситовом слое ионы кислорода располагаются так, что они образуют вершины октаэдрагеометрической фигуры с восемью гранями и шестью вершинами. Координационное число алюминия, следовательно, равно шести и обозначается как  $\text{Al}^{\text{VI}}$ . Важная особенность октаэдрического слоя каолиновых минералов заключается в том, что лишь две из трех возможных позиций заняты ионами алюминия, а третья остается свободной. В связи с этим такие структуры называют *диоктаэдрическими*. Существуют три возможных пути заполнения трех позиций двумя ионами, что и определяет одно направление изменения в единичном слое.

Минералы группы *серпентина* имеют структуру, состоящую из кремнеземистого листа, связанного с бруситовым листом. Формульная единица —  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . Эта минеральная группа четко триоктаэдрическая, поскольку три атома двухвалентного магния несут такой же суммарный заряд, как и два атома трехвалентного алюминия. Наиболее известные минералы группы — *антгорит* и *хризотил*, однако их не принято относить к числу глинистых.

#### НАЛОЖЕНИЕ СЛОЕВ

Кристаллы минералов группы каолинита состоят не из одного сложного слоя, а из очень многих таких слоев, каждый из которых можно улодобить отдельной странице в толстой книге (фиг. 19). Отме-



Ф и Г. 19. Сопоставление кристаллических структур каолинита, накрита и диккита.  
 Обозначения ионов: 1 — кислород; 2 — гидроксип; 3 — кремний; 4 — алюминий.

тим, что между смежными слоями нет ионных связей, в кристалле в целом слой удерживается совместно водородными связями, действующими между группами ОН гиббситовых слоев и атомами кислорода прилегающих кремнеземистых слоев. Такие относительно слабые связи могут быть и относительно эффективными лишь в том случае, если соответствующие группы ОН и атомы кислорода будут располагаться очень близко. Последнее происходит в результате наложения друг на друга единичных слоев. Существуют четыре вида их наложения, что и определяет существование четырех специфических минералов группы каолинита — накрита, диккита, каолинита и галлуазита.

У *накрита* слои налагаются так, что атомы одного кремнеземистого слоя находятся непосредственно над соответствующими атомами другого слоя кремнекислородных тетраэдров. В связи с этим уг-

лы  $\alpha$  и  $\beta$  (в дополнение к углу  $\gamma$ ) очень близки к  $90^\circ$ . Вследствие различных видов заполнения октаэдрических позиций повторяемость в структуре накрита отвечает периодичности в шесть каолиновых слоев, что обуславливает величину параметра  $c$  его элементарной ячейки, равную  $43 \text{ \AA}$ . Параметр  $a$  составляет  $5,15 \text{ \AA}$ , а параметр  $b = 8,96 \text{ \AA}$ , при этом в целом элементарная ячейка имеет практически ромбическую симметрию.

У *диккита* единичные слои постоянно смещены по оси  $a$  (возможно, и по оси  $b$ ), так что угол  $\beta$  уже равен не  $90^\circ$ , а  $96,8^\circ$ . В этой элементарной ячейке  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $a = 5,15 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,95 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,4 \text{ \AA}$ . Таким образом, есть два каолиновых слоя в каждой элементарной ячейке, которая имеет моноклинную симметрию.

У *каолинита* единичные слои также смещены по оси  $a$ , так что хотя  $\gamma = 90^\circ$ , но угол  $\beta = 104,5^\circ$ , а угол  $\alpha = 91,8^\circ$ . Элементарная ячейка триклинная с параметрами:  $a = 5,15 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,95 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,39 \text{ \AA}$ .

У *галлуазита* единичные каолиновые слои беспорядочно смещены как по оси  $a$ , так и по оси  $b$ ; таким образом, у него нет какой-либо определенной величины углов  $\alpha$  и  $\beta$ , хотя и сохраняется угол  $\gamma = 90^\circ$ , а элементарная ячейка метаформы (см. ниже) похожа на каолиновую. Из-за отсутствия водородных связей последовательно налагающихся друг на друга единичных слоев структура галлуазита проницаема для воды, и в природе есть гидратная форма этого минерала с формулой  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Гидратированный галлуазит легко утрачивает молекулярную воду при температуре выше  $60^\circ$  и постепенно превращается в метаформу с такой же эмпирической формулой, как и у каолинита. Наличие в гидратированном галлуазите дополнительных  $2\text{H}_2\text{O}$  приводит к увеличению его параметра  $c$  примерно на  $2,9 \text{ \AA}$ .

Галлуазит отличается от других минералов группы каолинита также габитусом кристаллов. В то время как накрит, дикцит и (в меньшей степени) каолинит представлены таблитчатыми или пластинчатыми кристаллами, галлуазит может иметь трубчатую форму, хорошо различимую при электронно-микроскопических наблюдениях.

### НЕУПОРЯДОЧЕННЫЙ КАОЛИНИТ

Почти во всех осадочных глинах Великобритании главный глинистый минерал — каолинит. Однако здесь он не столь хорошо окристаллизован, как в остаточных каолинах. Рентгеновские исследования показали, что у осадочных каолинитов проявляется различной степени неупорядоченность, обычно приписываемая беспорядочным смещениям единичных слоев по оси  $b$ . В тех случаях, когда удавалось выделить практически чистую мономинеральную фракцию, химический анализ последней свидетельствовал о том, что по составу осадочные

каолиниты слегка отличались от идеальной стехиометрии минерала и были в общем несколько обеднены алюминием, который изоморфно замещался незначительным количеством магния, а иногда и железа. Типичная формула неупорядоченного каолинита:  $[Al_{1,8}Fe_{0,1}Mg_{0,1}Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow Ca_{0,05}]$ . В результате замещения части трехвалентного алюминия магнием в каолиновых слоях возникает общий дефицит положительных зарядов, который балансируется извне другими катионами, обычно  $Ca^{2+}$ . Последние в таком случае относятся к числу обменных. Вероятно, именно этим объясняется повышенная емкость катионного обмена у неупорядоченного каолинита (см. ниже).

Степень замещения, видимо, меняется от месторождения к месторождению, причем наибольшее количество необычных примесей свойственно огнеупорным глинам Великобритании. Между ними и чистыми хорошо окристаллизованными каолинитами наблюдаются все переходы с различными содержаниями изоморфных примесей. Таким образом, по-видимому, не следует рекомендовать безоговорочно пользоваться принятым названием "неупорядоченный каолинит". Во всех случаях, когда необходима особая точность, изучаемый каолинит следует характеризовать как степенью кристалличности, определенной рентгеновскими и инфракрасно-спектроскопическими методами, так и его химическим составом.

Изоморфные примеси могут быть главной причиной разупорядочения осадочных каолинитов. Этот вывод пока не доказан окончательно, хотя уже можно определенно говорить о том, что изоморфные замещения и кристаллографическое разупорядочение проявляются у каолинитов независимо одно от другого. Видимо, можно также утверждать, что водородные связи между кремнеземистыми и гиббситовыми слоями ослабевают в результате случайных изменений размеров октаэдров, обусловленных замещением алюминия более крупными ионами. У неупорядоченных каолинитов заметно меньшие кристаллы, чем у хорошо упорядоченных. Это также может быть связано с изоморфными замещениями и соответствующими искажениями решетки, которые и препятствовали росту кристаллов во время их формирования.

## АНОКСИТ

Под этим названием известен минерал, структурно сходный с каолинитом, но по составу отличающийся от последнего присутствием избыточного кремнезема. У аноксита отношение  $SiO_2$  к  $Al_2O_3$  может достигать 3:1. Трудно представить, каким образом этот дополнительный кремнезем входит в кристаллическую структуру. Высказывалось предположение о том, что в аноксите между единичными каолиновыми слоями появляются незакономерно сдвоенные кремнезе-

мистые тетраэдрические слои, предположительно с вандерваальсовыми связями. Согласно другой, тоже пока недостаточно обоснованной точке зрения, аноксит — это обычный каолинит с примесью тонко распределенного свободного кремнезема, вероятно аморфного, который не удастся удалить.

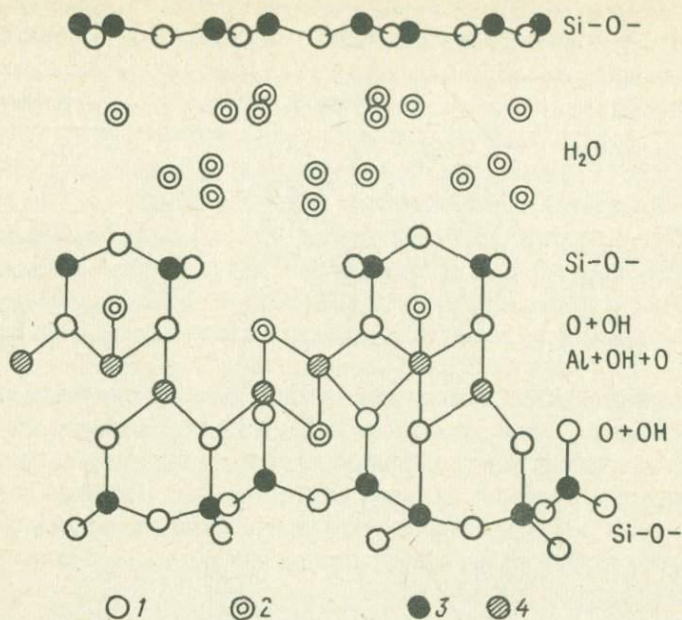
#### ГРУППА МОНТМОРИЛЛОНИТА

Усложнение листовой кристаллической решетки может осуществляться и посредством объединения двух кремнеземистых слоев с расположенным между ними гиббситовым или бруситовым слоем. В комбинации с гиббситовым компонентом образуется пиррофиллит  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ , а в случае бруситового слоя — тальк  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ . Эти два вещества обычно не считают настоящими глинистыми минералами. Однако монтмориллониты можно рассматривать как их производные, образованные в результате некоторого замещения. На фиг. 20 схематически показаны структурные особенности монтмориллонитов.

У минералов этой группы отдельные кристаллы, конечно, состоят из многих единичных сложных слоев, по составу приближающихся к той или иной из двух приведенных выше формул. Поскольку такие сложные пакеты прилегают теперь друг к другу лишь кремнеземистыми листами, между ними уже нет гидроксильных связей и они удерживаются совместно только вандерваальсовыми силами. Последние легко разрываются, чем и обусловлена легкая расщепляемость монтмориллонитов на тонкие чешуйки и "мылкость" их на ощупь при растирании между пальцами.

Рентгеновскими методами можно установить принадлежность минерала к группе монтмориллонита, однако не всегда удается различить отдельные минеральные виды. Диагностические особенности отдельных минералов заключаются в характере изоморфных примесей, а последние очень просто определяются химическим анализом чистого минерала. В соответствии с Россом и Хендриксом, представления которых о структуре монтмориллонитов широко приняты, атомы алюминия в пиррофиллите частично заменяются магнием, железом или литием. Аналогично и атомы кремния могут частично замещаться алюминием, единственным катионом близкого радиуса. То же в равной мере относится и к тальку, в котором магний может быть частично или полностью заменен алюминием или железом.

Поскольку замена трехвалентного алюминия двухвалентным магнием атом за атом приводит к общему отрицательному заряду структуры, постольку необходимая электронейтральность достигается появлением внешних по отношению к решетке катионов, которые относятся к числу обменных. Таким образом, очень высокая емкость



Ф и г. 20. Кристаллическая структура монтмориллонита.  
 Обозначения ионов: 1 — кислород; 2 — гидроксил (или H<sub>2</sub>O); 3 — кремний; 4 — алюминий.

катионного обмена у монтмориллонитов (см. ниже) адекватно объясняется высокой степенью замещения.

В табл. 6 приведены ионные формулы некоторых типичных минералов группы монтмориллонита.

Необходимо подчеркнуть, что главная структурная единица монтмориллонитов всегда несет отрицательный заряд. Даже в тех случаях, когда в октаэдрическом слое имеется избыточный положительный заряд, он с лихвой компенсируется дефицитом в тетраэдрическом слое. Встречающиеся в природе монтмориллониты часто имеют состав, промежуточный между двумя "идеальными" формулами, приведенными выше, и, по существу, теоретически возможно существование бесчисленного множества разновидностей. Природные монтмориллониты промежуточного или смешанного состава иногда можно рассматривать как твердые растворы двух или большего числа "идеальных" конечных членов. Нонтронит представляет интерес как конечный железистый член группы. Примечательно также, что обогащенные магнием монтмориллониты, гекторит и сапонит, несомненно *триоктаэдрические*, тогда как остальные минералы группы относятся к числу *диоктаэдрических*.

## Эмпирические формулы некоторых монтмориллонитов

Минерал	Формула	Обменные ионы
Монтмориллонит	$Al_{1,67}Mg_{0,33}Si_4O_{10}(OH)_2$	$Na_{0,33}$
Нонтронит	$Fe_2Al_{0,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2$	$Na_{0,33}$
Бейдиллит	$Al_2Si_{3,67}Al_{0,33}O_{10}(OH)_2$	$Na_{0,33}$
Гекторит	$Li_{0,33}Mg_{2,67}Si_4O_{10}(OH)_2$	$Na_{0,33}$
Сапонит	$Mg_3Si_{3,67}Al_{0,33}O_{10}(OH)_2$	$Na_{0,33}$

В качестве обменного катиона в табл. 6 во всех случаях указан натрий. Однако это верно лишь отчасти. Натрий действительно наиболее часто встречающийся обменный катион, но могут присутствовать и другие ионы, особенно кальций. Считается, что обменные катионы расположены между внешними тетраэдрическими слоями пакетов и вследствие относительно слабых связей они могут диффундировать во внешнюю среду при соприкосновении глины с водой. В межслоевых позициях находятся также молекулы воды, частично адсорбированные заряженными поверхностями, а частично удерживаемые обменными катионами в качестве гидратационной воды. Эта вода, о чем говорится ниже, может быть удалена при сравнительно низкой температуре (150 – 300°).

Обычно полагают, что единичные слои у монтмориллонитов налагаются друг на друга совершенно беспорядочно (турбостратический тип разупорядочения) вследствие относительно слабых связей между слоями. Из-за широкого изоморфизма параметры элементарной ячейки у отдельных разновидностей различны, но приблизительно  $a = 5,3 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,2 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97^\circ$ , лишь величина  $c$  изменчива. Единичные слои могут быть разобщены друг от друга водой и другими полярными жидкостями, благодаря чему базальное межплоскостное расстояние (перпендикулярное расстоянию между ближайшими эквивалентными плоскостями кристаллической решетки) меняется от 10 до 15  $\text{\AA}$  (при насыщении водой) (подробнее см. ниже).

Приведенное описание структуры монтмориллонитов основано на представлениях Хофмана, Энделла и Уилма, дополненных Маршаллом, Магдефрау и Хендриксом. Некоторые специалисты, в особенности Эдельман и Фейвейджи, предположили несколько иную структуру. Они утверждают, что некоторые группы OH присоединены к кремнию в результате "переворачивания" тетраэдров и замещения части гидроксиллов кислородом в октаэдрических слоях. При подобной трактовке

структуры общая формула монтмориллонитов приобретает следующий вид:  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ . В этой формуле нет изоморфных соотношений элементов. Емкость катионного обмена предположительно определяется количеством водорода в гидроксильных группах кремнеземистых слоев. Эта гипотеза маловероятна, так как группа Si—OH в силикатных минералах встречается редко, а характер ионизации OH изменчив. Если бы единственной причиной обмена катионов в монтмориллонитах была бы ионизация водорода гидроксильных групп, то величина емкости катионного обмена изменялась бы параллельно с изменением величины pH. Однако никаких доказательств этого пока нет.

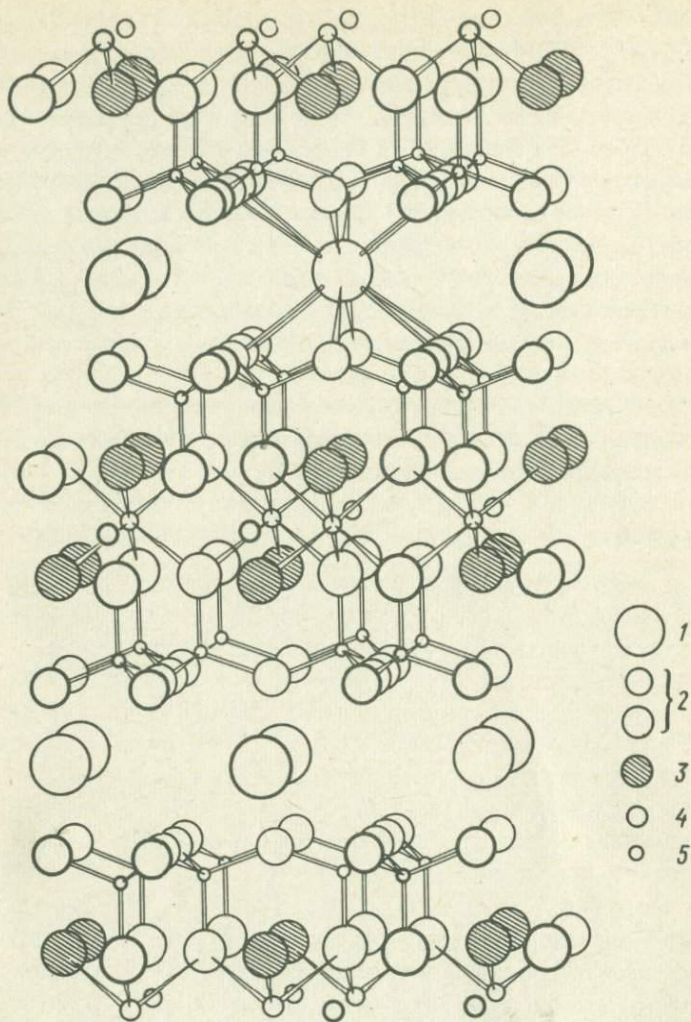
Иногда возникают недоразумения, связанные с определением термина "монтмориллонит" как для отдельного минерала, так и для всей рассматриваемой группы. Предлагались иные обобщающие групповые названия, из которых в Великобритании в настоящее время наиболее популярен термин *сметит*.

## ГРУППА СЛЮД

Лишь очень тонкозернистые слюды можно было бы считать глинистыми минералами, однако их структуру значительно легче можно понять, рассмотрев сначала крупнозернистые разновидности.

В монтмориллонитах степень изоморфного замещения редко превышает одну треть атома на формульную единицу. Однако представим, что в исходном пиррофиллите  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$  целый атом кремния в тетраэдрическом слое замещен алюминием с образованием отрицательно заряженной единицы  $Al_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2^{1-}$ . Допустим далее, что возникший заряд компенсируется одним атомом калия, и мы получим формулу калиевой слюды, или мусковита,  $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ , или, как часто пишут,  $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ . Первая из этих двух формул более информативна, поскольку она показывает, что один из атомов алюминия заместил кремний в тетраэдрическом слое, тогда как два других атома алюминия входят в октаэдрический, или гиббситовый, слой.

Существенное различие между структурами слюд и монтмориллонитов заключается в том, что слюды обладают относительно крупным зарядом, сконцентрированным в одном слое, поэтому катион калия, компенсирующий этот заряд, удерживается очень прочно, и, следовательно, он не проявляет обменных свойств. Другой фактор "фиксации" калия — близкое соответствие величины его ионного радиуса величине полости между смежными кремнекислородными гексагональными кольцами, что удовлетворяет условию координации этого иона кислорода с числом 12, которая необходима для плотнейшей упаковки (фиг. 21).



Ф и г. 21. Кристаллическая структура мусковита.

Обозначения ионов: 1 — калий; 2 — кислород; 3 — гидроксил; 4 — алюминий или другой ион в шестерной координации; 5 — кремний или алюминий в четверной координации.

Аналогично, если мы возьмем вместо пиррофиллита тальк и мысленно произведем такую же замену, получим формулу *флогопита*, триоктаэдрического магнезиального аналога мусковита, т.е.  $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .

Существует также натровый аналог мусковита, известный под названием *парагонит*. Кальциевая слюда, *маргарит*, имеет такого же

Таблица 7  
Химические формулы слюд

Минерал	Формула	Структурный класс
Мусковит	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	Диоктаэдрический
Парагонит	$NaAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	"
Флогопит	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	Триоктаэдрический
Маргарит	$CaAl_2(Si_2Al_2)O_{10}(OH)_2$	Диоктаэдрический
Биотит	$K(Mg, Fe)_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	Триоктаэдрический
Лепидолит	$K(AlLi_2)Si_4O_{10}(OH)_2$	"

типа структурную единицу, в которой, однако, уже два атома кремния замещены алюминием:  $CaAl_2(Si_2Al_2)O_{10}(OH)_2$ . Литийсодержащая слюда, лепидолит, интересна тем, что замещение атомов происходит преимущественно в октаэдрическом, а не в тетраэдрическом слое. В слюдах проявляются также и другие типы широких изоморфных замещений. Так, у биотита алюминий в значительной мере замещен железом. В табл. 7 приведены формулы и минералогические названия наиболее важных слюд.

Необходимо отметить, что силы связи компенсирующих катионов в слюдах хотя и прочнее, чем у монтмориллонитов, тем не менее они слабее связей атомов внутри слоев. Поэтому слюды относительно легко расщепляются в направлении, параллельном листам.

Как и у минералов группы каолинита, у слюд последовательность наложения единичных слоев друг на друга весьма различна, что обуславливает их полиморфизм. Известны и неупорядоченные структуры, особенно у тонкозернистых слюд, которые присутствуют в глинах.

#### ГРУППА ИЛЛИТА

Во многих природных глинах есть слюдистый минерал, в некоторых отношениях напоминающий мусковит, но с меньшим содержанием калия и большим количеством связанной воды, что и отличает его от обычного мусковита. Подобный тонкозернистый материал, часто встречающийся в осадочных глинах, обычно ассоциируется с монтмориллонитом или каолинитом. Достоверно пока не выяснено, что представляет собой этот слюдистый материал: один ли это определенный минерал или их смесь? Для его определения удобно пользоваться термином *иллит*, подразумевая при этом не минерал строго фиксированного состава, а группу близких друг другу минералов. Поскольку этот

термин особенно широко принят, другие ранее предложенные названия слюдоподобных глинистых минералов — водная слюда, гидрослюда, серицит и бразавит — вполне можно исключить из обращения.

### СОСТАВ И СТРУКТУРА ИЛЛИТОВ

Имея в виду, что не все описанные в литературе образцы иллитов были достаточно чистыми, отметим изменения в их содержании главных компонентов в химических анализах иллитов из разных районов (в вес. %):  $K_2O$  — от 3 до 7,  $SiO_2$  — от 38 до 53,  $Al_2O_3$  — от 9 до 32. Наблюдающиеся отклонения от нормального состава мусковита можно объяснить разными причинами. Некоторые авторы предполагают, например, что у иллитов в тетраэдрическом слое в меньшей степени проявляется замещение кремния алюминием. Это представление объясняет часто отмечающееся пониженное содержание калия и повышенное количество кремнезема у иллитов, но ничего не дает для понимания причины более высокого содержания в них связанной воды.

Другое возможное объяснение — замещение части калия ионами оксония ( $OH_3^+$ ). Эта гипотеза учитывает пониженное содержание калия и повышенное связанной воды, но остается неясным, почему в иллитах более высокое содержание кремния. Кроме того, такой концепции противоречат особенности, при которых происходит удаление воды при нагревании. Оксоний должен был бы выделяться при иной температуре по сравнению с гидроксилами, однако признаков таких соотношений не установлено. Как будет показано ниже, по термическим свойствам иллиты очень напоминают каолинит.

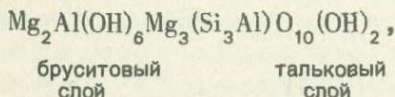
Независимо от того, примем ли мы ту или другую из отмеченных гипотез, явно намечается возможность существования серии постепенных переходов от нормального мусковита с содержанием  $K_2O$  11,8% до иллитов с цифрой порядка 3% с соответствующими колебаниями количества содержащейся в них воды. Как будто намечается усиление "глинистого" характера иллитов по мере уменьшения содержания калия и увеличения количества воды. Отмеченные широкие пределы колебания состава иллитов позволяют предполагать, что они представляют собой продукты частичного разложения мусковита. Однако если конечные продукты разложения мусковита представлены каолинитом или монтмориллонитом, то можно предполагать в таком процессе некоторую стадию, на которой иллит резко изменяется, превращаясь в один из этих двух минералов.

Несомненно, наши знания о происхождении и структуре иллитов пока неполны, и здесь имеются возможности для дальнейших плодотворных исследований. На первой стадии таких исследований следует получить как можно более чистые образцы иллитов. Но решение

этой задачи наталкивается на большие трудности, поскольку иллиты, как правило, встречаются в тесной ассоциации с другими минералами, особенно монтмориллонитом, каолинитом и хлоритом, или они даже образуют с ними смешанослойные постройки. Высокое содержание кремнезема, возможно, в некоторых случаях объясняется примесью монтмориллонита или других минералов, так что все анализы иллита следует проводить с особой тщательностью.

## ГРУППА ХЛОРИТА

Минералы группы хлорита лучше рассматривать в качестве производных талька, исходя из следующего. Предположим, что в "идеальной" формуле талька  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  один из каждых четырех атомов кремния замещен алюминием, в связи с чем возникнет отрицательно заряженная структурная группа  $Mg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2^-$ , подобная отмеченной при рассмотрении мусковита. В отличие от последнего случая представим, однако, что в компенсации отрицательного заряда участвует не один ион, а входящий в структуру положительно заряженный бруситовый слой, в котором один атом магния замещен алюминием:  $[Mg_2Al(OH)_6]^+$  — заряженный бруситовый слой. Скомбинировав заряженные слюдяную и бруситовую единицы, получим "идеальную" хлоритовую структуру, которая, безусловно, будет электро-нейтральной:



или, как пишется эта формула обычно,  $Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$ . Встречающиеся в природе хлориты по составу могут значительно отклоняться от приведенной выше формулы в результате дальнейшего замещения кремния алюминием в тетраэдрическом слое и замещения алюминия закисным и окисным железом в октаэдрическом слое. В кристалле хлорита сложный брусит — тальковый пакет — повторяется, конечно, многократно.

Полагают, что хлорит может образоваться или как первичный минерал магматических пород или в качестве вторичного продукта при разложении биотита, роговой обманки и других минералов. Имеются также некоторые доказательства, что хлорит — это промежуточный продукт, получающийся при разложении мусковита или иллита до конечного каолинита. Такого рода хлоритовые минералы, очевидно, должны быть сильно глиноземистыми с перемежаемостью слоев гибситового и пиррофиллитового типов, а по химическому составу они должны быть идентичны каолиниту. В чистом виде такие хлориты не описаны, хотя и отмечались их разновидности, в которых магний в

значительной мере замещен алюминием. Автор установил, что в мидлендских кирпичных глинах, в которых каолинита нет совсем, одним из главных минералов был хлорит.

## ГРУППА ПАЛЫГОРСКИТА

Палыгорскит не представляет большого интереса для керамической промышленности, но он интересен в связи с возможностью использования его при нефтяном бурении.

Главная особенность структуры палыгорскита — наличие двояных кремнекислородных цепочек, похожих на амфиболовые. Эти цепочки располагаются параллельно оси *c* и соединены друг с другом на концах ионами кислорода. Через некоторые интервалы кремнеземистые цепочки связаны в поперечном направлении магни- и алюминий-кислород-гидроксильными группами. Между кремнеземистыми цепочками имеются разрывы, образующие каналы, которые выполнены цепочками молекул воды, также вытянутыми параллельно оси *c*.

Идеальная формула палыгорскита:  $(\text{OH})_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Магний может частично замещаться алюминием. Четыре молекулы воды, как полагают, размещены в структурных каналах. Минерал этой группы, в состав которого магний и алюминий входят в соотношении 1/1, называется "аттапульгитом". Палыгорскит — волокнистый минерал, что обусловлено легкой расщепляемостью вдоль цепочек.

Специфическая особенность структуры палыгорскита заключается в том, что четыре молекулы воды, предположительно размещающиеся в каналах, выделяются при нагревании минерала до  $400^\circ$ , тогда как остальные четыре молекулы сильнее связаны с октаэдрическим алюминием или магнием и поэтому удерживаются в нем до более высокой температуры.

К палыгорскиту по химическому составу и физическим свойствам близок *сепиолит*. Эти два минерала отличаются друг от друга лишь деталями кристаллической структуры.

## ВЕРМИКУЛИТЫ

Минерал вермикулит структурно связан со слюдами и может рассматриваться как флогопит или биотит, в которых калий замещен гидратированными ионами магния. Однако количество замещающего магния меньше, чем калия в слюдах, и идеальную формулу вермикулита можно представить в следующем виде:  $\text{Mg}_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{Mg}_{0,35} \times 4,5\text{H}_2\text{O}$ . Полагают, что 4,5 молекулы воды координируются с магнием и совместно с ним занимают в структуре примерно то же пространство, что и бруситовый слой. То, что некоторая часть структурной воды присутствует в минерале не в виде гидроксила, явствует

из данных по дегидратации. Межслоевая вода теряется при нагревании в несколько стадий до температуры порядка  $500^{\circ}$ , тогда как остальная "вода", предположительно представленная гидроксильными группами, не выделяется вплоть до температуры  $700^{\circ}$ .

Как и у большинства других природных минералов, у вермикулита обнаруживаются значительные отклонения от приведенной выше идеальной формулы вследствие качественных и количественных вариаций замещения. Характерная особенность вермикулита заключается в том, что при быстром нагревании примерно до  $500^{\circ}$  межслоевая вода выделяется столь бурно, что слои раздвигаются, обуславливая увеличение частиц в двадцать — тридцать раз по сравнению с их первоначальным объемом. Это явление известно под названием *вспучивания*. Вспученный вермикулит обладает огромной пористостью и применяется в качестве теплоизоляционного материала.

Межслоевый магний вермикулита способен к обмену с другими катионами. В природных образцах установлено замещение части межслоевого магния кальцием.

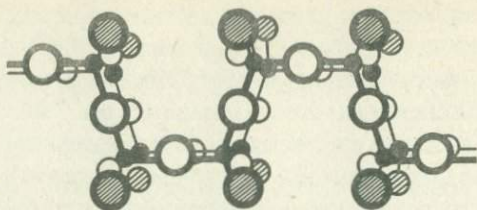
## КАРКАСНЫЕ СТРУКТУРЫ

До сих пор мы рассматривали кристаллические структуры, как бесконечные в двух измерениях, а именно цепочечные и листовые. Но если мы вернемся к главной структурной единице силикатов, группе  $\text{SiO}_4$ , то обнаружим возможность объединения таких единиц с образованием каркасной структуры, бесконечной в трех измерениях.

С точки зрения специалиста, занимающегося глинами, наиболее важны из числа минералов с каркасной структурой полевые шпаты, поскольку именно за счет них образуется в основном глинистое вещество. Главные разновидности полевых шпатов следующие:

альбит  $\text{Na}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$ , ортоклаз  $\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$ ,  
анортит  $\text{Ca}(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_8$ , цельзиан  $\text{Ba}(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_8$ .

Главная структурная особенность всех полевых шпатов — четырехчленные кольца  $\text{M}_4\text{O}_4$ , где М — атомы Si или Al, связанные в боковом и поперечном направлениях с другими такими же кольцами с образованием непрерывной трехмерной структуры, как это показано на фиг. 22. В этом каркасе имеются крупные пустоты, занятые катионами Na, K, Ca или Ba. В структурах альбита или ортоклаза кольца имеют состав  $\text{Si}_3\text{AlO}_4$ , т.е. в них один из каждых четырех атомов кремния замещен алюминием, в связи с чем для компенсации заряда кремнекислородного каркаса необходим натрий или калий. У анортита и цельзиана два атома кремния замещаются алюминием и, следовательно, для достижения электронейтральности в структуре необходимы двухвалентные ионы.



Ф и г. 22. Кристаллическая структура полевого шпата. (A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry.)

Как и во многих других природных минералах, в полевых шпатах возможны многие изоморфные замещения. Хотя глинистые минералы образуются за счет полевых шпатов, тем не менее, как это ни странно, последние в комовых и огнеупорных глинах не обнаружены. Однако полевые шпаты присутствуют в качестве новообразованных кристаллов в продуктах обжига глин.

## СМЕШАНОСЛОЙНЫЕ СТРУКТУРЫ

При рассмотрении монтмориллонитов было отмечено, что сравнительно слабые вандерваальсовы связи способны удерживать совместно последовательность кремнеземистых слоев и в том случае, когда водородных связей между ними нет.

Те же вандерваальсовы связи также могут объединять два или более глинистых минерала в *смешанослойных структурах*. Так, перемежающиеся единичные слои иллита и монтмориллонита могут быть связаны в сложную постройку, отдельные минеральные компоненты которой физическими методами неразделимы.

В некоторых случаях минеральные составляющие смешанослойных образований можно определить рентгеновскими методами или посредством дифференциального термического анализа. Однако определения рентгеновскими методами представляют целую проблему при нерегулярной перемежаемости слоев. В числе различных смешанослойных структур достоверно идентифицированы иллит — монтмориллонит, хлорит — вермикулит, хлорит — иллит.

## Список литературы

1. Brown G. (ed.), The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals, Mineralogical Society, 1961.
2. Grim R.E., Clay Mineralogy, McGraw-Hill, Ch. 4, 1953.
3. Wells A.F., Structural Inorganic Chemistry, Oxford University Press, Ch. 21, 1961.

## Глава 4

# Геология глин

Естественные агрегаты минерального вещества, слагающие значительный объем земной коры, геологи называют горными породами. Это широкое определение включает такие различные образования, как глины и каменный уголь. Существуют три главные группы горных пород — *магматические, осадочные и метаморфические*. Магматические породы образуются в результате затвердевания расплавленного вещества, называемого магмой и поступающего из горячих внутренних частей Земли. Под влиянием высоких температур и непрерывных нарушений во внутренних частях Земли магмы выжимались к поверхности в различные периоды истории нашей планеты и затвердевали в виде магматических пород различного возраста.

*Осадочные породы* образуются в результате разложения магматических пород под воздействием различных агентов, переноса и последующего отложения этих продуктов. *Эпигенетические агенты*, к числу которых относятся текучие воды, двуокись углерода, ветер и лед, медленно разрушают магматические породы, разобщают их на мельчайшие обломки, которые сносятся в речные долины, озера и моря и отлагаются на дне водоемов. Из этих осадков впоследствии и образуются осадочные породы, типичным примером которых могут служить глины. Осадки состоят не из одних глин; различные минералы магматических пород разлагаются с неодинаковой скоростью, и продукты их разложения переотлагаются, естественно, неодновременно. Часть вещества при эпигенетическом воздействии переходит в раствор в виде бикарбонатов магния и кальция, коллоидального кремнезема, солей натрия и калия. По мере насыщения этими веществами транспортирующих вод происходит их осаждение. Накапливаются также обломки скелетов отмерших организмов, извлекавших растворенные вещества из морской воды. В результате этих процессов образуются пласты чистых и магнезиальных известняков, а также

## Распределение глинистых пород в стратиграфическом разрезе Великобритании

Геологический возраст			Главнейшие глинистые отложения	Прочие осадки
эра	период	абсолютный возраст, млн. лет		
Ранний палеозой	Кембрий	500	—	Песчаники, аспидные сланцы, кремнеземистые алевролиты
	Ордовик	410	—	Песчаники, аспидные сланцы
	Силур	350	—	Аспидные и известковые сланцы, известняки, песчаники
Поздний палеозой	Девон	325	Кирпичные глинистые сланцы	Древние Красные Песчаники, известняки
	Карбон	285	Огнеупорные глины, мергели Этрурия	Известняки Маунтин, алевролиты Милстоун (жерновый камень), Угленосная толща
	Пермь	210	Красные и белые мергели	Магнезиальные известняки, гипсы и песчаники
Мезозой	Триас	170	Мергели Кейпера	Песчаники Бантер, галечниковые слои, песчаники Кейпера, гипсы
	Юра	145	Оксфордские глины, фуллеровы земли	Известняки, гипс, известковистые песчаники и алевролиты, гагат и лигнит
	Мел	120	Глины формаций Голт, Гастингс и Вельда	Зеленые Пески, мел, кремни
Кайнозой	Эоцен	60	Дорсетские комовые глины, Лондонские глины, слои Ридинг, слои Браклешем	Галька, пески, лигниты
	Олигоцен	35	Девонские комовые глины	Кремнистые известняки, лигниты
	Миоцен	20	—	—
	Плиоцен	8	—	Известковистые пески, известняки
Четвертичный	Плейстоцен	1	Аллювиальные кирпичные суглинки	Гравий, мел, кремнистые пески
	Голоцен	—	Ледниковые глины, валунные глины	Песок, гравий, аллювиальные и ледниковые наносы

кремнеземистых пород. По мере того как осадки погребаются под новыми отложениями, они испытывают все большее давление и в конечном счете консолидируются в более или менее твердую массу горной породы.

В общем более древние осадочные породы залегают глубже молодых, что устанавливается по характеру находимых в них остатков фауны и радиометрическим определениям абсолютного возраста. Однако правильная последовательность отложений местами нарушается вследствие движений земной коры, в результате которых осадочные породы сминаются в складки, суша покрывается морем или, наоборот, морские осадки воздымаются и образуются новые участки суши. При таких перемещениях возникают новые реки, которые иногда полностью смыывают некоторые осадки.

*Гипогенные изменения* обусловлены воздействием горячих газов и паров, поступающих из глубинных частей Земли, на магматические породы, разлагающиеся при этом с образованием новых ассоциаций минералов. Так, при гипогенном изменении гранитов Корнуолла образуются мелкий полевошпатовый продукт — китайский камень (china stone) и каолин. В этом случае продукты изменения никуда не переносятся, а остаются на месте в тесной ассоциации с материнской породой. Их, следовательно, нужно рассматривать не как осадочные, а как *остаточные* образования.

Осадочные породы принято рассматривать и сопоставлять в связи с возрастом их образования. В табл. 8 приводится общая стратиграфическая колонка Великобритании с выделением главных типов пород, отложившихся в течение каждого периода.

## СОСТАВ МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД

Характер минералов, кристаллизующихся при охлаждении расплава с образованием магматической породы, зависит от начального состава магмы, температуры ее отвердевания и давления. В общем доля составных частей породы большей основности возрастает с глубиной. Так, магматические породы, называемые *гранитами*, значительно обеднены некоторыми слабыми основаниями ( $MgO$ ,  $CaO$ ,  $FeO$ ) по сравнению с *базальтами*, при этом базальтовые магмы приурочены к большей глубине, чем гранитные. В гранитах преобладают сильно кремнеземистые минералы — кварц и калиевый полевой шпат, а базальты обогащены магниевыми минералами — пироксеном, оливином, роговой обманкой. В табл. 9 приведены главнейшие породообразующие минералы этих двух типов магматических пород и вероятные продукты разложения этих минералов. Глинистые минералы образуются при разложении как гранитов, так и базальтов, однако в

## Состав главных типов магматических пород и продуктов их разложения

Минерал	Приближенная формула	Приблизительное содержание в породах, %		Вероятные продукты разложения
		граниты	базальты	
Ортоклаз	$KAlSi_3O_8$	70	10	Каолинит, коллоидальный кремнезем, $K_2CO_3$
Анортит	$CaAl_2Si_2O_8$			
Кварц	$SiO_2$	25	—	Не изменяется
Роговая обманка	$(Na, K)_2(Fe^{2+}, Mg)(Fe^{3+}, Al)_4 \times$ $\times Al_2Si_6O_{22}(OH)_2$	—	90	Каолинит или монтмориллонит, гематит, $CaCO_3$ , $MgCO_3$ , коллоидальный кремнезем
Пироксен	$(Mg, Fe)SiO_3$	—		
Оливин	$(Mg, Fe)_2SiO_4$	—	—	То же
Мусковит	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$	5	—	Вероятно, не изменяется
Биотит	$K(Mg, Fe)_3Si_3AlO_{10}(OH)_2$			

результате изменения последних образуется также и более разнообразная ассоциация минералов.

## СОСТАВ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

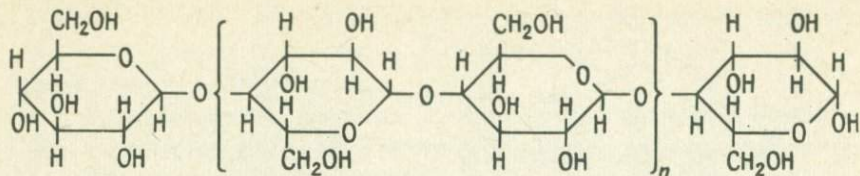
Из данных табл. 8 и 9 видно, что глинистые минералы относятся к числу наиболее важных составных частей осадочных пород. По мере отложения новых осадков погребяемые под ними слои уплотнялись в результате воздействия увеличивающегося давления и становились все более твердыми и "породоподобными". При определенном достаточно высоком давлении могли образоваться глинистые сланцы, твердые тонкоплитчатые глинистые породы, а при дальнейшем воздействии тепла и давления они превращались в аспидные сланцы.

Природа образующихся глинистых минералов, видимо, зависела от преобладающих в этот период климатических условий. При теплом гумидном климате преимущественно возникает каолинит, тогда как в холодных и относительно сухих условиях образуется главным образом монтмориллонит. Широкое распространение глин каолинового типа на Британских островах свидетельствует о том, что после их отложения произошло резкое изменение климата.

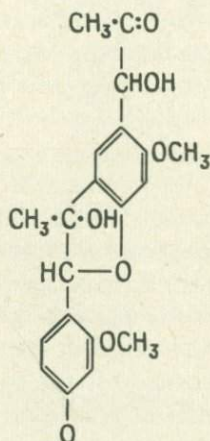
Помимо глин формировались и другие осадочные породы, весьма отличающиеся друг от друга по составу. Местами из морской воды осаждались растворимые соли, в частности карбонаты кальция и магния, а также коллоидальный кремнезем, и за счет этих осадков образовались известняки, магнезиальные известняки и кремнистые породы.

Время от времени накапливались большие массы органического вещества. Древесина лесов, произраставших в различные периоды в прошлом, постепенно разлагалась и в результате ряда сложных физических и химических изменений превратилась в осадочные отложения лигнита (бурого угля третичного и юрского возрастов), битуминозные каменные угли и антрацит. В настоящее время эти органогенные отложения обнаруживаются в ассоциации с прослоями глин — лигниты совместно с пластичными комовыми глинами, битуминозные угли и антрациты — с огнеупорными глинами. Некоторое количество органического вещества адсорбируется глинами настолько сильно, что его трудно отделить. Это органическое вещество очень тонко распределено и оказывает заметное влияние на физические свойства некоторых глин.

Роль примеси органического вещества в глинах столь велика, что на ней необходимо остановиться подробнее. Древесные ткани, из которых постепенно образуется каменный уголь, представляют собой *целлюлозу* — алифатическое соединение, состоящее из многих групп



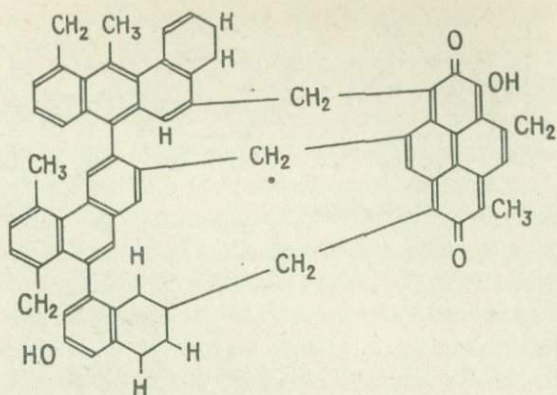
Ф и г. 23. Структура целлюлозы.



Ф и г. 24. Структура лигнина.

ангидро-β-глюкозы, удерживающихся совместно ацетальными связующими (фиг. 23). Эмпирическая формула целлюлозы —  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , где  $n$  равно примерно 3000. Кроме того, присутствует в большом количестве бурое ароматическое вещество *лигнин*. Химическая формула лигнина пока точно неизвестна; полагают, что он состоит из многочисленных групп, схематически показанных на фиг. 24, имеющих эмпирическую формулу  $C_{20}H_{28}O_7$  и связанных друг с другом эфир-кислородными связями. Обнаружены в небольшом количестве также и другие органические вещества, в основном парафины и смолы. Первые преимущественно представлены кислотами жирного ряда и сложными эфирами, вторые — конденсированными соединениями типа фенола.

Полагают, что в процессе преобразования древесины в каменный уголь боковые цепи лигнина окисляются до карбоксильных групп с образованием так называемых "гумусовых кислот". Судьба целлюлозы точно не известна, но, по-видимому, она полностью разлагается до образования метана и двуокиси углерода. Другие исследователи считают, что целлюлоза, как и лигнин, превращается в гумусовые кислоты. На этой стадии изменения окаменевшая древесина представляет собой бурый уголь, часто называемый *лигнитом*.



Ф и г. 25. Предполагаемая структура битуминозного каменного угля.

В более древних отложениях органическое вещество претерпело дальнейшие изменения. В результате интенсивного тепла и давления, обусловленных глубоким погребением и движениями земной коры, конденсация гумусовых кислот продолжалась с образованием конденсированных кольцевых соединений, похожих на графит, хотя и сохраняющих в отличие от последнего некоторые боковые цепи (фиг. 25). Такие вещества называются *ульминами*. В результате непрочного комбинирования парафинов и смол с ульминами образуется известный битуминозный уголь, распространенный в отложениях карбоновой системы.

Таким образом, материал типа лигнита, ассоциирующийся с молодыми глинами, заметно отличается от битуминозных углей, с которыми связаны огнеупорные глины. Лигнин и гумусовые кислоты представляют собой высококоллоидальные вещества, обладающие катионообменными свойствами, обусловленными их функциональными группами OH и COOH. С другой стороны, у битуминозных углей очень немногочисленны функциональные группы, поэтому он и оказывает слабое влияние на коллоидальные свойства глин. Согласно работам автора, лигнитовое вещество в пластичных комовых глинах можно подразделить на две достаточно четкие фракции: 1) битуминозные вещества, образовавшиеся за счет парафинов и смол и способные экстрагироваться в органических растворителях, и 2) нерастворимые лигнино-гумусовые вещества, которые, однако, можно окислить до двуокиси углерода и воды при воздействии перекисью водорода. Последняя реагирует с нерастворимой органикой селективно, не затрагивая битумы. Относительные количества битумов и лигнино-гумуса,

как удалось установить, сильно меняются в разных глинопроявлениях, но средний состав органического вещества в комовых глинах очень близок к лигнитовому.

Совершенно иные процессы происходят с органическим веществом огнеупорных глин. Хотя часть его извлекается растворителями, экстракт и нерастворимый остаток химически неотличимы. Кроме того, перекись углерода оказывает хотя и замедленное, но общее, а не селективное воздействие на органическое вещество, постепенно целиком окисляя его до двуокиси углерода и воды.

В результате разложения остатков животных и растений образуются скопления нефти и газа, особенно характерные для некоторых толщ глинистых сланцев. Вероятно, подобное происхождение имеют крупные месторождения нефти и газа, в том числе залегающие под Северным морем.

*Метаморфические породы* образуются в результате воздействия высоких температур и давлений на уже сформированные магматические или осадочные породы. При этом происходят преимущественно изменения минерального состава и строения, а не химизма пород. Типичное метаморфическое изменение — превращение глинистых сланцев в аспидные.

## РАСПРОСТРАНЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ ГЛИН

В классификации глин нет логической последовательности, при которой использовались бы выдержанные признаки. В основу их разделения в одних случаях положено их промышленное использование, в других — общий облик, в третьих — геологические и географические особенности распространения.

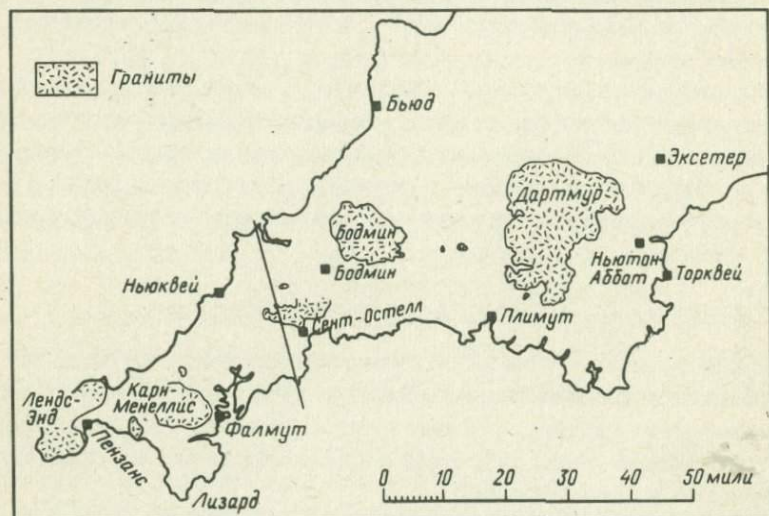
Тем не менее можно выделить две главные группы только по геологическим признакам, а именно *остаточные* и *осадочные* глины. Остаточные глины, например глины Корнуолла, не подвергались переносу природными агентами, они залегают в непосредственной близости с неизменными магматическими породами, за счет которых образовались. Осадочные же глины были переотложены природными агентами, поэтому они залегают далеко от материнских пород.

Остаточные глины обычно можно извлечь из материнской породы и получить в сравнительно чистом состоянии, а осадочные глины редко получают чистыми вследствие присутствия в них тонкораспределенных примесей. Именно тонкозернистость многочисленных примесей затрудняет их удаление, что создает экономическую нецелесообразность использования этих глин.

## ОСТАТОЧНЫЕ ГЛИНЫ

Единственная важная группа месторождений остаточных глин в Великобритании — каолиновые залежи Корнуолла. В английской литературе их не принято называть каолинами. Корнуоллские каолины — наиболее чистые известные концентрации минерала каолинита. Суммарное содержание примесей составляет 5 — 15%. Примеси представлены преимущественно мусковитом и парагонитом со следами окислов железа, кальция и магния. В табл. 10 приведен типичный химический состав товарного корнуоллского каолина.

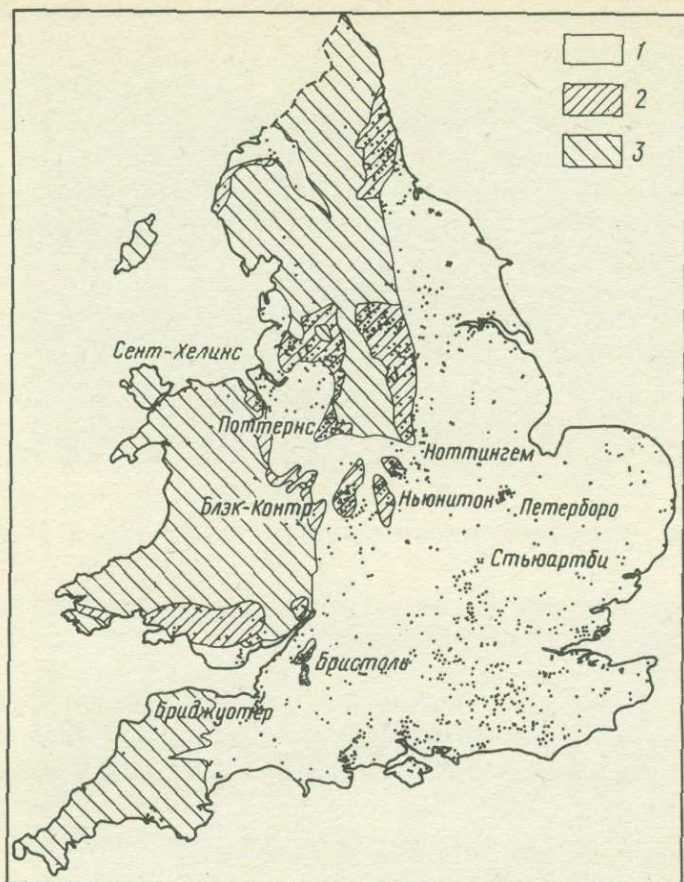
На фиг. 26 показана схема расположения месторождений каолина, которую можно сравнить с упрощенной геологической картой (фиг. 27).



Ф и г. 26. Гранитоидные массивы юго-западной части Англии.

Таблица 10  
Химический состав типичного каолина

Компонент	Вес. %
$\text{SiO}_2$	46,29
$\text{Al}_2\text{O}_3$	38,38
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,30
$\text{TiO}_2$	0,02
$\text{CaO}$	0,61
$\text{MgO}$	0,59
$\text{Na}_2\text{O}$	0,15
$\text{K}_2\text{O}$	0,51
Потеря веса при 1000°	13,59



Ф и Г. 27. Схема геологического строения Англии и Уэльса.

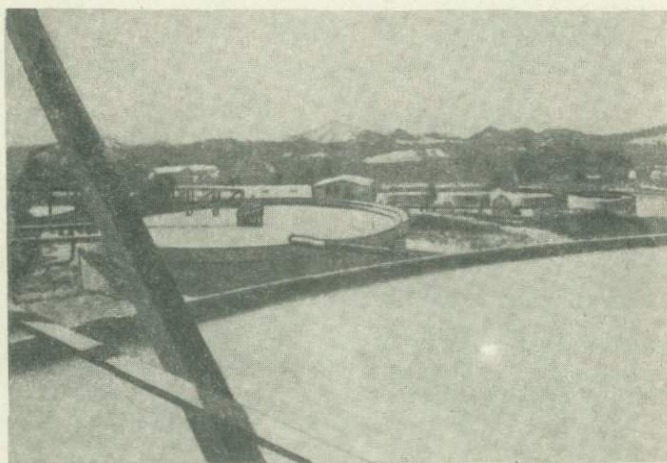
1 — отложения моложе Угленосной толщи; 2 — Угленосная толща; 3 — отложения древнее Угленосной толщи.

Образованные в результате гипогенного изменения гранитов каолины приурочены к западной и центральной частям Сент-Остелдского, юго-западной части Дартмурского и западной и южной частям Бодмин-Мурского гранитоидных массивов.

Гипогенными агентами, вызвавшими изменение гранитов, были перегретые пары и горячие газы, содержащие соединения бора и фтора. Эти газы поднимались с глубины по трещинам в гранитах и частично разлагали их. Происходившие при этом химические реакции до конца не ясны, но главный их результат — разложение калиевого полевого шпата с образованием каолинита и высвобождением кремнезема и



Ф и г. 28. Каолиновый карьер близ Сент-Остелла, Корнуолл.



Ф и г. 29. Отстойные баки каолинового завода.

калия:  $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 4\text{SiO}_2 + 2\text{KOH}$ . Другие минералы гранита — кварц и полевой шпат — изменялись мало, но вместе с тем в небольшом количестве происходило новообразование флюорита ( $\text{CaF}_2$ ) и турмалина (силикатного минерала, в состав которого входят фтор и бор).

Характерные особенности каолина как тонкозернистого продукта изменения гранитов определяют использование специальных мето-

дов его разработки. Эксплуатацию ведут открытым способом. На стенках карьеров направляют под большим давлением струю воды. При этом тонкозернистый глинистый материал увлекается, а значительная часть неглинистых примесей выпадает из потока. Полученная глинисто-водная суспензия по канавам стекает в котловины, в которых она остается в течение небольшого срока, пока не осядут лишь относительно грубые частицы слюды и кварца. Очищенную таким образом суспензию затем откачивают в неглубокие баки, где осуществляется дальнейшая седиментация и классификация по размерам частиц (фиг. 28 и 29). После этого избыток воды удаляют на следующей стадии седиментации или с помощью фильтр-прессов. Наконец, влажную глину сушат в специальных печах. В настоящее время производится несколько торговых сортов каолина различного назначения. Для контроля качества полученного каолина его подвергают различным физическим испытаниям, в том числе гранулометрическому анализу, измерению усадки при сушке, вязкости и т.д.

## СОСТАВ

Благодаря совершенству обработки английский каолин относится к числу наиболее чистых. По содержанию кремнезема и глинозема его товарные сорта близки к чистому минералу каолиниту ( $46,5\% \text{SiO}_2$  и  $39,5\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Сумма щелочей не превышает 2%, содержание железа (в виде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) составляет от 0,5 до 1,2%. Пересчет на минеральный состав дает 80 – 95% каолинита и 5 – 15% слюды. Кроме того, присутствует немного кварца и второстепенные окислы, а также следы монтмориллонита. Органического вещества в основном нет.

## РАЗМЕРЫ ЧАСТИЦ

Размеры частиц у каолинов колеблются в более узких пределах, чем у осадочных глин. В табл. 11 приведен гранулярный состав нескольких стандартных сортов каолинов.

## ПЛАСТИЧНОСТЬ

Судя по данным табл. 11 и 12, в каолинах частицы крупнее, чем в комовых глинах, поэтому первые менее пластичны и менее прочны в сухом состоянии по сравнению со вторыми. Отсюда следует, что керамические массы из чистого каолина непластичны, "рассыпчаты" и трудны для работы. Поэтому в настоящее время для улучшения их свойств в каолиновые массы вводят пластифицирующие добавки. Наиболее обычные используемые добавки – комовые глины, бентонит и органические материалы.

Таблица 11  
Гранулярный состав каолинов, %

Тип каолина	Фракции, мкм		
	< 1	< 2	> 10
Фарфоровый	61	73	5
Костяной	36	47	13
Санитарная керамика	20	31	23
Грубокерамический	30	43	24

#### КАТИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА

Каолин имеет сравнительно небольшую емкость катионного обмена, колеблющуюся от 2 до 10 мэкв на 100 г. Главные обменные ионы — Н, Са, Mg, Na и К.

#### ДИСПЕРГАЦИЯ

Вследствие малой емкости катионного обмена для каолина требуется меньшее количество диспергатора, чем для осадочных глин. Каолин также более чувствителен к сверхдиспергации. Один силикат натрия не обеспечивает полной диспергации. Более эффективны полифосфаты, но суспензии, полученные с их использованием, не очень стабильны и, вероятно, агрессивно воздействуют на формы в тех случаях, когда изделия получают способом литья под давлением.

#### ПРОЧНОСТЬ В НЕОБОЖЖЕННОМ СОСТОЯНИИ

Прочность необожженного каолина после сушки при 110° ниже, чем у комовых глин (см. ниже), что, по-видимому, обусловлено большей величиной частиц и малым содержанием или отсутствием органического вещества. Установлены величины от 0,4 до 2,7 MN · м<sup>-2</sup> (1 MN · м<sup>-2</sup> равен 10 кг/см<sup>2</sup>).

#### ЦВЕТ

Корнуоллский каолин особенно ценится за белизну в сыром и обожженном состояниях, что обусловлено, несомненно, малым содержанием окиси железа. Белизна в сыром состоянии особенно важна для бумажной промышленности, и поэтому цвет используемого с этой целью каолина периодически контролируется соответствующими приборами.

Линейная усадка каолина, обожженного при 1280°, колеблется от 10 до 13%. Вследствие относительно низкого содержания щелочей при 1200° у каолина ощутимого спекания не происходит.

### ДРУГИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАОЛИНОВ

Лишь на немногих месторождениях Европы и Америки развиты столь чистые каолины, как в Сент-Остелле. Похожие на корнуоллские каолины остаточные глины обнаружены в центральной части Франции. Каолин высокой чистоты одного из месторождений используется для изготовления фарфора. В ФРГ к числу наиболее важных относится месторождение Хиршау в Баварии. Каолины хорошего качества развиты также близ Тиршенрейта, а в ГДР — у Шнееберга и Зейлитца в Саксонии. Хорошо известное месторождение каолина высокой чистоты установлено у Седлеца близ Карловых Вар, ЧССР.

Главные месторождения остаточных каолинов США залегают в пределах полосы протяженностью 500 миль, протягивающейся из Вермонта до Джорджии и Южной Каролины и вдоль долины Миссисипи. Западнее этой полосы также встречены немногие разобщенные месторождения каолинов. Главные из них расположены близ Сирус-Пайна в Северной Каролине. Глины Джорджии и Флориды обладают низким содержанием железа и пригодны для бумажного производства и получения беложгущейся керамики. В отличие от английских каолинов они имеют осадочное (мел) происхождение. Немногие месторождения каолинов хорошего качества встречены в Канаде. В Квебеке и северной части Онтарио, однако, они не разрабатываются из-за дорогостоящей технологии очистки. Месторождения остаточных глин типа каолина встречены в Бреклуфе и Нордхуке близ Кейптауна, ЮАР.

### КОМОВЫЕ ГЛИНЫ

Комовые глины в Великобритании представляют собой осадочные образования, отложившиеся в эоцене и олигоцене. Свое название они получили в связи с тем, что первоначально они извлекались в виде "комков" или "шаров" ("balls" — болклей). Комовые глины — важное сырье, используемое как в Англии, так и за рубежом. Во всем мире месторождений глин такого типа и качества известно немного. Тщательное исследование многочисленных образцов комовых глин показало, что их состав меняется в широких пределах, поэтому разграничить их только по составу невозможно; для этой цели необходимо учитывать еще и условия локализации и геологический возраст конкретных месторождений.



Ф и г. 30. Районы распространения комовых глин.

1 — Северо-дево́нский гранитоидный массив; 2 — Южно-дево́нский; 3 — Дорсетский; 4 — Дартмурский.

Площади, в пределах которых разрабатываются комовые глины, сравнительно невелики и ограничены следующими районами: долиной Бови и Тейгна близ Ньютон-Аббота в южной части Девона; депрессией близ Торрингтона в северной части Девона; близ Уэйрхема и замка Корф на острове Пербек; близ Уимборна, Дорсет (фиг. 30).

Довольно близки к кремнеземистым комовым глинам так называемые глины ФРГ (например, месторождения Гросс-Аллмероде и Клингинберг). Месторождение у Вестервальда (ГДР) сложено беложгущимися тонкозернистыми пластинчатыми глинами, состоящими преимущественно из неупорядоченного каолинита и кварца с некоторой примесью слюдистого материала.

Главные месторождения комовых глин в США залегают в Кентукки и Теннесси, но имеются также во Флориде, Алабаме и Нью-Джерси. Эти глины имеют раннеэоценовый возраст и иногда залегают в ассоциации с прослойками лигнита. Недавно месторождения комовых глин были обнаружены в Мексике.

Единственное месторождение комовых глин в Канаде приурочено к формации Уайтмад; она находится в южной части провинции Саскачеван. Эти глины использовали для изготовления фаянса, керамических изделий и облицовочных кирпичей. В ЮАР обнаружены глины, очень близкие к английским комовым глинам. Залежи их установлены у Стелленбоша около Кейптауна, а также близ Албертини восточнее Кейптауна и в Витватерсранде (Трансвааль).

Метод добычи этих осадочных глин зависит от глубины залегания, угла падения пласта, твердости глины и мощности вскрыши. Подземная добыча обычно рентабельна лишь в том случае, если глина отличается высоким качеством и совместно с ней можно добывать какое-либо другое полезное ископаемое, например каменный уголь. При неглубоком залегании глиняного пласта применяется открытая добыча.

При открытой разработке перекрывающие породы и почву удаляют экскаваторами и бульдозерами и вскрытую глину затем извлекают пневматическими лопатами и подают в грузовые автомашины ленточным перегружателем (фиг. 31 и 32). Подземную добычу редко производят глубже 40 м от дневной поверхности. Глину доставляют непосредственно на поверхность механическим экскаватором. От главной шахты радиальных горизонтальных выработок не проходят, как это делается обычно при добыче каменного угля.

#### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

В табл. 12 даны пределы колебаний состава комовых глин. Если включить в число рассматриваемых разновидностей и так называемые кремнеземистые глины, то максимальное содержание  $\text{SiO}_2$  достигнет 80%, а минимальное содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  понизится до 15%. За этими пределами состава породы уже рассматривают не как глины, а как пески или суглинки.

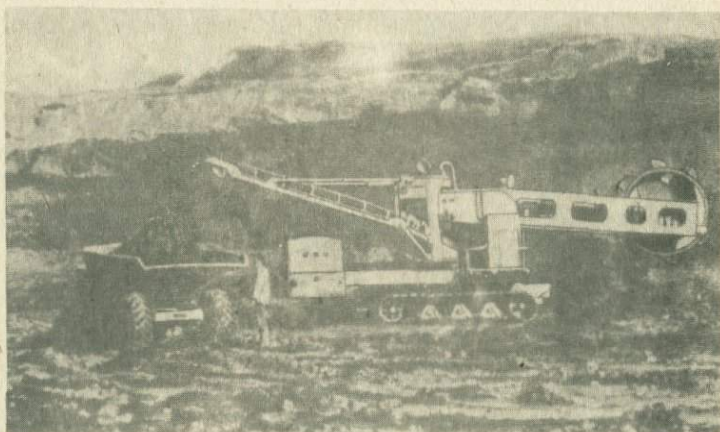
Главный глинистый минерал комовых глин — каолинит различной степени упорядочения, как это уже отмечалось в гл. 3. Главные примеси — кварц и слюда (возможно, типа иллита); малые примеси представлены органическим веществом (иногда до 15%), окислами железа и титана. Комовые глины в зависимости от окраски в сыром состоянии подразделяют на разновидности: "голубые", "черные", "цвета слоновой кости". Черная окраска обусловлена присутствием органического вещества, тогда как цвет слоновой кости связан с примесью окиси железа. Наблюдающаяся иногда голубая окраска, вероятно, обусловлена рассеянием света очень тонкими глинистыми частицами.

Органическое вещество комовых глин, как уже отмечалось, относится к типу лигнита. Анализ последнего дал следующий химический состав (за вычетом минеральных примесей), вес. %:

Углерод	68,52
Водород	5,10
Азот	0,68
Сера	4,67
Кислород	21,03



Ф и г. 31. Горнодобывающая горная машина на подземном руднике.



Ф и г. 32. Ковшовый роторный экскаватор на открытых разработках глин.

В настоящее время из этих компонентов точнее всего определяется углерод с использованием усовершенствованного метода окисления, при котором анализу не мешает присутствие карбоната в любом количестве. Допустив, что органическое вещество в комовых глинах имеет состав лигнита, мы без труда можем вычислить общее его количество в глине после определения содержания одного лишь углерода, умножив эту величину на коэффициент 1,46 (100/68,52), со

## Химический состав комовых глин

Компонент	Предел колебаний состава, вес. %
$\text{SiO}_2$	40 — 60
$\text{Al}_2\text{O}_3$	25 — 40
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,25 — 4,0
$\text{Na}_2\text{O}$	0 — 0,75
$\text{K}_2\text{O}$	0,5 — 4,0

ответствующий отношению суммарного органического вещества к количеству в нем углерода.

Выше уже указывалось, что органическое вещество комовых глин состоит из двух главных составных частей — битумов и лигнина-гумуса. Установлена возможность селективного определения этих групп и, следовательно, прямого измерения количества суммарного органического вещества. Такие прямые определения показали, что величина отношения суммарного органического вещества к углероду слегка колеблется в зависимости от относительных количеств двух органических групп, хотя в среднем она составляет около 1,5, находясь в хорошем соответствии с той же величиной, получаемой при анализе лигнита. Таким образом, мы имеем быстрый и удобный способ вычисления содержания органического вещества, что значительно облегчает и пересчет химических анализов на общий минеральный состав. Важно помнить, что изложенные выше соображения имеют силу лишь применительно к комовым глинам, органическое вещество в которых относится к типу лигнита; у других типов глин эти соотношения могут быть другими.

## ГРАНУЛЯРНЫЙ СОСТАВ КОМОВЫХ ГЛИН

В табл. 13 приведены средние гранулярные составы комовых глин, взятых из трех главных районов их распространения. Как можно видеть, во всех трех случаях существенную долю составляют частицы размером менее 0,005 мм. Не учтенный в этой таблице материал (частицы с диаметром свыше 0,1 мм) не имеет для нас существенного значения, так как, вероятно, он представлен кварцем и другими грубозернистыми примесями.

Уместно подчеркнуть еще один аспект определения размеров частиц. При гранулярном анализе глин неизменно используют метод седиментации в водных суспензиях, сопровождающийся центрифугированием в случаях, когда присутствуют частицы с радиусом менее 0,01 мм. Это испытание дает достоверные результаты лишь при условии пред-

Таблица 13

Средний гранулярный состав пластичных комовых глин, %

Район	Фракции, мкм						Сумма
	< 0,05	0,05 — 0,10	0,10 — 0,25	0,25 — 0,50	0,50 — 0,75	0,75 — 1,0	
Северный Девон	12,0	15,4	24,3	12,5	5,5	4,7	74,4
Южный Девон	9,6	15,7	29,2	17,9	5,8	3,7	81,9
Дорсет	15,7	19,5	24,7	13,1	5,2	2,9	81,1

варительной диспергации глины, осуществляемой с использованием химических дефлокулянтов. Поскольку каждое зерно глины состоит из очень большого количества кристаллитов (называемых "предельными частицами"), для разрушения сил агломерации зерен под воздействием воды требуется большое время. При обычном испытании разобщения зерен на тонкие частицы добиваются встряхиванием суспензии вручную и введением в качестве диспергирующего агента коллона (гексаметафосфат натрия). Однако исследования автором огнеупорных глин показали, что более эффективны другие методы диспергирования, например обработка ультразвуком, в результате которой сложные зерна разобьются эффективнее и получается большее количество частиц с размерами меньше микрона. Поскольку дальнейшее исследование подтвердило, что при такой обработке кристаллиты совершенно не разламывались, стало очевидным, что увеличение выхода "тонких" частиц обусловлено простым разрушением твердого агрегата на составные части. Следует добавить, что огнеупорные глины, вероятно, диспергируются более трудно, чем другие глины.

#### УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ

Данные об удельной поверхности комовых глин немногочисленны. Наиболее достоверная средняя величина этого параметра у них составляет около  $20 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ .

#### УСУШКА

Усадка при сушке комовых глин довольно велика. При испытаниях английских комовых глин отмечались ее величины до 15% при содержании воды затворения от 10 до 32%. В практике керамического производства введение непластичных материалов совместно с комовыми глинами в керамические массы весьма значительно снижает усадку последних. Теоретические аспекты явления усадки рассматриваются ниже, здесь же отметим, что наибольшие величины усадки обычно обусловлены повышенным содержанием тонких частиц.

#### ПРОЧНОСТЬ В СУХОМ СОСТОЯНИИ

Для комовых глин характерна высокая прочность в необоженном состоянии, что практически используется в производстве керамических изделий. В последние годы возникла практика введения небольших количеств комовых глин в керамические массы на основе остаточного каолина для улучшения прочности и пластичности последних. Повышенная прочность комовых глин в необоженном состоянии обусловлена преимущественно их высокой тонкозернистостью и присутстви-

ем органического вещества. Роль последнего может быть очень велика. Опыты автора показали, что введение в каолин гумусовой кислоты в количестве всего лишь 0,1 вес. % увеличивает твердость на 100%.

*Прочность на разрыв* у комовых глин достигает величины  $6,9 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2}$ . При этом максимальные значения этого показателя обычно свойственны "черным" комовым глинам.

#### **КАТИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА И ДИСПЕРГАЦИЯ**

Главный глинистый минерал в комовых глинах в подавляющих случаях — неупорядоченный каолинит с повышенной емкостью катионного обмена порядка 30 — 40 мэкв на 100 г. Однако, поскольку в этих глинах присутствуют неглинистые примеси, которые не влияют на емкость катионного обмена, эта величина практически у природных глин бывает ниже, в среднем она составляет 15 мэкв на 100 г. Вследствие повышенной способности к катионному обмену комовые глины активно взаимодействуют с диспергаторами. Тем не менее количество диспергаторов, необходимых для полной диспергации комовых глин, больше, чем у каолинов. Комовые глины с высоким содержанием органического вещества способны выдерживать значительные избытки вводимого диспергатора. Работами автора показано, что органическое вещество сильно влияет на величину емкости катионного обмена комовых глин.

#### **РАСТВОРИМЫЕ СОЛИ**

Несмотря на то что изредка в комовых глинах фиксируется содержание растворимых солей до 1%, в среднем для глин этого типа Девонского и Дорсетского районов оно составляет 0,1 — 0,2% и обычно бывает ниже верхнего допустимого предела. При содержании растворимых солей выше примерно 0,5% могут возникнуть трудности с диспергацией глин, используемых для изготовления керамических изделий методом литья под давлением. В основном растворимые соли, установленные в комовых глинах, представлены сульфатами кальция и магния, хотя в виде следов встречены и хлориды.

#### **ЦВЕТ ЧЕРЕПКА**

В производстве многих видов керамики важно, чтобы глины после обжига имели белый цвет или близкую к белому светлую окраску, и чаще всего комовые глины вполне удовлетворяют этому требованию. Глины южной части Девона после обжига приобретают окраску от белой до светлокремовой, а глины Дорсета — цвет слоновой кости, коричневый или красный.

Главные факторы, определяющие цвет черепка, — содержание окиси железа, состояние окисленного железа после обжига, способ его вхождения в вещество и степень спекания керамической массы. Принято считать, что окиси кальция и магния уничтожают красноватую окраску, обусловленную окисью железа, тогда как органическое вещество (например, в "черных" глинах) может осветлять окраску вследствие перевода железа в закисное состояние.

## СПЕКАНИЕ

Степень спекания глин при некоторой данной температуре определяется преимущественно типом и количеством флюсующих окислов, а именно окисей натрия, калия, кальция и магния. Дорсетские комовые глины и некоторые глины южной части Девона спекаются при температуре 1100°. У глин северной части Девона и остальных южнодевовских глин спекание начинается лишь при 1200°.

## ПЛАСТИЧНОСТЬ

Комовые глины Великобритании — наиболее пластичные каолиновые глины. В последние годы методы измерения пластичности значительно усовершенствовались, однако в прошлом они имели полуколичественный характер, обычно были субъективны и основывались на индивидуальной оценке рабочих характеристик сырья. Полнее вопросы пластичности глин рассматриваются в гл. 7. Здесь же отметим, что в комовых глинах, как и в других осадочных глинах, пластичность обусловлена преимущественно неупорядоченным каолинитом. Кварц и другие минералы-примеси снижают пластичность. Имеются, однако, доказательства, что на пластичность имеет некоторое влияние и иллит. Установлено также, что пластичность комовых глин резко увеличивается с увеличением в них органического вещества. Особенно пластичны среди всех их разновидностей так называемые "черные" глины, обогащенные органическим веществом.

## ОГНЕУПОРНЫЕ ГЛИНЫ

Огнеупорные глины Англии представляют собой осадочные образования карбонового возраста. Основная масса огнеупорных глин приурочена к Угленосной толще или к формации Милстоун-Грит. Под термином "огнеупорная глина" подразумевается жаростойкость. Значительная часть глин Угленосной толщи действительно обладает этим свойством. Однако другие глины этой же формации — не настоящие огнеупорные, хотя и могут быть использованы для производства санитарного фаянса, метлахской плитки, строительного кирпича и т.д.

Высокая огнеупорность глин определяется присутствием большого количества (30 – 40%) глинозема и низким содержанием щелочей (меньше 1%). Огнеупорные глины в процессе своей послеседиментационной эволюции подвергались значительному давлению, поскольку они были погребены под мощными толщами других осадков. Это обусловило их повышенную твердость и компактность. Так называемые подугольные глины, залегающие непосредственно под пластами каменного угля, наиболее пластичны из огнеупорных глин Англии.

#### РАСПРОСТРАНЕНИЕ ОГНЕУПОРНЫХ ГЛИН В ВЕЛИКОБРИТАНИИ

*Нортумберленд и Дарем.* Почти во всех случаях глины в этих графствах добываются попутно на угольных шахтах и разрезах. Содержание глинозема в глинах колеблется в пределах от 28 до 36%, при этом оно в целом несколько выше в даремских огнеупорных глинах. В зависимости от содержания глинозема глины этого района используются для производства санитарного фаянса или огнеупоров.

*Кембриа.* Залежи огнеупорных глин в Кембрии распространены главным образом на побережье и, как их непосредственное продолжение, в пределах моря: от Уайтхейвена они прослеживаются к югу до Уигтона. Единственное важное месторождение эксплуатируют близ Лоуке, в пяти милях южнее Уоркингтона, где разрабатываются глины горизонта Миклем с содержанием глинозема около 35%. Эти глины используют для производства огнеупорных кирпичей и сталелитейных форм. Аналогичные глины развиты близ угольных копей Сент-Хелинс, непосредственно севернее Уоркингтона, но в настоящее время они здесь не добываются.

*Ланкашир и частично Чешир.* Огнеупорные глины в этих двух графствах развиты в пределах треугольной площади, соответствующей угольному бассейну в границах от Колне – на севере до Хайтона – на юго-западе и Стокпорта – на юго-востоке. Кроме того, выходы глин образуют узкую полосу, протягивающуюся до Макклесфилда и Чапел-эн-ле-Фрита. Наиболее ценные огнеупорные глины в этом районе – подугольные глины разрабатываемого каменноугольного месторождения Маунтин в горном округе Блэкберн-Вернли. Подугольные глины добываются также в Уигене, в горных округах Хорупч и Сент-Хелинс и близ Стокпорта, Макклесфилда, Силдхема и Болтона.

*Северный Стаффордшир.* В этом районе огнеупорные глины развиты в пределах одноименного угленосного поля в районах Конглтона на севере, Лонгтона на юге, Оукемора и Мадели на востоке. Значительная часть глин здесь не обладает высокой огнеупорностью, частично их используют для производства кирпича и черепицы.

*Южная часть Стаффордшира и Вустершир.* И в этом случае огнеупорные глины ограничены пределами угленосного поля: от Арми-тейджа на севере до Хейлсоуена на юге, Уолверхемптон на западной и Уэльселл на восточной границах. Известное месторождение этого горного округа расположено в Сторбридже. Очень ценились здесь огнеупорные глины Старого рудника с содержанием глинозема от 25 до 40%. В настоящее время они выработаны, и сейчас добывают глины из глубже залегающих пластов с содержанием глинозема 30 — 40%, разведанные запасы которых достаточно велики. Эти разработки названы Новым глиняным рудником. Добывающиеся здесь глины используются в зависимости от степени их огнеупорности для производства огнеупорного кирпича, санитарного фаянса и глазурованных труб.

*Уорикшир.* Наиболее важная площадь распространения глин в этом районе заключена между Темуэртом и Ньюнином (так называемые ньунитонские глины). Эти глины не очень огнеупорны, но их используют для производства строительного кирпича, глазурованных труб и химически стойкой керамики.

*Дербишир и Лестершир.* В этих графствах огнеупорные глины локализуются в двух районах: 1) близ Суодлинкота, Черч-Гресли и Вудвилла и 2) восточнее долины Эрруош. Эти глины менее огнеупорны по сравнению с глинами района Сторбриджа, поскольку в них присутствует около 4% извести, магнезии и щелочей.

*Йоркшир.* Здесь развиты глины весьма различного состава. Месторождения их концентрируются преимущественно в горных округах Лидса и Галифакса. Во многих случаях они пригодны для получения высококачественных огнеупорных кирпичей. Другие, менее огнеупорные, идут на изготовление труб и плиток. Несколько менее огнеупорные глины с повышенным содержанием кремнезема добывают в горных округах Хаддерсфилд и Шеффилд.

*Линкольншир.* Промышленно важные месторождения в этом графстве расположены лишь в Стемфордском горном округе.

*Шропшир.* Угленосная площадь этого графства от Доррингтона протягивается на юг почти до Бьюдли и Стоктона (Вустершир), но огнеупорные глины сосредоточены в угленосном районе преимущественно в пределах горного округа Колбрукдейл. Эти глины засорены железистокарбонатными конкрециями, но тем не менее их используют для получения облицовочной и половой плиток.

*Шотландия.* Огнеупорные глины Шотландии, вероятно приуроченные к Угленосной толще, развиты преимущественно в долине Форт-Клайда. В наиболее огнеупорных из них, особенно в месторождениях Гленбойг и Боннибридж, содержание глинозема составляет почти 40%. Надугольные глины Эршира, для которых характерно присутствие свободного глинозема в виде боксита, естественно, обладают и высокой

огнеупорностью. Из всех этих глин можно получать высококачественные огнеупорные изделия. Глины с несколько меньшей огнеупорностью, подобные разрабатываемым близ Бархеда, используют для производства обычного огнеупорного кирпича и санитарного фаянса. Глины распространены и в ряде других районов Шотландии, но все они менее огнеупорны и имеют лишь местное значение.

*Северный Уэльс.* Здесь известно лишь несколько промышленных месторождений близ Молда, Юле, Бакли, Руабона и Урексхема.

*Южный Уэльс.* Главные разработки огнеупорных глин в этом районе производят в окрестностях Уэта, Суонси, Льянелли, Мертир-Тидвила и Понтиприта. Большая часть уэльских глин содержит повышенное количество кремнезема и отличается лишь умеренной огнеупорностью.

*Северная Ирландия.* Несколько месторождений глин разрабатывается в графстве Тирон. В большинстве своем они некондиционны и для получения огнеупоров непригодны, но частично представляют собой достаточно пригодное сырье для производства глазурованных труб.

#### **ДРУГИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ ГЛИН**

Типичные огнеупорные глины в Европе имеют довольно ограниченное распространение. В ФРГ их месторождения есть в долине Лана близ Лимбурга, в Вестервальде между Рейном и Ланом, а также у Пфальца, Мейссена и Лейтендорфа. Из других стран можно назвать Австрию (Оберпфальц), Францию (Нормандия) и Чехословакию.

Многочисленны месторождения огнеупорных глин в США. В частности, имеющие важное значение месторождения расположены в Кентукки, Огайо, Миссури и Пенсильвании. Гораздо меньше высокосортных огнеупорных глин в Канаде. Здесь заслуживают быть отмеченными меловые глины формации Уайтмад в Саскачеване, глинистые сланцы мелового и третичного возрастов в горах Самес, Британская Колумбия, а также низкосортные меловые огнеупорные глины Новой Шотландии.

В ЮАР огнеупорные глины обнаружены в районе Витватерсранда. Аргиллиты (флинтклеи) развиты в пределах региона от Претории до Белфаста (Трансвааль). Разновидность иллит-каолинитовых глин, используемых как в керамической, так и огнеупорной промышленности, установлена близ Грехемстоуна (восточная часть Капской провинции).

#### **ДОБЫЧА ОГНЕУПОРНЫХ ГЛИН**

Добыча только одних огнеупорных глин производится открытым способом, однако попутно с каменным углем их извлекают и при подземных разработках.

Некоторое представление о составе огнеупорных глин Англии можно получить из табл. 14, в которой приведены пределы и средние содержания компонентов в глинах ряда районов, используемых в производстве санитарного фаянса и керамической плитки. Как можно видеть, колебания состава весьма значительны. Так, в целом по 126 анализам содержание кремнезема колеблется от 44,5 до 81,4%, а глинозема — от 11,9 до 37,8%. Необходимо отметить, что эти данные не включают, конечно, более огнеупорные глины, используемые в производстве огнеупорных кирпичей, в которых содержание глинозема может быть около 40%. Наибольшее содержание углерода (определен методом сжигания) во всей серии анализов в целом 5,7%, т.е. значительно меньше, чем в комовых и кирпичных глинах. Содержание углерода представляет определенный интерес в связи с его влиянием на некоторые физические свойства и поведение при обжиге.

### РАЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Главные минералы огнеупорных глин — плохо окристаллизованный (неупорядоченный) каолинит, слюда и кварц. Часто также присутствуют в виде малых примесей органическое вещество, карбонаты кальция, магния и железа, пирит, водные окислы железа и анатаз (форма  $TiO_2$ ). Интересно отметить, что в отличие от огнеупорных глин, для которых характерна небольшая примесь карбонатов, в комовых глинах практически нет карбонатного вещества. Никакого объяснения этому соотношению пока не найдено.

Содержания главных минералов вычисляют из данных химических анализов, исходя из идеальных формул минералов. Полученные таким образом величины составляют так называемый рациональный анализ (табл. 14).

### ГРАНУЛЯРНЫЙ СОСТАВ

В табл. 14 показано распределение частиц по размерам для ряда огнеупорных глин. К сожалению, нет данных о количествах наиболее тонких субмикронных фракций. Доля этих коллоидных частиц определяет многие физические свойства. Можно, однако, отметить один несомненный факт — глины северных районов Британских островов в целом более крупнозернисты, чем глины, развитые на юге Великобритании. Это соотношение увязывается с принятыми представлениями об условиях отложения глинистого вещества в карбоновое время. Полагают, что снос материала текучими водами происходил в направлении с севера на юг. При этом относительно грубые частицы должны

## Состав и некоторые свойства огнеупорных глин различных районов Великобритании

Компонент, свойства	Южный Мидлендс		Йоркшир		Нортумберленд и Дарем		Шотландия		Стаффордшир и Шропшир	
	среднее	пределы	среднее	пределы	среднее	пределы	среднее	пределы	среднее	пределы
Химический состав, вес. %										
SiO <sub>2</sub>	56,5	45,9 – 67,3	60,1	53,4 – 76,5	59,5	48,6 – 81,6	57,4	44,5 – 79,6	60,9	44,5 – 71,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,6	19,4 – 33,2	25,7	15,5 – 30,0	26,0	12,2 – 32,5	26,4	11,9 – 37,8	23,7	16,7 – 33,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,4	1,3 – 5,6	1,7	0,8 – 2,8	1,6	0,6 – 3,4	1,9	0,7 – 4,2	2,2	1,1 – 4,4
TiO <sub>2</sub>	1,5	1,3 – 2,1	1,2	1,0 – 1,6	1,2	1,0 – 1,6	1,2	0,7 – 1,9	1,3	1,1 – 1,5
CaO	0,3	0,1 – 0,8	0,4	0,2 – 0,5	0,4	0,1 – 0,8	0,3	0,1 – 0,6	0,3	0,0 – 1,6
MgO	0,5	0,2 – 0,7	0,5	0,2 – 0,8	0,5	0,2 – 0,8	0,5	0,2 – 1,0	0,6	0,0 – 1,7
Na <sub>2</sub> O	0,2	0,1 – 0,5	0,15	0,1 – 0,3	0,1	0,0 – 0,3	0,1	0,0 – 0,4	0,2	0,0 – 0,4
K <sub>2</sub> O	1,4	0,4 – 2,6	1,3	0,7 – 2,7	1,7	0,9 – 2,6	1,2	0,2 – 1,7	1,8	0,8 – 3,5
П.п.п.	0,6	6,8 – 17,1	9,3	5,3 – 12,6	9,0	3,9 – 13,1	10,9	4,4 – 14,8	8,9	5,6 – 19,6
SO <sub>3</sub>	0,4	0,1 – 1,0	0,5	0,2 – 1,1	0,2	0,1 – 0,4	0,3	0,1 – 0,4	0,3	0,1 – 1,8
Углерод	1,6	0,1 – 5,7	0,9	0,3 – 2,1	0,9	0,3 – 2,2	1,7	0,3 – 4,8	1,2	0,2 – 5,6
Минеральный состав, вес. %										
Каолинит	53,3	35,6 – 75,6	52,6	28,7 – 68,4	50,4	23,5 – 67,8	55,5	23,4 – 93,3	42,9	26,9 – 67,6
Слюда	14,8	6,5 – 25,8	12,6	6,5 – 27,8	15,7	7,6 – 24,0	12,1	2,2 – 28,9	17,7	5,8 – 30,6
Кварц	25,4	9,0 – 44,6	30,0	19,0 – 58,0	29,3	10,4 – 67,0	26,2	0,1 – 65,6	33,1	4,7 – 50,8
Углеродистое вещество	2,2	0,2 – 7,7	1,3	0,0 – 3,3	1,2	0,0 – 3,0	2,6	0,5 – 6,1	2,0	0,3 – 9,9
Гранулярный состав, %										
Фракции, мк										
< 0,1	9	4 – 12	4	3 – 6	3	2 – 7	3	2,5 – 7	–	–
0,1 – 2,0	38	9 – 47	24	17 – 30	22	9 – 30	29	13 – 53	49,8	33,0 – 83,5
2,0 – 5,0	19	10 – 26	13	8 – 20	13	8 – 18	14	3 – 23	22	8 – 35
5,0 – 10,0	9	1 – 15	10	6 – 28	11	5 – 18	9	0 – 19	12	2 – 21
10,0 – 25,0	10	5 – 17	12	8 – 17	14	4 – 20	10	1 – 16	10	0 – 31
Технологические свойства										
Рабочее влагосодержание, %	11,0	9,0 – 15,1	10,1	9,1 – 11,5	9,6	8,5 – 11,4	10,0	8,5 – 12,1	11,5	9,1 – 15,3
Предел прочности на разрыв в необожженном состоянии, MNm <sup>-2</sup>	2,16	1,07 – 3,72	2,10	1,17 – 3,31	1,83	1,31 – 3,45	2,19	1,24 – 4,07	2,96	1,52 – 5,79
Огнеупорность, °C	1647	1530 – 1710	1630	1460 – 1680	1662	1595 – 1700	1660	1490 – 1770	1595	1410 – 1720
Линейная огневая усадка, %	4,6	2,0 – 6,0	2,8	0,0 – 4,0	2,8	0,0 – 5,0	3,2	0,5 – 5,0	4,2	0,9 – 8,5

были осаждаться первыми, т.е. севернее, а более тонкий материал переносился дальше на юг.

### *КРИТИЧЕСКОЕ ВОДОСОДЕРЖАНИЕ*

Поскольку критическое водосодержание представляет собой меру воды, остающейся в порах испытуемого образца глины в момент прекращения усадки (см. ниже), оно должно быть связано со степенью упакованности частиц, т.е. с распределением их по размерам. Однако по данным табл. 14 видно, что у этих двух параметров какой-либо явной взаимной корреляции нет. Поэтому приходится предполагать, что появляется еще какой-то фактор. Вероятнее всего, более важное значение имеет степень флокуляции, которая детальнее рассматривается в гл. 8.

### *ПРОЧНОСТЬ В НЕОБОЖЖЕННОМ СОСТОЯНИИ*

Согласно данным табл. 14, в среднем по прочности в воздушно-сухом состоянии огнеупорные глины занимают промежуточное положение между комовыми глинами и остаточными каолинами. Хотя главный глинистый минерал в огнеупорных глинах и комовых глинах, по существу, один и тот же, но два фактора могут определять относительно пониженную прочность первых: а) большая доля в них кварца и других неглинистых минералов, б) высокая степень уплотнения сложных зерен, в результате чего они с большим трудом расщепляются на предельные частицы. Эти факторы еще в большей мере проявляются в глинистых сланцах.

### *ДИСПЕРГАЦИЯ*

Теоретическое рассмотрение явления диспергации приводится ниже, здесь же следует отметить несколько практических его аспектов. В качестве диспергатора огнеупорных глин при их использовании для получения изделий литьем под давлением чаще всего применяют смесь карбоната и силиката натрия в соотношении 1:1. Этот диспергатор удовлетворительно действует, видимо, в тех случаях, когда обменные катионы в глинах представлены преимущественно кальцием. Автор исследовал глины одного пласта, в которых кальциевая разновидность постепенно переходила в водородсодержащую. Оказалось, что Н-глина не диспергируется нормальным агентом 1:1. И хотя в этом случае диспергации удастся добиваться введением повышенного количества силиката или NaOH, тем не менее получить удовлетворительное литье под давлением с Н-глиной не удалось.

При гранулярном анализе в качестве диспергатора почти всегда используется колгон или смесь колгона и NaOH в соотношении 1:1. Эти диспергаторы очень эффективны в течение короткого времени, но недостаточно стабильны для того, чтобы их можно было использовать при литье под давлением.

### ОГНЕУПОРНОСТЬ

Огнеупорность глин оценивается сравнительно со стандартными пирометрическими конусами или, если испытание производится при контролируемых условиях, с температурой начала плавления в градусах Цельсия. Огнеупорность глин, пригодных для производства огнеупорных кирпичей, должна соответствовать конусу 30, соответствующему температуре 1670°.

Как уже отмечалось, в приведенных данных нет детальных сведений о глинах наивысшей огнеупорности, но по табл. 14 можно судить, что среди огнеупорных глин Шотландии с небольшим диапазоном величин, характеризующих это свойство, имеются и различия с очень высокой степенью огнеупорности (свыше 1770°). Наименьшие средние значения огнеупорности из пяти выделенных групп имеют глины Стаффордшира и Шропшира. Отметим, что наиболее огнеупорные глины из числа только что упомянутых неизменно обладают и самым высоким содержанием глинозема, например в шотландских глинах — 37,8%.

### ОГНЕВАЯ УСАДКА

Общая усадка глин при обжиге обусловлена постепенным заполнением порового пространства расплавленным материалом, который при охлаждении затвердевает в виде стекла. При достаточно продолжительном обжиге заполняется все поровое пространство. Такую керамическую массу, лишенную пористости, называют спеченной.

На величину усадки весьма заметно влияет примесь неглинистых минералов. С целью уменьшения усадки в керамические массы вводят предварительно обожженный материал (шамот). Поскольку процесс превращения кварца в тридимит или кристобалит сопровождается увеличением объема, повышенное содержание кварца в керамических массах уменьшает величину усадки при их обжиге. Высокое содержание щелочей (например, в виде слюды), наоборот, увеличивает огневую усадку, поскольку щелочи представляют собой сильные флюсы и, следовательно, обуславливают образование в большом количестве жидкой фазы при температуре обжига.

Поскольку реакции, осуществляющиеся в течение обжига, никогда не доходят до конца, гранулярный состав глин также должен влиять на огневую усадку. Например, если присутствуют крупные час-

тицы слюды, не все щелочи успевают высвободиться из них при обжиге, так как этим ионам приходится диффундировать сквозь твердое вещество большой толщины. При тонких размерах этих частиц флюсующее действие щелочей должно проявляться быстрее, так как диффузия ионов в таком случае происходит на относительно короткие расстояния.

### ВСПУЧИВАНИЕ

Некоторые глины, будучи нагретыми до высоких температур, не только начинают спекаться, но также весьма заметно разбухают. Такие глины для получения огнеупоров, работающих под нагрузкой, непригодны, но они очень ценны в качестве сырья для производства облицовочных кирпичей в сталелитейной промышленности, поскольку их расширение приводит к закрытию зазоров между смежными кирпичами.

Вспучивание глин при высоких температурах обусловлено в общем присутствием газовыделяющих веществ, в особенности сульфатов, сульфидов, карбонатов или фторидов. Однако не менее важно, чтобы глины были относительно легкоплавкими; в последнем случае у поверхности кирпичей возникает непроницаемый слой, предотвращающий выделение газа. Таким образом, критическое значение, вероятно, приобретает степень вязкости жидкости, образующейся при высоких температурах. Если ее вязкость слишком мала, газы могут насильственно проникнуть сквозь жидкость, и никакого вспучивания не произойдет. Если же вязкость жидкости слишком велика, давление может оказаться больше внутреннего давления газов, и вспучивание также будет предотвращено. Известно также, что углеродистое вещество может вызывать вспучивание при низких температурах в тех случаях, когда спекание проявляется до того, как произойдет полное сгорание углерода.

Время от времени предпринимаются попытки искусственно вызвать вспучивание путем введения в огнеупорные глины таких добавок, как сульфат кальция. Однако эти попытки не всегда оказываются успешными, поскольку на вспучивание влияют многие критические факторы.

### СПЕКАНИЕ

Все пробы исследованных огнеупорных глин Саут-Мидленда, Йоркшира, Нортумберленда, Дарема и Шотландии при температуре  $1200^{\circ}$  не спекались, а пористость после обжига у них составляла в среднем около 20%. В стаффордширской же и шропширской группах из 64 проб в шести при температуре  $1200^{\circ}$  произошло полное спекание, что соответствует их меньшей средней огнеупорности.

По традиции считали, что в среднем по пластичности огнеупорные глины занимают промежуточное положение между каолинами и комовыми глинами. Это представление в последнее время подтвердилось определениями на пластометре сжатия и другими методами. Подугольные глины, т.е. залегающие непосредственно под пластами каменного угля, пластичнее глинистых сланцев. Пластичность огнеупорных глин может увеличиваться при выветривании, которое приводит к расцеплению твердых, плотных составных зерен, в связи с чем вода получает доступ к отдельным глинистым частицам.

В отличие от комовых глин органическое вещество огнеупорных глин сродни битуминозному каменному углю, что не увеличивает их пластичности.

## КИРПИЧНЫЕ ГЛИНЫ

### РАСПРОСТРАНЕНИЕ КИРПИЧНЫХ ГЛИН В ВЕЛИКОБРИТАНИИ

В то время как требования к беложгушимся керамическим и огнеупорным глинам четко определены и жестки, по отношению к кирпичным глинам они значительно менее строги. Состав кирпичных глин может меняться в широких пределах, что не мешает в этих целях использовать осадочные глины различного геологического возраста. По этой последней причине кирпичные глины классифицируют по возрасту вмещающих геологических формаций (табл. 8).

*Девонские отложения.* Глинистые осадки девонского возраста используют для производства кирпичей в Южном Девоне (близ Торквея), в Корнуолле, а также в окрестностях Кардиффа и Ньюпорта.

*Карбоновые отложения.* Для кирпичного производства широко используют неогнеупорные глины карбона, особенно приуроченные к Угленосной толще. Их разрабатывают в горном округе Глазго и поблизости от Дарема и Ньюкасл-апон-Тайна. Кроме того, к этой же толще относятся эксплуатирующиеся кирпичные глины близ Лидса, Галифакса, Хаддерсфилда и Уэйкфилда (Йоркшир), Мансфилда (Ноттингемшир), Ашби-де-Ла-Зуша и Мишема (Лестершир), Ньюитона (Уорикшир), Типтона, Билстона, Уилленхолла и Уэльселла (Западный Мидлендс), Бристоля (Эйвон), Кардиффа (Гламорганшир) и Руабона (Клайд).

*Кейперские мергели.* Группа глинистых осадков триасового возраста слагает залежи в пределах полосы, протягивающейся через страну от Сидмута (Девон) до устья Тиса. Эти глины используются в кирпичном производстве близ Бирмингема, Мейперли (Ноттингемшир) и Лестера. Нередко их использованию препятствует загрязненность каменной солью и гипсом ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

*Оксфордские глины.* Эти юрские осадки, обогащенные органическим веществом, разрабатываются близ Блетчли (Бакингемшир), Кемпстона, Хардуина, Лейтон-Буззарда и Стьюартби (Бедфордшир), а также близ Петерборо (Кембриджшир). Примерно 40% общего производства кирпича в Великобритании связано с использованием глин этой группы.

*Гастингсовы слои.* Эти глины раннемелового возраста перемежаются с песками. Они используются для получения кирпича близ Гастингса и Бексхилла.

*Вельдские глины.* Эти глины, также раннемелового возраста, распространены и разрабатываются в Сассексе, на острове Пербек (Дорсет) и в пределах части острова Уайт.

*Глины формации Голт.* Входя в состав верхнемеловых отложений, глины Голт слагают узкую полосу, протягивающуюся через Дорсет и Уилтшир, от Шафтесбери (Уилтшир) до района севернее Абботсбери (Дорсет). Далее они вновь появляются у Уэстбери и прослеживаются до Девайзеса (Дорсет) и, наконец, вновь обнажаются на востоке в пределах Гэмпшира, Беркшира, Оксфордшира, Бакингемшира, Бедфордшира и Кембриджшира. Одна ветвь выходов этих глин пересекает Сарри, Сассекс и Кент. Глины Голт голубовато-серые и голубовато-черные; они отлагались как морские осадки. Используются эти глины для производства кирпича, дренажных труб и черепицы (близ Истборна), а также на кирпичных заводах в Шафтсбери и Девайзесе.

*Эоценовые отложения.* Глины этого возраста распространены преимущественно в двух районах — в Гэмпширском и Лондонском бассейнах. В ряде местностей их используют как кирпичные. К ним относятся отложения с местными названиями — слои Ридинг, Лондонские глины, Браклешемские слои (остров Уайт) и глины Бартон (Гэмпшир).

*Олигоценые отложения.* Глины этой группы развиты лишь в Гэмпширском бассейне и в Девоншире. Используются часть слоев Хидон близ Бурнемоута и слои Хемпстед (остров Уайт).

*Плиоценовые отложения.* Глинистые продукты этого возраста разрабатываются в нескольких местах в Восточной Англии (Норфолк и Саффолк). В значительной мере они непригодны даже для кирпичного производства, так как сильно засорены известковым материалом и легкоплавки.

*Плейстоценовые и голоценовые отложения.* К этой группе относятся *аллювиальные* глины, развитые в некоторых речных долинах, особенно в эстуарии Хамбера и на побережье Линкольншира, в долинах Пиккеринга, Йорка, Темзы, Медузы и в окрестностях Бриджуотера. Кирпичные суглинки представлены отложениями речных долин, их

склонов и террас. Они развиты в долине Темзы, в северной части Кента и в эстуариях Форта, Тея и Клайда. Многие из давно известных залежей кирпичных суглинков почти выработаны.

*Валунные глины* ледникового происхождения встречаются в голоценовых и современных отложениях, и, как свидетельствует их название, они ассоциируются с галечниками и щебнистыми скоплениями. Эти глины распространены местами в пределах Восточной Англии, Лестершира, Стаффордшира, Шропшира, Уэльса, в северной части Англии и в южной части Шотландии. Кирпичные производства, использующие валунные глины, сосредоточены близ Бакли (Клайд), Манчестера, около Пила (остров Мэн) и у Садбери (Саффолк).

#### *ДРУГИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КИРПИЧНЫХ ГЛИН*

В Канаде для получения облицовочных кирпичей используют относительно мало огнеупорные глины формации Уайтмад, развитой в Саскачеване. Такую же продукцию производят из меловых глин близ Кергвенана, Манитоба, а также из глин близкого возраста в Новой Шотландии.

В Южной Африке высококачественные кирпичные глины развиты в Трансваале в пределах территории радиусом в пятьдесят миль от Иоганнесбурга; в западной части Капской провинции близ Капского полуострова; в Натале, около Дурбана и Питерморицбурга; у Бломфонтейна, Оранжевый свободный штат; около Грехемстоуна, восточная часть Капской провинции.

#### *СОСТАВ КИРПИЧНЫХ ГЛИН*

Главные минералы кирпичных глин — неупорядоченный каолинит, хлорит и иллит; примеси представлены кварцем и органическим веществом. Среди кирпичных глин выделены также разновидности, состоящие исключительно из иллита (без каолинита), глиноподобные свойства которых обусловлены хлоритом или иллитом. В отдельных месторождениях могут быть также примеси ряда окислов, карбонатов, сульфидов и др. В связи с тем, что состав ряда минералов в кирпичных глинах, особенно хлорита, переменный, производить расчеты "рационального анализа", подобные выполняемым для комовых глин, становится затруднительным.

Химический состав кирпичей, изготовленных из глин различного возраста (табл. 15), заметно изменчив, однако наиболее характерно присутствие в ощутимом количестве окиси железа и кальция. Окись кальция в анализах фиксируется в виде  $\text{CaO}$ , но в сырых глинах ее можно встретить и в форме  $\text{CaCO}_3$ . Иногда в кирпичных глинах есть

Компонент	Тип, формация или							
	аллювиальные	Лондонское поле	ледниковые	олигоцен	Лондонские	Гопт	вельд	оксфордские
SiO <sub>2</sub>	64,7	68,7	62,5	77,8	64,4	47,2	68,4	56,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,7	11,0	18,6	15,8	15,8	19,4	17,2	20,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,3	7,0	6,6	0,8	7,9	6,1	6,3	6,0
TiO <sub>2</sub>	1,6	0,7	0,9	2,2	1,6	0,8	1,3	0,5
CaO	7,9	8,1	4,1	0,3	1,1	19,2	1,9	8,1
MgO	1,9	0,8	3,4	0,4	2,4	1,9	1,2	1,7
Na <sub>2</sub> O	0,4	0,8	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5
K <sub>2</sub> O	1,5	2,0	2,9	1,8	3,2	3,1	2,2	3,6
SO <sub>3</sub>	1,4	0,6	0,4	0,5	2,3	1,4	0,7	1,9
П.п.п.	0,3	Не обн.	0,3	0,3	1,1	0,4	0,3	0,6

Примечание. Из работы Clay building bricks of the United Kingdom, Bonnell

и растворимые соли, главным образом сульфат кальция. Эти соединения могут обуславливать выделение газов из кирпичей. В табл. 16 приведены некоторые важные свойства отдельных типичных кирпичных глин.

#### ГРАНУЛЯРНЫЙ СОСТАВ

Как можно видеть в табл. 16, во всех изученных кирпичных глинах присутствует много частиц диаметром менее 0,02 мм, обычно относимых к "глинистой фракции". Таким образом, глинистые минералы здесь представлены очень тонкими частицами, а грубый материал — это минералы-примеси. Средние содержания глинистой фракции для каждой формации приведены в табл. 16 по 50 — 100 пробам.

#### ДИСПЕРГАЦИЯ

Отношение кирпичных глин к диспергаторам не имеет технологического значения, поскольку глины этого типа не используются для получения литья под давлением. Однако диспергаторы применяются

кирпичей, изготовленных из глин различного возраста, вес. %

геологический возраст глин

средний лейас	Мергели кейпера			пермь	мергели Этрурия	Угленосная толща	Угленосная толща	Угленосная толща	девон
	верхние	средние	нижние						
57,8	58,3	46,2	66,0	60,1	62,7	54,9	61,7	61,9	59,6
23,2	15,3	13,7	13,9	16,7	23,1	34,9	21,6	24,0	19,9
9,3	6,0	6,0	6,8	5,8	8,4	3,4	8,0	8,7	11,4
1,2	0,7	0,8	0,6	0,5	1,2	0,6	1,2	1,1	1,2
1,0	6,2	11,4	3,5	6,5	0,9	2,1	0,6	0,6	0,2
2,5	7,3	12,8	2,9	4,2	1,2	0,7	1,0	1,1	1,2
0,9	0,7	0,3	0,6	1,2	0,4	0,1	1,2	0,2	1,0
2,9	4,7	3,3	4,1	3,3	2,6	2,6	3,1	1,6	4,2
0,3	0,5	5,6	1,0	0,9	0,7	0,1	1,5	—	0,1
1,0	0,4	0,5	0,2	0,3	Не обн.	0,6	0,1	0,5	0,5

and Butter worth, HMSO, 1950.

в гранулометрическом анализе методами седиментации. Интересно отметить, что в отношении к глинам мергельной формации Этрурия более эффективным диспергатором оказалась смесь пяти весовых частей колгона и одной части NaOH, а не оксалат натрия. Все остальные пробы глин, изученных для настоящей работы, диспергировались тем же комбинированным реагентом. Ниже будет показано, что особенности поведения кирпичных глин при диспергации, вероятно, связаны с характером свойственных им обменных катионов.

#### РАБОЧЕЕ ВОДОСОДЕРЖАНИЕ

Рабочее водосодержание — это довольно субъективно и произвольно определяемый параметр, означающий количество влаги, необходимое для придания глине консистенции, при которой она наилучшим образом будет формоваться. Как это будет объяснено детальнее ниже, водосодержание, соответствующее такой консистенции, определяется целым рядом факторов, в частности минеральным составом, количеством частиц диаметром менее 0,02 мм, характером обменных катио-

Таблица 16

## Физические свойства некоторых кирпичных глин

Тип глины	Содержание частиц < 2 мкм, %		Рабочее влагосодержание (на сухое вещество), %		Линейная огневая усадка, %		Цвет в обожженном состоянии при различных температурах	
	пределы	среднее	пределы	среднее	T, °C	пределы	T, °C	цвет
Глинистые сланцы Угленосной толщи	16 — 78	34	15,1 — 31,2	19,5	1050	0,2 — 7,7	1050	Светло-оранжевый, розовый, светло-кремовый Зеленовато-серый, темно-бурый, шоколадно-коричневый, зеленовато-желтый
					1180		1180	
То же, из угольных разработок	14 — 43	26	15,0 — 25,1	17,8	1000	0,4 — 5,1	1000	Оранжево-розовый, бледно-розовый, темно-желтый, белый Зеленовато-серый, светло-серый, кремовый
					1180		1180	
Мергели Этрурия	24 — 74	47	15,2 — 30,2	23,6	1180	0,6 — 12,1	1000	Светло-серый, розово-бурий, светло-красный, светло-бурий, светлый шоколадно-бурий, розово-кремовый Тускло-бурий, красно-бурий, пурпурно-коричневый, красный, серый, серовато-бурий
							1180	
Вельдские	15 — 85	47	23,8 — 42,2	30,9	900	0 — 3,4	850	Оранжево-розовый, светлый красно-бурий, бурий Темный красно-бурий
					1100		1200	
Валунные	30 — 60	47	17,1 — 39,6	28,8	900	0,1 — 4,3	880	Оранжево-розовый, светло-бурий Светлый шоколадно-бурий, светло-бурий
					1070		1070	

нов и т.д. В связи с многочисленностью причинных факторов величину рабочего водосодержания трудно предсказать. Практически, однако, рабочее водосодержание в значительной мере соответствует величине усадки в воздушно-сухом состоянии, которая проявляется в изделиях, полученных пластическим формованием.

### ОГНЕВАЯ УСАДКА

Чтобы получить возможность строго сопоставлять огневую усадку различных разновидностей глин, следует производить это сопоставление при одной и той же температуре для всех образцов. Это условие практически недостижимо, поскольку плавкость глин меняется в столь широких пределах, что некоторые их разновидности спекаются при температуре слишком низкой, чтобы в других разновидностях проявилась сколь-нибудь заметная усадка. В связи с этим огневая усадка, результативные данные которой приведены в табл. 16, определялась после обжига при температурах, соответствующих конкретным образцам. Полученные таким образом величины также неоднородны. В частности, валунные глины, будучи заметно известковистыми, оказались наиболее легкоплавкими по сравнению с большей частью других разновидностей. Отчетливая усадка у них проявляется уже при температуре  $900^{\circ}$ . Другая трудность в оценке огневой усадки заключается в том, что некоторые образцы глин вспучиваются при температуре  $1200^{\circ}$ , что вносит серьезную ошибку в определение усадки. В случае вспучивания цифры усадки, конечно, оказываются неправильными.

Поскольку огневая усадка обусловлена реакциями, в которых участвуют в основном глинистые минералы, этот параметр можно приблизительно коррелировать с содержанием частиц размером менее  $0,02$  мм.

### ЦВЕТ ЧЕРЕПКА

Окраска обожженных кирпичных глин обусловлена главным образом содержанием окислов железа, но она сильно меняется в зависимости от присутствия других составных частей. Окисное железо  $Fe_2O_3$ , нормальный продукт обжига, придает черепку цвет различных красных и желтых оттенков. Однако обжигом в восстановительной среде можно перевести железо в закисное состояние ( $Fe_3O_4$ ), сообщив глине голубую или черную окраску. При относительно высокой температуре (около  $1300^{\circ}$ )  $Fe_2O_3$  может диссоциировать на  $Fe_3O_4$  и кислород. Это приводит к появлению темно-бурой окраски в том случае, если при охлаждении обожженных продуктов не произойдет повторного окисления. Цвет в обожженном состоянии определяется не только количеством окиси железа, но также размерами частиц, тщательностью перемешивания материала и температурой обжига.

По влиянию различных составных частей на цвет обожженные кирпичные глины удобно подразделять, основываясь на их составе, на три группы:

а) Высокожелезистые (5 – 9%  $Fe_2O_3$ ) с пониженным содержанием  $Al_2O_3$  (10 – 22%) и ничтожной примесью  $CaO$ . У глин этой группы при обжиге проявляются все оттенки красного цвета, причем по мере повышения температуры обжига окраска становится более темной.

б) Маложелезистые (1 – 3%  $Fe_2O_3$ ) с повышенным содержанием  $Al_2O_3$  (около 25%). В глинах этой группы окраска после обжига заметно изменяется под влиянием содержания глинозема; после охлаждения они приобретают светло-серую окраску, при 500 – 730° – розовую, при 825° – очень светло-розовую, а после обжига при 1000° становятся почти белыми. При приближении к 1100° эти глины приобретают слабый желтовато-зеленый цвет, наиболее интенсивный примерно при температуре 1220° и вновь бледнеющий при температуре близкой к 1320°. По мере медленного охлаждения окраска их становится светло-бурой. Полагают, что этот цвет обусловлен образованием твердого раствора  $Fe_2O_3$  в муллите, а розовая – присутствием свободной окиси железа  $Fe_2O_3$ . При очень малом (менее примерно 1%) содержании окиси железа наблюдаются эффекты, несколько похожие на только что описанные: при низкой температуре появляется розовая или белая окраска, при высокой – кремовая.

в) Известковистые глины (с высоким содержанием  $CaO$ ). В случае присутствия в глине  $CaO$  нормальная красная или бурая окраска, обусловленная окисным железом, сильно бледнеет. Так, если величина отношения  $CaO : Fe_2O_3$  превышает 2 : 1, как это, например, имеет место в глинах формации Голт, при обжиге эти глины преобретают кремовый или светло-желтый цвет. При величине этого отношения от 1,5 до 1,8 в слабо восстановительных условиях обжига появляется желтая окраска, но в этом случае в окислительной среде она все равно должна быть розовой или красной. Осветляющее действие  $CaO$  подавляется в присутствии окиси серы (выделяющейся из печи), поскольку  $CaO$  превращается в  $CaSO_4$ .

Эффект усиления интенсивности окраски с увеличением температуры обжига хорошо иллюстрируется данными табл. 16. Светлая окраска глин Угленосной толщи после обжига, вероятно, обусловлена относительно высоким содержанием глинозема (ср. табл. 15), который также обладает свойством осветляющего компонента. Довольно высокое содержание  $CaO$  (около 4%) в валунных глинах, очевидно, достаточно, чтобы обусловить появление цвета светлых оттенков, но при окислительных условиях оно не может обеспечить сохранение бледной желтой окраски.



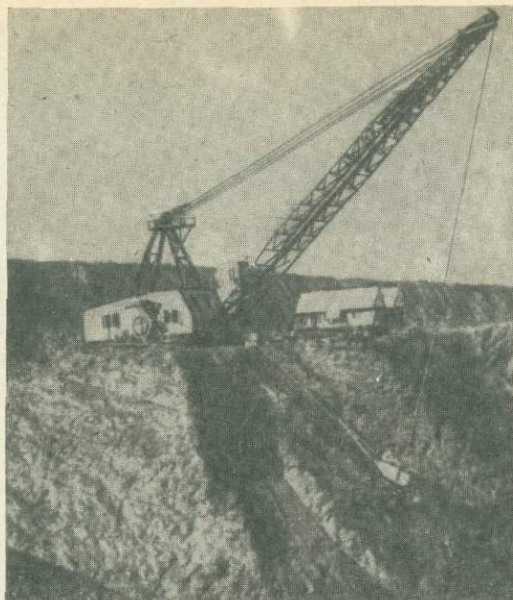
Ф и г. 33. Открытая разработка глинистых сланцев.

### СПЕКАНИЕ

Поскольку окиси натрия, калия, кальция и магния действуют как флюс и способствуют спеканию, кирпичные глины с высоким содержанием  $\text{CaCO}_3$  легкоплавки и, следовательно, они должны обжигаться при относительно низкой температуре. Глины формации Голт и мергельной толщи кейпера как раз и отличаются повышенным содержанием  $\text{CaO}$  и легкоплавкостью.

### ДОБЫЧА КИРПИЧНЫХ ГЛИН

В большинстве случаев кирпичные глины добывают открытым способом, но в некоторых случаях, когда они выходят на поверхность на склонах холмов и прикрыты мощным плащом наносов, разработки производят и с применением горизонтальных подземных выработок. При залегании пласта глины на глубине не более 6 м от дневной поверхности перекрывающие его пустые породы удаляются скиммерными или ковшовыми экскаваторами, бульдозерами, а сама глина извлекается драглайнами (канатно-ковшовыми экскаваторами) или скиммерами (планировочными экскаваторами типа струга) (фиг. 33). В неглубоких карьерах глину иногда добывают из стенок роторными или ковшовыми экскаваторами (фиг. 34).



Ф и г. 34. Ковшовый экскаватор в глиняном карьере.

#### ГРУБОКЕРАМИЧЕСКИЕ ГЛИНЫ

Этим названием определяют пластичные кремнистые легкоплавкие темножгущиеся глины. В частности, к этой группе относят (и используют) некоторые неогнеупорные глины Угленосной толщи.

#### ТРУБОЧНЫЕ ГЛИНЫ

Этот тип сырья, по своей природе сходный с кирпичными глинами, представляет собой пластичные легкоплавкие красножгущиеся глины, залежи которых установлены в различных геологических формациях.

#### БЕНТОНИТЫ

Название *бентонит* в общем смысле присвоено разбухающей монтмориллонитовой глине, в катионообменном комплексе которой преобладает натрий. Бентониты присутствуют в меловых отложениях США в Вайоминге, Южной Дакоте, Неваде и Миссисипи. Образовались они в результате изменения вулканического пепла. Кальциевый монтмориллонит из района Пентер-Крик в северо-восточной части Миссисипи был назван "неразбухающим бентонитом". В Канаде меловые бенто-

нитовые отложения развиты в Манитобе, Саскачеване и в Альберте, а также в эоценовых отложениях Британской Колумбии.

#### ФУЛЛЕРОВЫ ЗЕМЛИ

Бентониты в Великобритании не обнаружены, однако восточнее Редхилла, Сарри, разрабатываются кальциевые монтмориллониты, известные под названием "фуллерова земля". Эти глины приурочены к меловому нижнему горизонту формации Зеленых Песков. Аналогичные породы того же возраста разрабатываются близ Вуберна, Бедфордшир. Высокого качества промышленная фуллерова земля также приурочена к среднеюрским отложениям близ Бата, Сомерсет.

Свое название "фуллеровы" (т.е. сукновальные) глины получили в связи с тем, что изначальное их использование было связано с сукновальным делом, и они применялись для обезжиривания шерсти. В связи с наличием их поверхностных выходов в пределах обширных площадей и такими полезными свойствами, как высокая емкость катионного обмена и большая адсорбционная способность, фуллеровы земли нашли в настоящее время широкое применение в очистке питьевой и сточных вод, сахарных растворов, сиропов и вин, в производстве красок, глазурей, как компонент формовочных смесей и пластификатор в керамических массах. Фуллеровы земли разрабатываются как открытым, так и подземным способами.

#### Список литературы

1. *Ager D.V.*, *Introducing Geology*, Faber, 1961.
2. *Clews F.H.*, *Heavy Clay Technology*, Academic Press, 1968.
3. *Holmes A.*, *Principles of Physical Geology*, Nelson, 1965.
4. *Keeling P.S.*, *The Geology and Mineralogy of Brick Clays*, Brick Development Association Monograph, 1963.
5. *Kirkaldy J.F.*, *Minerals and Rocks*, Blandford Press, 1968.

## Глава 5

# Свойства систем глина-вода

### ЗНАЧЕНИЕ СИСТЕМ ГЛИНА – ВОДА

Одно из главных свойств глин — их пластичность, способность при смешивании с водой давать связную массу, которой можно придать формованием любую желательную форму. Необходимо подчеркнуть, что многие другие вещества даже в очень тонко порошковатом состоянии не обладают таким свойством, т.е. остаются непластичными, как, например, песок, кремний, мел и т.д. При добавлении к глине достаточного количества воды образуется суспензия, которая после удаления избытка воды превращается в тестообразную массу или пасту. Так как эта уникальная особенность глин, проявляющаяся при добавлении воды, обусловлена их коллоидными свойствами, то для понимания поведения глин необходимо иметь общее представление о коллоидных системах.

### КОЛЛОИДЫ

Из житейского опыта известно, что глина, взболтанная в воде, образует суспензию, которая долго сохраняется. Мутность такой суспензии часто удерживается в течение дней или даже недель. Это обусловлено тем, что глина образует в воде коллоидный раствор. Глинистые частицы в нем настолько мелки, что осаждаются чрезвычайно медленно и частично практически не оседают. Можно привести много примеров коллоидных растворов. Например, при пропускании сероводорода через окисляющий раствор может осаждаться коллоидная сера. Хорошо знакомая нам берлинская лазурь, получаемая путем добавки раствора железосианистого калия к хлориду железа, также представляет собой коллоидный раствор.

Приведенные примеры относятся к коллоидным системам типа твердое — жидкость, но существуют и другие их виды: твердое в газе (например, дым), жидкость в газе (например, аэрозоли), жидкость в жидкости (например, эмульсии) и твердое в твердом (например, не-

которые цветные стекла). Разобренное вещество коллоидных систем называют *дисперсной фазой*, а суспендирующую его среду — *непрерывной фазой* (дисперсионной средой). Мы, следовательно, определяем коллоид в очень общем виде как фазу, диспергированную настолько, что начинают резко доминировать ее поверхностные свойства. Каких-либо резких границ между обычным измельченным веществом и коллоидом в действительности не существует, однако в общем принято считать, что коллоидные свойства начинают проявляться у частиц диаметром меньше примерно 0,2 мкм. Для иллюстрации сказанного рассмотрим кубик твердого вещества плотностью  $2,5 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  со стороной 1 мм. Удельная поверхность этого кубика (т.е. площадь поверхности на единицу массы) составляет  $24 \text{ см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Тот же материал в виде кубиков с ребром, равным 0,2 мкм, обладает удельной поверхностью, равной  $120\,000 \text{ см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Громадная удельная поверхность частиц коллоидных размеров и служит главной причиной проявления их характерных свойств. Отметим для сравнения, что размеры атомов и молекул порядка 0,0005 мкм или 0,5 нм.

Другой важный аспект коллоидных систем заключается в способности взвешенной фазы неопределенно долго оставаться в суспендированном состоянии. Согласно правилу Стокса, скорость осаждения  $v$ , сферической частицы, взвешенной в жидкости, определяется уравнением  $v = 2r^2(d_1 - d_2)g/9\eta$ , где  $r$  — радиус частицы,  $d_1$  — плотность твердого вещества,  $d_2$  — плотность жидкости,  $g$  — ускорение силы тяжести и  $\eta$  — вязкость жидкости. Однако мелкие частицы, суспендированные в жидкости, находятся в состоянии некоторого направленного наружу давления, подобно молекулам газа, что обуславливает эффект их *диффузии*, противодействующий осаждению. В соответствии с правилом стационарной диффузии Фикка количество  $dw$  вещества, диффундирующего через единицу площади за время  $dt$ , определяется уравнением

$$dw = - D \frac{dc}{dx} \cdot dt,$$

где  $D$  — коэффициент диффузии, а  $dc/dx$  — градиент концентрации. При условии постоянных температуры и вязкости  $D$  пропорционален  $1/r$ , где  $r$  — опять-таки радиус диффундирующих частиц. При сопоставлении уравнений осаждения и диффузии становится ясным, что первый из этих двух процессов, подчиняющийся квадратичной зависимости, должен быстро замедляться для частиц коллоидных размеров, тогда как второй — быстро возрастать по мере уменьшения величины  $r$ . Очевидно, что существует такой предел размеров частиц, при котором диффузия осуществляется со скоростью, предотвращающей осаждение вещества. Такие соотношения возникают в том случае, когда

величина  $r$  составляет около 0,2 мкм. Приведенный ход рассуждения упрощен согласно предположению, что все частицы представляют сферы одинаковых размеров и что они действуют обособленно как отдельные единицы. Ниже будет рассмотрена и возможность взаимодействия частиц.

## ПРИГОТОВЛЕНИЕ КОЛЛОИДОВ

В коллоидную форму могут перейти почти все вещества. В общем приготовление коллоидной суспензии включает либо разрушение, либо диспергирование крупных частиц, либо воссоздание частиц коллоидных размеров из атомов, ионов или молекул.

## ДИСПЕРГАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

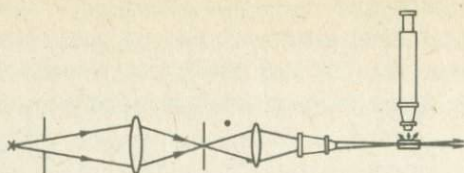
С целью диспергации вещество может быть тонко перемолото совместно с дисперсной средой в специальной мельнице. В случае электропроводности диспергируемого вещества из него можно изготовить электроды и пропустить через них вольтовую дугу. Порошкообразные же материалы можно попросту вводить в дисперсионную среду, особенно если в нее добавлен химический диспергатор.

## КОНДЕНСАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

В условиях, препятствующих росту крупных кристаллов, коллоидные суспензии можно получить при взаимодействии двух растворов. Так, при пропускании  $H_2S$  через раствор окиси мышьяка в воде в подходящих условиях возникает коллоидный сульфид мышьяка  $As_2S_3$ . Многие сульфиды и гидроксиды можно получить химически, путем осаждения в коллоидной форме. В тех случаях, когда необходимо, например при химическом анализе, отфильтровать сульфиды или гидроксиды, конечно, нужно предотвращать образование коллоидных суспензий, поскольку коллоидные частицы легко проходят даже сквозь самую тонкую фильтровальную бумагу. Однако некоторые мембраны живых тканей способны задерживать частицы коллоидных размеров. Для фильтрования коллоидов можно также использовать фильтровальную бумагу, обработанную коллодием, а также пористые керамические сосуды.

## ОБЩИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДОВ

Коллоиды подразделяют на *лиофильные* (притягиваемые дисперсной средой) и *лиофобные* (отталкиваемые дисперсной средой). Лиофильные коллоиды очень стабильны, адсорбируют среду и обладают высокой вязкостью. Кроме того, они обратимы, т.е. могут быть выпарены



Ф и Г. 35. Оптическая схема ультрамикроскопа. (Glasstone, Textbook of Physical Chemistry.)

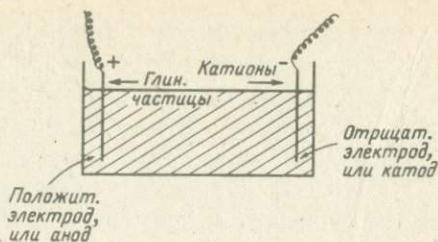
досуха, а затем повторно диспергированы при добавке свежей порции дисперсной среды. Примерами лиофильных коллоидов могут служить клей, крахмал и желатин. Лиофобные коллоиды, напротив, менее стабильны, не адсорбируют дисперсную среду и обратимы лишь с трудом. Примерами лиофобных коллоидов могут служить берлинская лазурь, сульфид мышьяка и коллоидное золото. Разграничение между лиофильными и лиофобными коллоидами не резкое, и некоторые вещества имеют промежуточный характер, обладая рядом свойств обоих классов. Глины в целом преимущественно лиофобны, но некоторые их разновидности, например монтмориллониты, имеют лиофильные свойства. (В тех случаях, когда роль дисперсной среды играет вода, иногда используют термины "гидрофильный" и "гидрофобный").

В коллоидных суспензиях обнаружен так называемый *эффект Тиндалля*. Если рассматривать луч света под прямым углом к направлению его распространения в коллоидной суспензии, то можно заметить, что частицы рассеивают свет и в световой микроскоп выглядят, как яркие точки, хотя сами частицы слишком мелки и форма их неразличима. На этом явлении основан главный принцип действия ультрамикроскопа (фиг. 35).

Ультрамикроскоп позволил увидеть, что коллоидные частицы находятся в состоянии быстрого беспорядочного движения, названного *броуновским*. Оно вызывается молекулами дисперсной среды, которые находятся в состоянии термического движения, зависящего от температуры. Молекулы ударяют коллоидные частицы, обуславливая их беспорядочные перемещения. Так как скорость движения частиц при некоторой данной кинетической энергии обратно пропорциональна их массе, то очевидно, что лишь очень мелкие частицы могут приобрести скорость, достаточную для определения их движения.

### ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДОВ

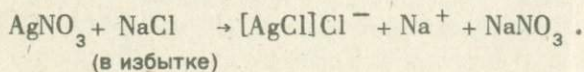
Если два платиновых электрода, связанные с источником электричества высокого потенциала (например, порядка 200 V), погрузить в коллоидную суспензию, в ней возникнет слабый электрический ток



Ф и г. 36. Схема электрофореза.

и коллоидные частицы начнут мигрировать к тому или другому электроду (фиг. 36). Это явление, называемое *электрофорезом*, свидетельствует о том, что все коллоидные частицы несут электрический заряд. Поскольку суспензия в целом электронейтральна, в ней должны быть равные количества частиц с противоположными зарядами. Эти равные противоположные заряды обеспечиваются различными (положительными и отрицательными) ионами, присутствие которых можно химически определить на разнозначных электродах. Поясним сказанное на конкретном примере. Если указанную выше процедуру произвести с глинистой суспензией в воде, то частицы глины начнут мигрировать к аноду, что послужит указанием на их отрицательный заряд. У противоположного электрода (катада) появятся балансные, или контрионы, которые, конечно, имеют положительный заряд. Для природных глин такими ионами будет смесь  $H$ ,  $Ca$ ,  $Mg$ ,  $Na$  и  $K$  в различных пропорциях. При этом ионы металлов вступают в реакцию с водой с образованием гидроокиси, а водород появляется в виде газа  $H_2$ . Таким образом, рассматриваемый процесс отчасти подобен электролизу. Контрионы относятся к ионообменному комплексу, рассмотренному в гл. 3.

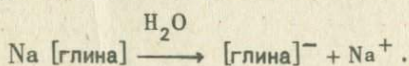
Способ возникновения электрического заряда у коллоидных частиц в общих чертах следующий. Если коллоид образуется как химический осадок (например, образование коллоидного  $AgCl$  в результате реакции нитрата серебра с растворимым хлоридом), то при этом кристаллическая решетка осаждающегося  $AgCl$  адсорбирует либо ионы серебра, либо ионы хлора — в зависимости от того, что именно находится в избытке. Так, реакция нитрата серебра избыточного хлорида натрия имеет вид:



В этом случае частицы хлорида серебра приобретают отрицательный заряд при адсорбции хлора, тогда как в качестве контрионов действуют ионы натрия. Если же в избытке нитрат серебра, осаждающий-

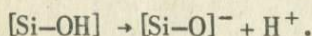
ся хлорид серебра приобретает положительный заряд адсорбцией серебра, ибо в качестве контрионов действуют нитратные ионы. Отметим, что адсорбируются на хлорное серебро ионы, входящие в его состав, а контрионы, которые не могут войти в кристаллическую решетку вследствие неподходящих размеров, играют роль обменных ионов.

У глинистых минералов, коллоидные суспензии которых образуются при диспергации, а не при осаждении, балансные ионы уже участвуют в ионообменном комплексе. Эти ионы или насыщают свободные валентности на ребрах кристаллов или непосредственно внутри кристаллической решетки компенсируют заряды, обусловленные изоморфными замещениями. Следовательно, заряды на глинистых частицах могут возникать лишь в результате диффузии контрионов с твердой поверхности после помещения глины в воду:

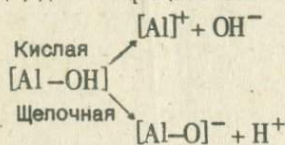


Масштабы проявления такой диффузии зависят от природы катиона, от степени его гидратации и от концентрации. Рассмотрим кратко значение распределения ионов в результате этой диффузии.

Если у большинства силикатов электрические заряды частиц имеют ту же природу, что и у глинистых минералов, то у окислов они возникают вследствие ионизации. Так, на твердой поверхности частицы силикагеля (гидратированный кремнезем,  $\text{SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ ) группа  $\text{Si-OH}$  нормально ионизируется с образованием отрицательного коллоида:



Амфотерные окислы, например глинозем, ионизируясь в щелочной среде, дают отрицательный коллоид, а в кислой — положительный:



Следует отметить, что поверхности всех окислов в контакте с водой гидратируются, и в частности, как это отмечено выше, поверхность глинозема, по существу, представлена группами  $\text{Al-OH}$ . Основные окислы в общем при ионизации дают положительные коллоиды, но при очень высоких значениях pH в некоторых случаях они могут быть и отрицательными.

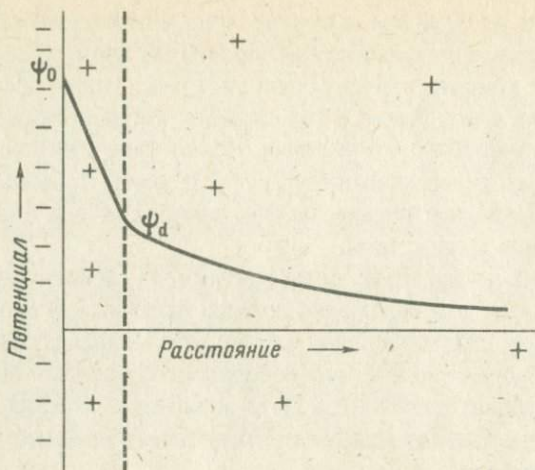
#### СТАБИЛЬНОСТЬ КОЛЛОИДОВ

Броуновское движение и диффузия противодействуют осаждению лишь при условии сохранения частиц коллоидной суспензии в виде дискретных единиц. Однако если эти частицы начнут объединяться

друг с другом во флокулы, или агрегаты, а последние станут вести себя как единые крупные частицы, проявится процесс осаждения. В таком случае говорят о флокуляции системы. Таким образом, коллоидная система неустойчива в тех случаях, когда составляющие ее частицы имеют тенденцию к агрегации. Вследствие термического движения частицы часто сталкиваются друг с другом. Произойдет ли при таком столкновении соединение частиц, зависит от сил электрического взаимодействия между ними.

Во-первых, существуют силы притяжения, действующие на коротких расстояниях; они неизменно должны вызывать агрегацию при достаточно тесном сближении двух частиц. Эти малодистанционные силы притяжения проявляются у всех поверхностей твердых веществ, хотя они могут в значительной мере быть ослаблены, особенно у лиофильных коллоидов, сольватацией, т.е. средством сольвента и поверхности твердого вещества.

Во-вторых, существуют электростатические силы отталкивания, связанные с зарядами на поверхности твердого вещества. Работа, затрачиваемая на соединение друг с другом двух заряженных частиц, зависит от их электрических потенциалов. Чем выше последние, тем больше работы потребуется на сближение частиц и тем менее вероятна их агрегация. Следовательно, главную роль здесь играет не сама по себе величина заряда, а потенциал, обусловленный всей совокупностью заряженной поверхности и ее контрионов. Схематически эти соотношения см. на фиг. 37. Вертикальная линия в левой части диаграммы — поверхность твердого вещества (глины), которая в контакте с водой приобрела электрический заряд (в данном случае отрицательный). В остальной части диаграммы показаны распределение положительных контрионов и кривая изменения электрического потенциала в зависимости от расстояния от рассматриваемой поверхности твердой частицы. В соответствии с принятой в настоящее время теорией Штерна некоторая часть положительных контрионов интенсивно адсорбируется заряженной частицей с образованием вокруг нее монослоя, тесно обволакивающей ее поверхность. Внешняя граница этого слоя, названного *слоем Штерна*, дана на схеме пунктирной линией. Судя по кривой, происходит резкое падение потенциала от  $\psi_0$  на поверхности частицы до  $\psi_d$  на границе слоя Штерна. Величину  $\psi_0$  иногда называют *потенциалом Нернста*, а  $\psi_d$  — *потенциалом Штерна*. Последний параметр имеет важное значение для коллоидных систем, так как он в отличие от потенциала Нернста весьма чувствителен к природе и концентрации контрионов. Находящиеся вне слоя Штерна контрионы образуют как бы "атмосферу", окружающую поверхность твердой частицы; концентрация их экспоненциально падает с увеличением расстояния от поверхности (фиг. 37).



Ф и г. 37. Схема распределения ионов на заряженной частице.

Вследствие электрического заряда поверхности последняя адсорбирует молекулы воды, которые удерживаются этой поверхностью в виде прилипшей пленки, в общем случае жидкости, называемой *лио-сферой*; когда же дисперсной средой служит вода, она называется *гидросферой*. Такая адсорбция проявляется по отношению к сольвентам, представляющим собой полярные жидкости, у которых положительные и отрицательные центры молекул не совпадают, в результате чего у них частично разобшены заряды. Эти молекулы довольно похожи на мельчайшие магниты: один конец молекулы (в данном случае положительный) притягивается к поверхности твердого вещества, а другой обращен в сторону от этой поверхности. Полярные молекулы (или диполи) образуются при соединении химических элементов, слегка отличающихся величиной электроотрицательности, поэтому связи, оставаясь существенно ковалентными, имеют несколько ионный характер. Например, воды, спирты, ацетон относятся к числу полярных жидкостей, а парафины неполярны.

Толщина адсорбируемого слоя воды длительное время была предметом дискуссии. Сейчас более вероятным представляется, что прочно связанные молекулы не распространяются сколько-нибудь далеко за слой Штерна. При миграции частиц с ними перемещается и слой воды совместно с ионами слоя Штерна. Следовательно, электрическое взаимодействие между смежными частицами зависит от величины электрического потенциала на границе неподвижного слоя воды; этот параметр называется *дзета ( $\xi$ ) потенциалом*, или электрокинетическим потенциалом. Таким образом, практически стабильность

коллоидных систем определяется дзета-потенциалом. При достаточной его величине агрегация двух или более смежных частиц может быть предотвращена. Вместе с тем следует помнить, что дзета-потенциал в свою очередь зависит от потенциала Штерна и лишь немногим меньше величины последнего.

Дзета-потенциал зависит от природы и концентрации ионов, расположенных у поверхности твердых частиц, особенно от контрионов. При низких концентрациях щелочные контрионы обуславливают высокие дзета-потенциалы, величина которых при прочих равных условиях уменьшается в следующем порядке:  $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{NH}_4$ . Двух- и многовалентные ионы обуславливают низкие дзета-потенциалы, величина которых уменьшается в следующем порядке:  $\text{Mg} > \text{H} > \text{Ca}$ . Однако эта серия у отдельных видов глин может иметь другую последовательность. При высоких концентрациях любого иона слой Штерна становится "переполненным", что приводит к уменьшению потенциала Штерна и дзета-потенциала.

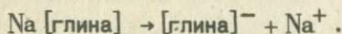
Удовлетворительного объяснения поведения различных катионов до сих пор не предложено. Обычно допускали, что ионы в растворе гидратируются, т.е. приобретают оболочку адсорбированных молекул воды. Исходя из этого допущения, предполагали, что количество ионов, которые могут сосредоточиться в слое Штерна, определяется размерами гидратированного иона. Чем крупнее гидратированный ион, тем в меньшем количестве он входит в тесно адсорбированный и мономолекулярный слой и, следовательно, тем более высокий потенциал будет на границе Штерна, поскольку падение потенциала в этом случае происходит не столь резко. Такое объяснение увязывается с различиями между одновалентными ионами и в общем между ионами одинаковой валентности; но оно неприемлемо для сопоставления ионов с различной валентностью. Это видно по данным табл. 17, в которой приведены средние значения степени гидратированности и радиусы различных катионов до и после гидратации.

У щелочных ионов после гидратации радиус уменьшается в соответствии с изменением величин дзета-потенциалов, т.е. в следующем порядке:  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ . Ион  $\text{Mg}$  имеет в гидратированном состоянии значительно больший радиус, чем у щелочных ионов, и он всегда обладает низким дзета-потенциалом. Даже принимая во внимание валентность, вряд ли окажется достаточно избыточного положительного заряда, несомого ионом  $\text{Mg}$ , чтобы он смог компенсировать относительно малое количество его гидратированных ионов, которые могут сконцентрироваться в слое Штерна. Необходимо, однако, допустить, что в непосредственной близости от заряженной поверхности твердого вещества гидратированные ионы должны иметь иные радиусы, чем радиусы тех ионов, которые расположены дальше от этой поверхности.

Таблица 17  
Влияние гидратации на ионный радиус

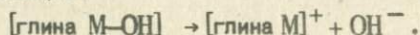
Ион	Нормальный ионный радиус, А	Число гидратирующих молекул Н <sub>2</sub> О	Ионный радиус в гидратированном состоянии, А
Li	0,78	14	7,3
Na	0,98	10	5,6
K	1,33	6	3,8
NH <sub>4</sub>	1,43	3	—
Rb <sup>4</sup>	1,49	0,5	3,6
Cs	1,65	0,2	3,6
Mg	0,78	22	10,8
Ca	1,06	20	9,6
Ba	1,43	19	8,8
Al	0,57	57	—

Некоторые авторы вообще игнорируют гидратацию и полагают, что способность ионов удерживаться в слое Штерна зависит от величины их электроотрицательности. С точки зрения такого представления отрицательно заряженная глинистая частица рассматривается как анион слабой кислоты, тогда как ассоциирующиеся катионы совместно с ней образуют соответствующую "соль". Чем больше величина электроположительности катиона, тем интенсивнее проявляются у него процессы ионизации и диффузии в направлении от поверхности твердой частицы:



Эта гипотеза соответствует особенностям, скажем, Na и Mg при их сопоставлении. Однако у щелочных металлов наблюдаются обратные соотношения: натрий, более электроположительный, чем литий, образует меньший дзета-потенциал. С позиции еще одного предположения в качестве главного фактора рассматривается способность ассоциирующегося катиона к поляризации. Этот параметр количественно зависит от величины отношения заряд/ионный радиус. Однако и этот показатель, как и электроположительность, с которой он тесно связан, не может служить для удовлетворительного объяснения особенностей различных ионов. Для интерпретации рассматриваемого явления, по-видимому, необходимо иметь более полную информацию о гидратации ионов, окружающих твердые частицы, однако в любом случае представляется наиболее вероятным, что влияние того или иного иона на величину дзета-потенциала определяется несколькими различными факторами.

По теории Штерна, дзета-потенциал, или потенциал Штерна, может быть противоположного знака по отношению к потенциалу Нернста в том случае, если в слое Штерна может сконцентрироваться достаточное число контрионов. Вследствие существующего у глинистых частиц собственного заряда кристаллической решетки подобные соотношения для них менее характерны, чем для других веществ, однако известны случаи, когда глинистые частицы обуславливали возникновение положительного дзета-потенциала в результате адсорбции четырехвалентных катионов. Согласно другому объяснению, polyvalentные катионы часто образуют основные ионы типа  $M-OH$ , так что поверхность глинистых частиц приобретает гидроксильную природу. Гидроксилы могут обмениваться с другими ионами посредством ионизации:

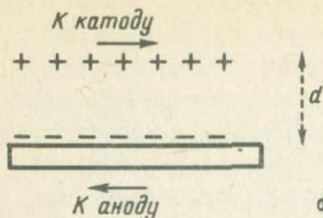


Информация о коллоидных суспензиях в неводной среде довольно скудна. Несомненно, коллоидные частицы могут создавать дзета-потенциал и в неводной среде, но механизм такого явления в этом случае недостаточно ясен. С точки зрения некоторых исследователей, такие заряды, подобно электростатическим, имеют фрикционное происхождение. Однако имеются данные, свидетельствующие о возможности стабилизации глин в неводной среде в результате адсорбции резко полярных молекул таких веществ, как уксусная кислота, трихлоруксусная кислота и т.д. Полагают, что такие адсорбированные молекулы образуют вокруг твердых частиц полярный экран, предотвращающий агрегацию. Трудно, однако, понять, каким образом этот экран функционирует с двумя рядами относительно фиксированных зарядов. В равной мере возможно предположить, что эффективная стабилизация глины в неводной среде полярными молекулами обусловлена увеличением энергии сольватации, вызванным более или менее полным охватом поверхности глинистых частиц органическими молекулами.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛА

Поскольку дзета-потенциал, как это установлено в настоящее время, связан с границей между "неподвижным" водным слоем и общей массой суспендирующей среды, он представляет собой единственный параметр, поддающийся экспериментальному определению.

Рассмотрим заряженную частицу (фиг. 38), отдаленную на расстояние  $d$  от слоя, несущего равный заряд противоположного знака. Совместно они образуют некоторый электрический конденсор. В этой упрощенной модели, предложенной Гельмгольцем, перепад контрионов происходит лишь в одной плоскости, что,



Ф и г. 38. Схема миграции заряженных частиц.

конечно, справедливо лишь отчасти. Обозначим плотность заряда на каждом слое через  $\sigma$ , а диэлектрическую постоянную среды — через  $\epsilon$ . Тогда, согласно электростатике, емкость этого параллельно-пластинчатого конденсатора определится выражением:

$$\frac{D \times (\text{площадь пластины})}{\epsilon \epsilon_0 d}$$

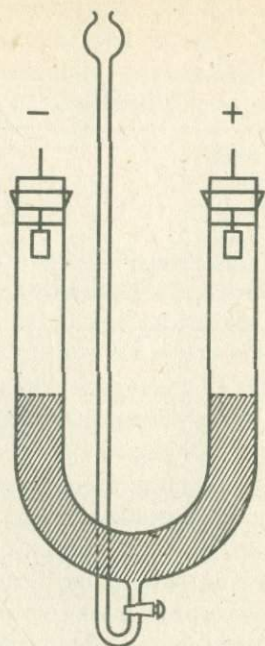
Общий заряд конденсатора =  $\sigma \times (\text{площадь пластины})$ . Но потенциал

$$\varphi = \frac{\text{общий заряд}}{\text{емкость}} = \frac{\sigma \times (\text{площадь пластины})}{D \times (\text{площадь}) / \epsilon \epsilon_0 d}, \quad (1)$$

$$\text{т. е. } \varphi = d\sigma / \epsilon \epsilon_0.$$

На приведенном простом соотношении основаны различные методы определения дзета-потенциала. В одной группе методов движение коллоидных частиц вызывают под влиянием электростатического поля, а затем измеряют скорости их миграции; в другой определяют потенциал, образующийся под давлением при течении жидкой среды сквозь пористую пробку из коллоидного материала. Первая группа методов для понимания проще. Производятся эти испытания следующим образом.

Для определения используют трубку Бертона, изготовленную из стекла и имеющую U-образную форму с отводом, припаянным в середине (фиг. 39). Сначала в эту трубку примерно до половины наливают воду. Затем в отвод вливают коллоидную суспензию, а кран, разделяющий основную трубку и отвод, медленно открывают с тем, чтобы вода в трубке медленно смещалась вверх, чтобы между водой и опалесцирующей суспензией сохранялась резкая граница. Затем в каждый конец трубки вводят сквозь резиновые пробки по платиновому электроду и соединяют их с электрическим источником высокого потенциала (порядка 200 V). В возникшем электростатическом поле все частицы начинают перемещаться, и соответственно в левой и правой частях трубки начнут перемещаться и границы раздела воды и суспензии. Скорость движения этих границ измеряют по миллиметровой шкале и специальным часам или под передвижным микроскопом. Зная длину пути заряженных частиц в трубке и вязкость жидкости, можно



Ф и г. 39. Трубка Бертонна.

следующим образом вычислить дзета-потенциал. Допустим, что  $AB$  (фиг. 38) — заряженная поверхность в суспензии,  $CD$  — ассоциирующиеся с ней и отдаленные от нее расстоянием  $d$  контрионы. После приложения к системе электрического потенциала слои  $AB$  и  $CD$  разобщаются и один из них начинает двигаться к катоду, а другой — к аноду. Обозначим напряженность электростатического поля через  $E$ , плотность заряда —  $\sigma$ , вязкость жидкости —  $\eta$ , а скорость движения через  $v$ . Согласно ньютоновскому закону вязкости (гл. б), градиент скорости, возникший при движении, будет равным  $v/d$ , а сила трения на единицу площади —  $\eta v/d$ . Однако при движении с постоянной скоростью электрическая сила и сила трения должны быть равны. Следуя общему положению электростатики, электрическая сила на единицу площади равна  $\sigma E$ . Следовательно,

$$\sigma E = \eta v/d. \quad (2)$$

Подставляя величины из уравнения (1), получим, что

$$\zeta = \frac{\eta v}{\epsilon \epsilon_0 E}. \quad (3)$$

Выражение (3) известно как уравнение Гельмгольца — Смолуковско-го. Так как  $E$ , электростатическое поле, равняется разности потенциалов, деленной на длину пути заряженных частиц в трубке, а  $\eta$ ,  $v$  и  $\epsilon \epsilon_0$  нам известны, уравнение (3) позволяет вычислить величину  $\zeta$ .

Таблица 18  
Потенциал Штерна различных глин

Тип глины	Дзета-потенциал, мВ
Са-глина	- 10
Н-глина	- 20
Mg-глина	- 40
Na-глина	- 80
Природная глина	- 30
Глина, обработанная калгоном	- 135

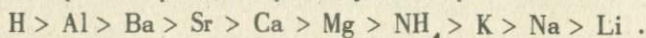
В табл. 18 приведены определенные автором и его сотрудниками величины дзета-потенциалов для систем каолинита с различными контрионами. Эти величины в общем соответствуют аналогичным данным, полученным другими исследователями. Обычно принято считать, что устойчивость суспензии обеспечивается дзета-потенциалом величиной примерно выше 50 мВ. Другими словами, природные глины, в которых в качестве контрионов проявляются смеси Н, Са, Mg, Na и К, были в нестабильном или флокулированном состоянии, как это установлено экспериментально для большей части природных каолинитов. Очень высокая величина дзета-потенциала, полученная после обработки колгоном, явно обусловлена именно этой обработкой.

### КАТИОНООБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Если глину поместить в раствор некоторого электролита, произойдет обмен ионами между суспендированными глинистыми частицами и веществом сольвента: X-глина +  $Y^+ \rightleftharpoons Y$ -глина +  $X^+$ .

Сбалансированность этой реакции, а также то или иное смещение равновесия вправо или влево зависят от природы ионов X и Y, их относительной концентрации, природы глины и от некоторых побочных реакций.

Даже в случае эквивалентных концентраций некоторые катионы будут интенсивнее адсорбироваться, чем другие. По порядку уменьшения быстроты адсорбции катионы образуют следующий так называемый *лиотропный ряд*, или *ряд Хофмейстера*:



Аналогичный ряд существует и у анионов, но последние в большей мере свойственны положительным коллоидам. При сравнении лиотропного ряда с табл. 17 можно видеть, что щелочи в обоих случаях располагаются в одинаковом порядке, соответствующем уменьшению способности к гидратации.

Время от времени для объяснения механизма обмена катионами предлагаются различные гипотезы. Авторы относительно ранних работ по этому вопросу (например, [7]) основывались на концепции изотермической адсорбции Фрейндлиха, описываемой уравнением

$$\frac{x}{m} = k \left[ \frac{c}{a - c} \right]^{1/p},$$

где  $x/m$  — вес иона, адсорбированного на грамм адсорбента,  $c$  — концентрация иона в растворе в момент равновесия,  $a$  — количество добавленного электролита. Бойд и др. [1] несколько видоизменили изотермическое уравнение Ленгмюра, приведя его к выражению

$$\frac{x}{m} = \frac{k b_1 c_A}{1 + b_1 c_A + b_2 c_B},$$

характеризующему замену катиона  $B$  другим катионом  $A$ . В этом выражении  $c_A$  и  $c_B$  — равновесные концентрации соответственно  $A$  и  $B$ ,  $k$ ,  $b_1$  и  $b_2$  — константы, а  $x$  и  $m$  означает то же, что и в предыдущем уравнении. Дженни [4], применив кинетический подход, вывел уравнение

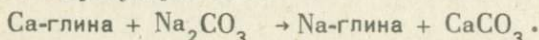
$$w^2 [1 - V_y/V_x] - w [S + N] + SN = 0,$$

где  $x$  и  $y$  — исходный и замещающий катионы соответственно,  $N$  — количество дополнительно введенного  $y$ ,  $w$  — количество заменившихся катионов,  $S$  — емкость катионного обмена,  $V_x$  и  $V_y$  — константы для катионов, обозначенных нижними индексами. Графическая зависимость  $w$  от  $N$  в соответствии с этим уравнением имеет вид гиперболы, асимптотически приближающейся к величине  $S$  по мере возрастания величины  $N$  до бесконечности, т.е. до полного насыщения  $y$  емкости катионного обмена. Гапон [3] также использовал в своем уравнении кинетический подход. Его уравнение затем было исследовано Давыдовым и Левицким [2]. Некоторые из упомянутых выше моделей согласуются с экспериментальными величинами в пределах ограниченного интервала концентраций, но универсально приложимое уравнение пока не сформулировано. Многие уравнения, удовлетворительно характеризующие обмен между катионами одинаковой валентности, оказываются непригодными для случая обмена катионами разной валентности. Особенно трудно замещается алюминий, который может связываться со структурами каолинита и монтмориллонита.

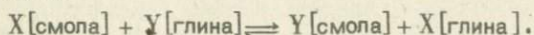
В последних работах катионный обмен рассматривался с учетом законов термодинамики. Изучены, в частности, изменения свободной энергии и энтальпии при взаимном замещении  $Mg$ ,  $Ca$ ,  $Sr$ ,  $Ba$ ,  $Na$  и  $NH_4$  в монтмориллоните. В результате установлено, что замещение

двухвалентного катиона более полярным катионом приводит к уменьшению энтропии. Изменения энтальпии также могут быть связаны со способностью к поляризации.

Равновесие реакции катионного обмена может определяться по побочным вторичным реакциям. Например, реакция может завершиться только в том случае, если один ион в процессе замещения непрерывно уходит из раствора в результате химического осаждения или его изолируют каким-либо иным способом. Так, при реакции соды с кальциевой глиной ионы кальция выпадают из раствора в виде нерастворимого карбоната кальция и глина почти полностью превращается в натровую разность:



Эту реакцию часто используют для диспергации кальциевой глины, но, как это будет показано ниже, есть и более эффективные диспергаторы. При получении с экспериментальными целями моноионных глин, т.е. глин, содержащих лишь один обменный катион, может быть нежелателен осадок. Чтобы избежать его, процесс можно вести с выщелачиванием при избытке электролита с последующим фильтрованием и отмывкой этого избытка или прибегая к реакции с ионообменными смолами:



Так как емкость катионного обмена таких смол очень велика (около 250 – 500 мэкв на 100 г), то для почти полного завершения реакции требуется лишь четырех-пятикратный избыток смолы. Смолу впоследствии отделяют от глины просеиванием. Другой метод, если только он окажется практичным, заключается в пропускании разбавленной глинистой суспензии в воде через колонку смолы. Этот способ очень эффективен, но его нельзя применять при работе с глинами, в которых присутствуют частицы крупнее 1 мкм.

#### ПРИЧИНЫ ОБМЕНА КАТИОНАМИ

В минералах группы каолинита валентности кислорода и гидроксилы на плоских поверхностях структуры полностью насыщены. Однако на ребрах кристаллитов имеются частично свободные валентности ионов Al, Si, O и гидроксила, поскольку слоистая кристаллическая решетка способна к бесконечному распространению в плоскости *ab*. Такие ненасыщенные валентности, или, как их еще часто называют, "разорванные связи", практически компенсируются внешними ионами, не входящими в структуру, но попросту играющими роль контрионов, обеспечивающих общую электронейтральность системы. Эти

контрионы, особенно катионы, способные замещаться другими ионами, часто и бывают веществом глинистых минералов, обуславливающим явление катионного обмена. Однако "разорванные связи" не единственная причина катионного обмена. Как отмечалось выше, в разупорядоченных каолинитах присутствуют дополнительные ионы, компенсирующие заряды изоморфных примесей, входящих в кристаллическую решетку. Вероятно, именно эти дополнительные катионы и составляют большую часть обменного комплекса неупорядоченных каолинитов.

Другая возможная причина обмена катионами, часто указывавшаяся в прошлом, — ионизация базальных гидроксильных групп, т.е. их распад на ионы кислорода и водорода; последние способны заменяться другими катионами. Если бы такие соотношения действительно имели место, то следовало бы ожидать зависимости катионного обмена от величины рН, чего, однако, в действительности не наблюдается. Следует вместе с тем отметить, что ионизация гидроксильных групп, конечно, играет важную роль в окислах.

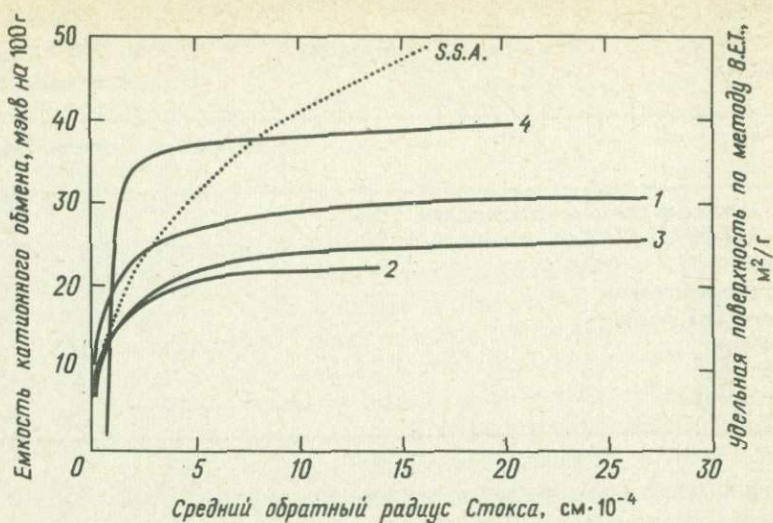
#### ЕМКОСТЬ КАТИОННОГО ОБМЕНА

Максимальное количество какого-либо катиона, которое может быть захвачено определенной разновидностью глины, имеет постоянную величину, называемую *емкостью катионного обмена*, (с. е. с. — cation exchange capacity). В принципе емкость катионного обмена определяют путем выщелачивания глины избранным электролитом с тем, чтобы заместить все существующие в ней обменные катионы каким-либо одним. Затем глину отфильтровывают, отмывают от избытка электролита (рекомендуется не водой, а спиртом с целью предотвращения гидролиза). После этого устанавливают количество избранного катиона. Для оценки емкости катионного обмена часто используют уксуснокислый аммоний, поскольку аммоний легко можно определить дистилляцией. Вместо электролита можно применять аммониевую форму ионообменной смолы. Используют также другие электролиты, в которых присутствует катион, легко определяемый химически. К их числу относятся ацетаты, сульфаты или хлориды марганца, лития и натрия. В целом емкость катионного обмена по отношению к различным одновалентным катионам близко соответствует, однако сопоставления одновалентных и поливалентных катионов дали заметные расхождения. Эти расхождения связывают с образованием поливалентными ионами комплексных ионов типа  $M-OH$ . В случае кальция, например, один одновалентный ион  $Ca-OH^+$  может быть в каждой обменной позиции. Поэтому емкость катионного обмена оказывается вдвое больше нормальной величины, поскольку вместо одного

иона  $\text{Ca}^{2+}$  фактически в обменный комплекс вошли два иона  $\text{Ca}-\text{OH}$ . Полагают, что при использовании спиртовых растворов поливалентных катионов получают истинные величины емкости катионного обмена. Это объясняется тем, что в спирте не могут возникать комплексные ионы. Некоторые ионы, как уже отмечалось, имеют тенденцию очень интенсивно адсорбироваться на поверхности глинистых частиц. Если, например, в обменном комплексе есть ионы алюминия или железа, возникают определенные трудности при их вытеснении другими ионами. С этим в свою очередь связана кажущаяся заниженная величина емкости катионного обмена. Аналогичные соотношения установлены для кальция в фуллеровых землях. В общем фиксация катионов может проявляться при высушивании глин при весьма малых температурах (порядка  $100^\circ$ ). Подобная фиксация особенно характерна для калиевых монтмориллонитов, в которых ион калия находится между кремнеземистыми слоями вследствие соответствия его ионного радиуса размерам полостей на поверхностях структурных слоев при их сближении в результате высушивания. Таким образом, фиксация ионов в структуре глинистых минералов тесно связана с размерами ионов.

#### *ВЕЛИЧИНЫ ЕМКОСТИ КАТИОННОГО ОБМЕНА*

У хорошо окристаллизованных минералов группы каолинита (например, в остаточных каолинах) емкость катионного обмена невелика, т.е. 2 — 5 мэкв на 100 г. Такая пониженная величина объясняется малым числом "разорванных связей", что в свою очередь обусловлено относительно крупными размерами кристаллов. Вместе с тем в этом случае в каолините изоморфные примеси присутствуют лишь в незначительном количестве. Напротив, повышенная емкость катионного обмена порядка 30 — 40 мэкв на 100 г у неупорядоченных каолинитов объясняется большим количеством изоморфных примесей, входящих в кристаллическую решетку. Некоторые авторы полагают, что и у хорошо окристаллизованных каолинитов обменный комплекс связан преимущественно с изоморфными примесями, а не с разорванными связями. Однако количество таких примесей должно быть столь ничтожно, что их трудно определить химическим анализом. Многие исследователи отмечали, что емкость катионного обмена возрастает по мере увеличения удельной поверхности (или уменьшения размеров частиц). Эти соотношения были бы справедливыми, если бы емкость катионного обмена была связана исключительно с разорванными связями на ребрах кристаллов. Для хорошо окристаллизованных каолинитов многие авторы установили линейную зависимость между емкостью катионного обмена и удельной поверхностью. Но в неупорядоченных



Ф и г. 40. Зависимость величины емкости катионного обмена от величины глинистых частиц.

каолинитах огнеупорных глин автор установил весьма различные соотношения. Так, для многих образцов глин методом осаждения с центрифугированием были получены фракции разной размерности. Фракции с диаметром частиц более 0,3 мкм были сильно загрязнены кварцем, в связи с чем их емкость катионного обмена оказалась ничтожно малой. По мере уменьшения размера частиц содержание кварца во фракциях уменьшалось и соответственно возрастала емкость катионного обмена (фиг. 40). Во фракциях с диаметром частиц менее 0,3 мкм кварца практически не было: они состояли почти из одного глинистого минерала. Как можно видеть на фиг. 40, емкость катионного обмена чисто глинистого материала не зависит от размера частиц. Недавно было показано, что в некоторых случаях проявляется слабая зависимость емкости катионного обмена от размера частиц во фракциях с диаметром частиц менее 0,3 мкм. Однако эта зависимость связана преимущественно со степенью кристалличности глинистого минерала (и, вероятно, с количеством изоморфных примесей), а не с размерами частиц как таковыми.

Иногда высказывается предположение, согласно которому повышенная емкость катионного обмена огнеупорных и комовых глин обусловлена присутствием иллита и неупорядоченного каолинита. Это предположение опровергается данными, отраженными на фиг. 40. Кривая 1 на этой диаграмме соответствует глине, полностью лишенной щелочесодержащих минералов. Близкие результаты впоследствии

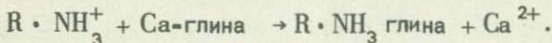
**Типичные величины емкости катионного обмена  
различных глин**

Тип глины	Емкость катионного обмена, мэкв на 100 г
Огнеупорные глины из Угленосной толщи	7 — 12
Комовые глины	10 — 20
Каолин	2 — 5
Кирпичные глины	7
Фуллерова земля	60
Бентонит	80 — 120
Галлуазит	13
Вермикулит	100 — 150

были получены для беложгущегося неупорядоченного каолинита с Ямайки. Величина емкости катионного обмена наиболее чистых выделенных мономинеральных иллитовых фракций оказалась примерно такой же, как и у неупорядоченного каолинита. Типичные величины емкости катионного обмена различных природных глин приведены в табл. 19.

#### ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ИОНАМИ

Как можно было ожидать, основные органические соединения, ионизирующиеся в водном растворе, также могут заменять другие катионы на поверхности глинистых частиц, например амины:

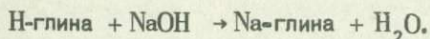


В этом уравнении R означает алифатический одноатомный радикал (алкил), или ариловую группу. В водных суспензиях даже при интенсивной флокуляции глинистых частиц амин неизменно замещает практически любые исходные катионы. Вероятно, это объясняется тем, что амины сильно притягиваются к слою Штерна. Согласно другому объяснению, амин при адсорбции примыкает к поверхности глинистых частиц группой  $NH_3^+$ . При этом группа R (алкил, или арил) ориентируется во внешнюю сторону, и, таким образом, вся поверхность глинистой частицы, обращенная к суспендирующей среде, становится, по существу, "органической" и, следовательно, гидрофобной. Это приводит к резкому уменьшению энергии сольватации составных глинистых частиц. И наоборот, если глинистые частицы с аминными оболочками диспергируются в органической среде, энергия сольватации будет очень высокой и одно это может обеспечить более полную диспергацию.

Благодаря их *органотфильным* свойствам аминизированные глины находят многочисленные практические применения. Совместимость их с органической средой позволяет использовать такие глины в качестве сгустителя красок, в полировальных препаратах и в установках по очистке сточных вод.

## ОБМЕН АНИОНАМИ

В своих ранних работах исследователи ионного обмена в глинистых почвах установили, что щелочность растворов NaOH и других оснований в контакте с такими почвами уменьшалась. Это связали с адсорбцией ионов гидроксила глиной, а затем предположили, что могут адсорбироваться и другие анионы и что, таким образом, в глинах происходит анионный обмен. Позже была показана ошибочность этого представления. Во всех природных глинах присутствует обменный водород, который и вызывает понижение щелочности посредством прямого катионного обмена, сопровождающегося образованием воды:



Эта реакция обратима, т.е. натровая глина слегка гидролизует в воде.

Утверждение, что каолиновые почвы адсорбируют такие анионы, как фосфат и фтор, также оказалось ошибочным. Последующие работы показали, что эта адсорбция обусловлена прямой химической реакцией фосфата с соединениями железа, а не реакцией с глиной.

Однако можно ожидать все-таки некоторого ограниченного обмена анионами, проявляющегося на ребрах глинистых частиц. "Разорванные связи" на ребрах, упомянутые выше при рассмотрении катионного обмена, могут отвечать как положительным, так и отрицательным валентностям в зависимости от того, к позиции какого иона они относятся — к  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  или к  $\text{Si}^{4+}$ . Такие позиции нормально должны были бы занимать соответственно ионами  $\text{OH}_3^+$  или  $\text{OH}^-$ , действующими в качестве контрионов. Масштабы взаимозаменяемости этих ионов, очевидно, зависят от величины pH, как и на любой иной амфотерной поверхности. В соответствии с данными некоторых авторов, ионы гидроксила ионизируются при pH ниже 6,5; однако другие исследователи считают, что ребра глинистых частиц могут оставаться положительно заряженными вследствие ионизации гидроксидов при величине pH значительно выше 7. Но, так или иначе, несомненно, что естественные ребра глинистых частиц (т.е. до введения химических диспергаторов) часто несут положительный заряд.

У каолинита, очевидно, проявляется в небольших масштабах обмен анионами, однако его емкость не превышает одной десятой ем-

кости катионного обмена. Кроме того, помимо анионного обмена, вероятно, может проявляться физическая адсорбция крупных полианионов.

Необходимо помнить, что, несмотря на амфотерный характер ребер кристаллов, глина в целом остается преимущественно отрицательно заряженной вследствие главного заряда собственно кристаллической решетки, который в целом подавляет возникающие местами положительные заряды.

## ДИСПЕРГАЦИЯ И ФЛОКУЛЯЦИЯ ГЛИН

Как уже указывалось, стабильность коллоидных суспензий зависит преимущественно от природы и концентрации контрионов. Ионы натрия благоприятствуют стабильности и полной диспергации, тогда как ионы водорода и кальция служат причиной флокуляции. Необходимость в диспергации глинистых суспензий возникает при литье под давлением и при определении размеров глинистых частиц. С другой стороны, в различных процессах обезвоживания, например при фильтровании под давлением, возникает нужда во флокулированных глинах. Для диспергированных глин характерна меньшая вязкость, чем для флокулированных. Этот вопрос детальнее рассматривается в гл. 6.

Опишем метод диспергации, основанный на механизме химического осаждения и замещения, при котором заменяемый ион удаляется из раствора в результате осаждения или изоляции. Так, кальциевые глины можно диспергировать карбонатом натрия, уксуснокислым натром или фосфатом натрия. Водородные глины диспергируются гидроксидом натрия. Имеется, однако, класс диспергаторов, функция которых проявляется иначе. Очень эффективным диспергатором большинства природных глин может быть силикат натрия. Можно было бы ожидать, что и в этом случае происходит замещение исходных контрионов натрием с последующим осаждением вытесненных ионов в виде силикатов. Однако простые определения показали, что высокий дзета-потенциал, сопровождающийся диспергацией, возникает при вхождении натрия лишь в часть всего числа позиций катионов обменного комплекса. Подобные результаты были получены и при использовании таких полиэлектролитов, как колгон и диспекс (полиакрилат натрия). Эти наблюдения позволили предполагать, что анион играет важную роль в диспергации. Последующие измерения подтвердили это положение. Такие крупные полианионы, как силикатный, полифосфатный и полиакрилатный, адсорбируются поверхностью глинистых частиц в дополнение к ионам натрия. Остается не вполне ясным, каким образом эта адсорбция приводит к возникновению высокого дзета-потенциала. Возможно, адсорбированные полианионы обеспечивают появ-

ление дополнительных отрицательных позиций, которые интенсивно ионизируются, в связи с чем ассоциирующиеся с ними катионы находятся на относительно большом расстоянии от поверхности частиц.

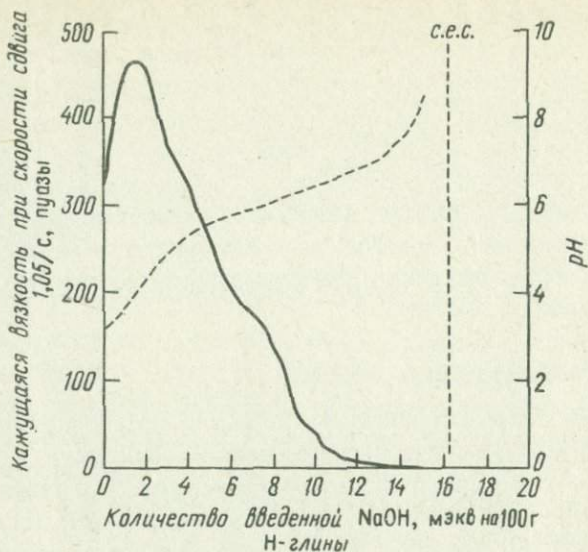
Полианионы, вероятно, должны отталкиваться отрицательно заряженными плоскими поверхностями глинистых кристаллов, и, следовательно, они скорее всего адсорбируются на ребрах посредством анионного обмена или по механизму физической адсорбции. Другая характерная особенность полиэлектролитных диспергаторов заключается в том, что суспензии выдерживают значительный их избыток без нарушения диспергирующего эффекта.

## РОЛЬ ЗАРЯДОВ НА РЕБРАХ ЧАСТИЦ

Как уже отмечалось, боковые поверхности (ребра) глинистых кристаллов по своему поведению отличаются от плоских поверхностей и имеют амфотерный характер. Несомненно, что ребра несут положительный заряд в широком интервале величин pH, тогда как плоские грани всегда заряжены отрицательно. При таких соотношениях ребра и плоские грани должны взаимно притягиваться, что приводит к так называемой "реброгранной" флокуляции даже при умеренно высоком дзета-потенциале. В связи с относительно малой величиной зарядов ребер их можно "нейтрализовать" небольшой добавкой подходящего электролита.

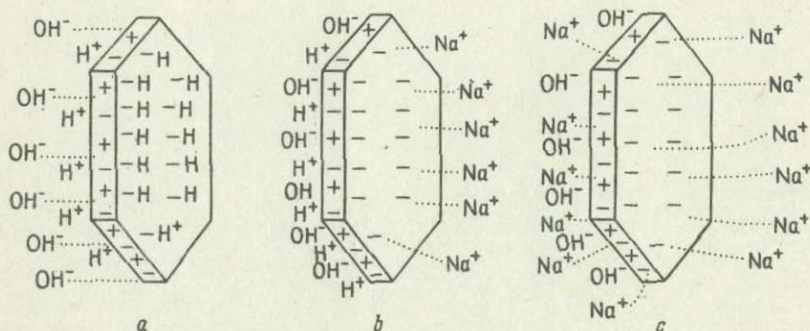
При обработке водородных глин последовательными мелкими порциями NaOH степень флокуляции, и, следовательно, вязкость сначала и почти до самой точки эквивалентного насыщения заметно возрастала, а затем внезапно происходила диспергация и вязкость резко падала (фиг. 41). Это объясняется тем, что ионы натрия вначале замешали  $H^+$  лишь на плоских гранях, увеличивая их отрицательный потенциал и не оказывая никакого влияния на ребра глинистых частиц. В результате такой избирательности адсорбции увеличивалось взаимное притяжение между ребрами и плоскими гранями. Дальнейшее введение NaOH приводило к повышению величины pH до величины, достаточной для изменения заряда на ребрах. Глинистые частицы становились отрицательно заряженными со всех сторон и соответственно проявлялась диспергация системы (фиг. 42).

Предположено, что исключительно небольшие количества добавок полиэлектролитов, необходимые для диспергации глин, объясняются адсорбцией полианионов на ребрах кристаллов. Здесь они как бы "маскируют" положительный заряд ребер. Однако такое объяснение не совсем удовлетворительно, поскольку при диспергации этим способом возникает несоразмерно высокий дзета-потенциал (табл. 18).



Ф и Г. 41. Изменения рН и вязкости водородных комовых глин при титровании их суспензий NaOH.

Сплошная линия — вязкость, пунктирная — рН.



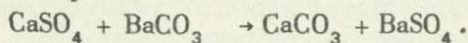
Ф и Г. 42. Распределение обменных ионов и зарядов на ребрах и плоских гранях глинистых частиц.

*a* — в Н-глине (кислая среда); *b* — в Na-глине (кислая среда); *c* — в Na-глине (щелочная среда).

### ДРУГИЕ ПРИЧИНЫ ФЛОКУЛЯЦИИ

Природные глины, у которых в обменном комплексе преобладает кальций, нормально находятся во флокулированном состоянии. Степень их флокуляции во всех случаях возрастает в результате введения любого электролита в количествах, достаточных для "переполне-

ния " слоя Штерна. Соли поливалентных катионов более эффективные флокулянты, чем соли одновалентных катионов. Таким образом, диспергация природной глины может быть предотвращена в присутствии растворимых солей, особенно сульфатов кальция, магния или железа. Если обработка глины включает фильтр-прессование, значительная часть растворимых солей неизбежно будет удалена. Иной способ удаления сульфатов – введение строго стехиометрических количеств карбоната бария:



Конечный продукт такой процедуры, как это видно из уравнения, – образование двух веществ малой растворимости, роль катионов которых, таким образом, сводится к минимуму. После этого можно добиться диспергации добавкой карбоната натрия, силиката натрия или обоих этих агентов.

В некоторых случаях возникает необходимость флокуляции глины с целью придать ей способность к обезвоживанию, например при обработке угольной "мелочи", загрязненной глинистым веществом. Для этой цели более эффективными по сравнению с электролитами могут быть некоторые органические флокулянты, например полиакриламиды. Такие органические флокулянты действуют несколькими путями: они входят в слой Штерна, придают поверхности глинистых частиц гидрофобность или, наконец, непосредственно связывают глинистые частицы друг с другом длинноцепочечными молекулами.

### КОЛИЧЕСТВО ОСАДКА

Если глинистую суспензию оставить в спокойном состоянии на длительное время, частицы постепенно выпадут из суспензии в виде осадка. Из диспергированной суспензии осаждение происходит очень долго (иногда жидкость может вообще не очиститься полностью), тогда как из флокулированных суспензий осадок выпадает за короткий срок, за полчаса или даже меньше, в зависимости от высоты колонки жидкости и степени флокуляции.

Природа осадка позволяет судить о силе взаимодействия частиц и типе агрегации в нем. Интенсивно флокулированная суспензия представляет собой крупные пушистые агрегаты частиц с большими расстояниями между ними. Такой осадок имеет относительно большой объем. Диспергированные суспензии, напротив, состоят преимущественно из дискретных мелких частиц, образующих плотный осадок соответственного небольшого объема. Таким образом, в качестве характерного показателя степени дисперсности или флокулированности можно использовать, например, объем осадка, выпадающего из суспензии 1 г глины.

## ФИЗИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ ГЛИНАМИ

Атомы или ионы на поверхности твердого вещества находятся под воздействием некоторой избыточной силы, направленной вовнутрь. Это объясняется тем, что на внешней стороне поверхности твердого тела нет взаимодействующих атомов. Соответственно поверхность в общем обладает большей активностью, чем внутренние части твердого тела; она способна притягивать другие молекулы или ионы. Такое явление называется *адсорбцией*. Эффект адсорбции заключается в уменьшении свободной энергии поверхности твердого тела.

Катионный обмен представляет собой особый случай адсорбции, свойственный одним лишь катионам. Другой особый случай этого класса явлений — хемоадсорбция, выражающаяся в адсорбции поверхностью твердого вещества атомов или ионов лишь какого-либо определенного типа, например в адсорбции кислорода поверхностью металлов. Однако физическая адсорбция не относится к числу специфических явлений. Силы типа вандерваальсовых могут адсорбировать на поверхности твердого вещества весьма различные неионогенные вещества. При обмене ионов возможно как фактическое завершение, так и необратимый характер реакций; физическая адсорбция всегда осуществляется в условиях равновесия между адсорбированными и неадсорбированным веществами. Адсорбция растворенного вещества из раствора часто удовлетворяет условиям изотермического уравнения Фрейндлиха  $x/m = k \cdot c^{1/n}$ , где  $x$  — вес адсорбированного растворенного вещества,  $m$  — вес адсорбента,  $c$  — концентрация растворенного вещества при равновесии,  $k$  — константа, связанная с площадью поверхности адсорбента, а  $n$  — константа (обычно больше единицы). В отличие от обмена ионами физическая адсорбция заметно зависит от температуры.

Извлечение некоторых красящих веществ глиной из водного раствора ранее рассматривалось как проявление чистой физической адсорбции. Теперь известно, что, по крайней мере в случае основных красителей, вначале проявляется обмен катионами и лишь после полного замещения исходного иона глины начинается физическая адсорбция. Адсорбцию основного красителя метиленового голубого в прошлом часто использовали как мерилло емкости катионного обмена. Эту же реакцию применяли для оценки площади поверхности или таких связанных с ней свойств, как пластичность. Такое использование этой реакции объясняется, вероятно, тем, что она отражала как катионный обмен, так и физическую адсорбцию, которые четко не разграничимы. Согласно данным исследования автора, адсорбция метиленового голубого глиной протекает в течение трех четких стадий. Если последовательно подливать к некоторому взвешенному количеству глины (для каолинитов удобно брать 1 г) небольшие порции 0,01 М

раствора этого красителя, то ионы метиленового голубого будут интенсивно адсорбироваться по механизму ионного обмена до тех пор, пока поверхность глинистых частиц не покроется полностью мономолекулярным слоем красителя. Этот первичный слой адсорбируется необратимо, и, если раствору глина — краситель позволить спокойно отстаиваться и осесть, верхняя жидкость обесцветится, что будет свидетельствовать о полной адсорбции введенного красителя. После образования монослоя при дальнейшей добавке красителя адсорбция может происходить по механизму катионного обмена (если еще имеются незамещенные позиции) или физической адсорбции. На этих последующих стадиях адсорбция осуществляется уже как обратимый процесс, и после осаждения глины верхняя жидкость уже приобретает характерную окраску. В конечном счете, когда все обменные позиции заняты катионами красителя, процесс осуществляется исключительно по механизму физической адсорбции. Обратимость адсорбции после образования монослоя объясняется тем, что второй и последующие слои красителя, обволакивающие частицы глины, не могут подвергаться столь сильному воздействию кулоновских сил, как изначальный адсорбированный слой.

Автор показал, что при использовании большого избытка красителя можно измерить емкость катионного обмена. Однако этот метод хуже способа, основанного на использовании уксуснокислого аммония. Тем не менее манипуляции с метиленовым голубым представляют интерес в другом отношении. В этой методике наиболее интересен легко определяемый предел необратимой адсорбции, так как по количеству красителя, необходимому для образования монослоя, можно вычислить удельную поверхность глины при условии, что известна или может быть измерена эффективная площадь, покрываемая молекулой. Практически это определение производится следующим образом. Несколько навесок глины, равных каждая 1 г, взбалтывают с 10 мл воды в отдельных пробирках. В первую пробирку добавляют 1 мл 0,01 М раствора метиленового голубого, во вторую — 2 мл того же раствора, в третью — 3 мл и т.д. После интенсивного встряхивания пробирки выстаиваются до осаждения глины и образования более или менее прозрачного верхнего раствора, свободного от глинистых частиц. Обычно в первых одной или двух пробирках верхняя жидкость становится бесцветной, но в других, по мере увеличения количества введенного красителя, удается обнаружить момент появления окраски в верхней жидкости. Количество введенного на этой стадии красителя и представляет *меру предела необратимой адсорбции* (L.I.A., limit of irreversible adsorption), соответствующей образованию мономолекулярного слоя красителя. В остальных пробирках растворы имеют более или менее интенсивную окраску, что свидетельствует о необратимости адсорбции в этих опытах.

По графикам соотношений между величинами пределов необратимой адсорбции и удельной поверхности, полученным по методу адсорбции газов, автор установил, что эти параметры находятся в линейной зависимости для всех испытанных глин. По наклонам линий этой зависимости установлено, что средняя площадь, занимаемая одной молекулой, составляет  $26 \text{ \AA}^2$ . Исходя из этой величины, можно определить удельную поверхность конкретных разновидностей глин. Площадь, равная  $26 \text{ \AA}^2$ , приходящаяся на одну молекулу красителя, свидетельствует о том, что эти молекулы адсорбируются своими "концами", так что эта величина минимально возможная для метиленового голубого. Конечно, в различных видах глин и в разных условиях молекулы красителя могут адсорбироваться в различной ориентировке. В частности, имеются доказательства того, что между кремнеземистыми листами структуры монтмориллонита молекулы метиленового голубого адсорбируются с ориентировкой длинных осей параллельно поверхности слоев. Это подтверждается значительно большей, чем  $26 \text{ \AA}^2$ , эффективной поверхностью, покрываемой каждой молекулой красителя при межслоевой адсорбции. Столь различные площади, покрываемые молекулами, явно могут служить источником ошибок при измерениях удельной поверхности рассматриваемым методом; однако при условии специальной калибровки, принимаемой для отдельных разновидностей глин в стандартных условиях, эти ошибки сводятся к минимуму. Другой источник ошибок может возникнуть при изучении адсорбции глинами с пониженной емкостью катионного обмена. У таких глин может быть недостаточно обменных позиций для образования мономолекулярного адсорбционного слоя. Такие соотношения вероятнее всего могут быть обнаружены у некоторых хорошо окристаллизованных каолинитов. Для них лучшие результаты можно получить при использовании других красителей с большей площадью молекул. В числе основных красителей, по своему поведению похожих на метиленовый голубой, можно назвать основной коричневый, сафранин (красный основной азиновый), метил-виолет (основной трифенилметановый) и кристаллический фиолетовый. При выборе красителя для рядовой работы целесообразно прежде всего проверить, не токсичен и не карциногенен ли он. Следует помнить, что ряд красителей с конденсированными ароматическими кольцевыми структурами обладают карциногенными свойствами.

#### АДСОРБЦИЯ КИСЛЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Как это следует из группового названия, кислые красители ионизируются в растворе с образованием неорганических катионов, обычно натрия, и комплексных органических окрашенных анионов. При взаимодействии таких красителей с глинистыми минералами ионы натрия

будут, несомненно, обмениваться на другие катионы. Однако окрашенные анионы смогут адсорбироваться лишь по механизму физического или анионного обмена. Физическая адсорбция осуществляется как будто наиболее легко в том случае, когда ионизация красителя подавляется, например, добавкой в раствор HCl для понижения величины pH. Но цвет многих кислых красителей изменяется с изменением величины pH, и, следовательно, в этих случаях измерения физической адсорбции как способ определения удельной поверхности бесперспективны. Кроме того, при использовании физической адсорбции мы сталкиваемся с затруднениями в калибровке, поскольку в уравнении Фрейндлиха, к которому приходится здесь прибегать, имеются две неизвестные величины —  $n$  и  $k$ . Установлено, что очень небольшие порции кислых красителей могут адсорбироваться обратимо. Поскольку это явление, видимо, не связано со всей поверхностью частиц, обратимая адсорбция скорее всего обусловлена анионным обменом на ребрах кристаллов.

#### АДСОРБЦИЯ ИЗ НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Небольшое количество красителей, например диметиловый желтый, относящихся к числу неионогенных, растворимо в таких неионизирующих растворителях, как углеводороды. К системам, содержащим в качестве адсорбента глинистое вещество в неводном растворе, применимо лишь более общее уравнение, чем изотерма Фрейндлиха, а именно изотермическое уравнение Гиббса, которое связывает адсорбцию растворенного вещества с концентрацией и удельной поверхностью адсорбента, а также со скоростью уменьшения поверхностного натяжения (или поверхностной энергии) растворителя в зависимости от концентрации растворенного вещества:

$$w = k \cdot A \cdot c \cdot d\gamma/dc,$$

где  $w$  — вес адсорбированного красителя,  $A$  — площадь поверхности адсорбента,  $c$  — концентрация красителя,  $\gamma$  — поверхностное натяжение и  $k$  — константа. Если допускается, что  $d\gamma/dc$  постоянна в некотором интервале концентраций (что приемлемо для небольшого их интервала), то уравнение упрощается и приобретает вид:  $w = k' \cdot A \cdot c$ , где  $k'$  — другая константа, заменяющая  $k$ . Было установлено, что это уравнение справедливо для случая адсорбции диметилового желтого из ксилола. Измерение адсорбции диметилового желтого в ксилоле может быть использовано для определения площади поверхности различных веществ, так как в этом случае величина адсорбции не зависит от наличия ионообменных позиций. Для этих определений необходима предварительная калибровка по стандартному методу (адсорбция газа), но если уж мы получили график зависимости  $w$  от  $c$ , то

площадь поверхности легко получить по наклону прямых, которому она пропорциональна. По этому методу можно получать величины площади поверхности обожженного глинозема, кремния, кости, керамических красящих агентов. Однако для каждого изучаемого типа вещества необходима самостоятельная калибровка, при которой следует прежде всего помнить, что в приведенном выше уравнении величины  $k$  и  $dy/dc$  не универсальны.

#### ОРИЕНТИРОВКА АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ

Существует еще один аспект ориентировки адсорбированных веществ, который важен для определения их совместимости с жидкой средой. При отсутствии какой-либо предпочтительности в способе адсорбции проявляется так называемая *нормальная* ориентировка, при которой лиофильные группы молекул обращены во внешнюю сторону, в жидкость, а лиофобными частями молекулы прикрепляются к поверхности твердого вещества. Так, нормальная ориентировка стеариновой кислоты по отношению к глинистым частицам в воде проявляется в том, что гидрофильные группы  $-COOH$  ориентированы во внешнюю сторону и контактируют с водой, а лиофобными группами эти молекулы прикрепляются к глинистым частицам. В неводной среде нормальной будет противоположная ориентировка, поскольку в этом случае углеродная цепочка притягивается растворителем, а группы  $-COOH$  расположены ближе к поверхности глинистых частиц. Ориентировка может быть и так называемой *обращенной* в том случае, если в молекулах адсорбируемого вещества находится какая-либо группа, сильно притягивающаяся к поверхности глинистых частиц. Примером такого соотношения может служить амин, который при ионизации дает положительный ион. Заряженной частью, группой  $-NH_3^+$ , молекула прикрепляется к поверхности глинистой частицы, а углеродная цепочка вытягивается наружу. В воде такая ориентировка будет обращенной, так как углеродная цепочка гидрофобна. В неводной среде ориентировку адсорбированного амина, конечно, следует считать нормальной, поскольку ориентированные во внешнюю сторону углеродные цепочки представляют притягиваемый растворителем элемент.

#### АДСОРБЦИЯ ГЛИНАМИ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ

При рассмотрении коллоидных систем уже указывалось, что вода вследствие своей полярности может адсорбироваться поверхностью глинистых частиц. Каолиновые глины адсорбируют из атмосферы при нормальных температурах 1 – 2 вес. % воды, которая, однако, легко удаляется путем высушивания при температуре  $105^\circ$  или несколько выше. Содержания адсорбированной воды при контролируемой влажности посредством приближенного измерения удельной поверх-

ности глины были использованы в качестве характеристического параметра глин [5]. Прямые вычисления удельной поверхности, исходящие из содержания адсорбированной воды, невозможны из-за неопределенности числа адсорбированных слоев.

Монтмориллонит адсорбирует воду в значительно большем количестве, чем каолинит. У монтмориллонита вода адсорбируется не только на внешних поверхностях кристаллов, но она способна также проникать между кремнеземистыми слоями, обуславливая увеличение базальных межплоскостных расстояний и видимое разбухание глины. Не только вода, но и полярные молекулы могут раздвигать кремнеземистые слои вследствие относительно слабых связей последних друг с другом. Глицерин, например, увеличивает межплоскостное расстояние монтмориллонита до 17 Å, что используют при определении минерала. Количество адсорбируемой монтмориллонитом воды зависит от природы глины, влажности, температуры и природы обменных катионов, расположенных между кремнеземистыми слоями. Поскольку сами обменные катионы рассматриваются как гидратированные, трудно разграничить воду, удерживаемую поверхностью и связанную с обменными катионами. При постепенном нагревании адсорбированная монтмориллонитом вода удаляется вплоть до температур порядка 350° и несколько выше. В природных монтмориллонитах неизменно содержится то или иное количество адсорбированной воды.

Изучение дегидратации с помощью термического анализа показало, что в зависимости от характера обменных катионов адсорбированная вода может выделяться в две или более стадии. В одну из этих стадий, как полагают, удаляется вода, адсорбированная поверхностью частиц, а в другую — дегидратируются катионы. Третью стадию, если только она проявляется, связывают с присутствием более чем одного слоя молекул, присоединенных к катионам. Некоторые выводы о гидратации катионов дискуссионны, поэтому следует отметить, что оценки степени гидратации катионов, сделанные по данным термических измерений и другими методами, часто не согласуются (табл. 17).

На основании свойства проницаемости воды в кристаллическую решетку монтмориллонита сделан и другой важный вывод. Натровый монтмориллонит вследствие присутствия в нем межслоевых обменных катионов и адсорбированной воды склонен к значительному разбуханию; он образует гель даже при столь низких концентрациях как, например, 1%. Считается, что при подобных условиях глину нельзя полностью диспергировать в истинном смысле этого понятия. Добавление дополнительных порций диспергаторов, особенно полиэлектролитов, приводит к более полной диспергации, что, вероятно, обусловлено реброгранным притяжением частиц в геле (как у каолинита).

Полагают, что степень ориентировки адсорбированных молекул воды прогрессивно уменьшается по мере удаления от поверхности

частиц всех глинистых минералов. Такая дезориентировка наблюдается вплоть до точки, в которой термическое движение молекул преодолевает электростатические силы и молекулы оказываются уже более не связанными с поверхностью частиц. Конечно, и направление и степень ориентировки в значительной мере определяются обменными катионами.

Большие разногласия существуют в вопросе о максимальной возможной толщине слоя воды, адсорбируемого на поверхности глинистых частиц. По оценке кулоновских сил толщина этого слоя должна быть около 10 Å, тогда как по данным измерения величины адсорбции воды из паровой фазы она составляет около 15 Å. Насколько известно автору, измерения величины адсорбции из жидкой фазы немногочисленны. Автор установил, что в равновесной системе глина — разбавленный раствор глюкозы концентрация последней явно увеличилась, что свидетельствует о преимущественной адсорбции жидкости (воды), а не растворенного вещества. Подсчеты, основанные на результатах этих опытов, позволили оценить толщину адсорбированного слоя в несколько сотен ангстрем, причем эта величина зависела от природы обменных катионов. Столь большие значения, вероятно, относятся не к пленке прочно связанной воды, а к толщине "структурированного", или ориентированного, ее слоя. Это утверждение подкрепляется данными недавних работ по изучению структуры воды, которые показали, что некоторая утрата структуры определяется на расстоянии в несколько сотен ангстрем от гидратированного катиона. При этом значительная часть такой структурной оболочки, по-видимому, срывается при миграции катиона.

Сходные большие величины толщины адсорбированного слоя вычислялись и на основе нижнего жидкостного предела Аттерберга (см. ниже) при допущении, что вся вода при этой концентрации связана с поверхностью твердых частиц. Однако в условиях проведения этих определений значительная часть воды может быть не истинно адсорбированной, а попросту захваченной в "сеть" связанных друг с другом глинистых частиц, подобно тому как это происходит в так называемой эшафотной структуре, связанной с тиксотропными системами.

Глины могут адсорбировать кроме воды также многие другие полярные жидкости, особенно спирты. Адсорбция глинами инертных газов при низких температурах и давлениях лежит в основе хорошо известного метода определения удельной поверхности (метод В.Е.Т.).

## СОЕДИНЕНИЯ С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

До недавнего времени полагали, что каолинит в отличие от монтмориллонита не способен к разбуханию. Это действительно справедливо для обычных условий, при которых используются глины. Однако

при некоторых необычных условиях водородные связи между слоями кристаллической решетки могут быть преодолены. Например, в результате реакции каолинита с концентрированными растворами уксуснокислого калия, мочевины, формамида и гидразина (диамида) образуются соединения с базальным межплоскостным расстоянием  $10 - 11 \text{ \AA}$ , тогда как у неразбухшего каолинита оно составляет  $7,14 \text{ \AA}$ . Полагают, что у этих соединений существуют водородные связи между группами  $\text{OH}$  поверхности каолиновых слоев и группами  $-\text{CO}$  или  $\text{NH}_2$  органических веществ, внедрившихся между слоями.

Эти соединения не очень-то стабильны, и добавка избытка воды приводит к растворению реагента, после чего кристаллическая решетка каолинита сжимается до нормального базального межплоскостного расстояния.

## ВОДОРОДНЫЕ ГЛИНЫ И КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ pH

Несмотря на то что обменные катионы глин легко замещаются ионом гидроксония ( $\text{OH}_3^+$ ), искусственное получение водородных глин осложняется побочными реакциями. Каолиновые глины при обычных температурах почти не поддаются воздействию разбавленной  $\text{HCl}$ , к которому, однако, значительно более восприимчивы монтмориллониты.

Другой метод получения водородных глин — электродиализ. Эта процедура заключается в том, что водная суспензия глины помещается в пористую керамическую чашу, в которую погружается электрод из платиновой фольги. Чаша с суспензией погружается в более крупный стеклянный сосуд с дистиллированной водой, в которую вводится другой платиновый электрод. К электродам прилагается потенциал порядка  $200 \text{ V}$ . При этом электрод, находящийся в контакте с глинистой суспензией, должен быть положительным. Таким образом, рассматриваемая процедура близка к электрофорезу, но, поскольку миграция глинистых частиц предотвращается пористым барьером, главная реакция заключается в перемещении к катоду обменных катионов.

Для завершения реакции требуется около  $24 \text{ ч}$ . В результате у катода накапливаются в виде гидроокиси катионы и образуется водородная глина:  $\text{X-глина} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H-глина} + \text{XOH}$ , где  $\text{X}$  отражает исходные обменные катионы. Однако электродиализ резко завершается за один цикл. Обычно обработанную глину повторно или несколько раз электродиализуют со свежей дистиллированной водой.

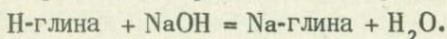
Если при электродиализе и предотвращается появление кислых водных растворов, тем не менее происходит некоторое разложение монтмориллонитов, тогда как каолиновые минералы почти не изменяются. Другой и, возможно, более эффективный метод получения водородных глин состоит в их обработке водородной формой катионообменных смол:  $\text{H-смола} + \text{X-глина} \rightarrow \text{X-смола} + \text{H-глина}$ .

Появление кислот здесь полностью исключено, поэтому при подобной обработке даже монтмориллониты не изменяются сколько-нибудь заметно.

Согласно точке зрения многих авторов, водородные глины совершенно нестабильны; в обоснование этого утверждения они высказывают следующие соображения. В связи с присутствием на поверхности глинистых частиц ионов водорода здесь создается среда с низким значением рН, что приводит к замещению водорода в обменных позициях алюминием, так что образуются алюминиевые глины.

Несмотря на декларируемую их неустойчивость, водородные каолиниты были обнаружены в природе. Кроме того, можно легко показать, что свойства водородных глин подобны свойствам слабых кислот, так как они высвобождают небольшие порции обменных ионов водорода в ионизированной форме, и, таким образом, величина рН их водных суспензий может быть около 3 или даже меньше.

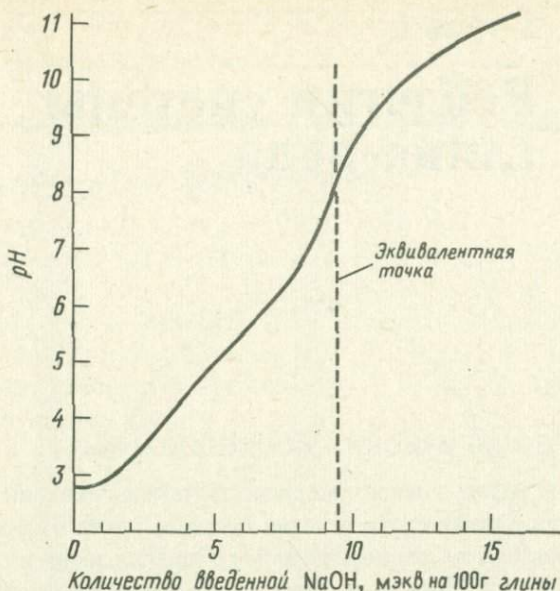
При титровании таких суспензий NaOH происходит кислотно-основная реакция с образованием натровой глины:



Если это титрование производится потенциометрически, то на графике зависимости величины рН от количества введенной NaOH получаются кривые, показанные на фиг. 43. Как можно видеть, исходная величина рН очень невелика, а в области эквивалентной точки наблюдается определенный изгиб кривой, соответствующий емкости катионного обмена глины. Для каолинита эквивалентная точка находится у рН 7,5–8, 8, что свидетельствует о слабой гидролизации образованной Na-глины.

Установлено, что изгиб кривой титрования становится резче при добавке перед титрованием сильного электролита, не участвующего в реакции, например KCl. Причины этого явления точно не установлены. Не исключено, что ионы водорода вытесняются KCl по механизму нормального ионного обмена, что и ведет к более быстрому достижению равновесия с вводимым NaOH. С другой стороны, возможно, предварительно введенный электролит способствует удалению аморфных глинозема и кремнезема, которые могли "засорять" обменные позиции.

При титровании суспензий природной глины иногда на кривых появляются два перегиба. Это объясняется тем, что реакция протекает в две стадии: а) быстрого замещения ионов  $\text{OH}_2$  натрием; б) замедленного замещения ионов кальция натрием. Предполагалось, что возможен еще один перегиб кривой титрования, который должен быть обусловлен замещением водорода в группах OH при высоких величинах рН; однако никаких признаков такого перегиба на кривых титрования каолинита обнаружить не удалось. Близкие результаты были получены и для монтмориллонита, однако неустойчивость его водородной формы вынуждает оставить этот вопрос открытым.



Ф и г. 43. Изменение величины pH глинистых суспензий при титровании NaOH.

Помимо прямого титрования водородные глины можно обрабатывать избытком NaOH и избытком основания, титрованным на фоне стандартной кислоты. По этому методу автор получил для водородного каолинита результаты, очень близкие к данным метода прямого титрования. Таким образом, уменьшение щелочности обусловлено исключительно комбинацией  $\text{OH}_3$  и  $\text{OH}$  с образованием воды, а не прямой адсорбцией ионов  $\text{OH}$  поверхностью глинистых частиц, как это часто утверждают.

### Список литературы

1. Boyd G.F., Schubert J., Adamson A.W., Journ. Am. Chem. Soc., 69, 2818, 1947.
2. Давыдов А.Т., Левицкий И.Я., Журн. общей химии, 20, 1776 – 1779, 1950.
3. Гапон Е.Н., Журн. общей химии, 3, 144 – 152, 1933.
4. Jenny H., Journ. Phys. Chem., 40, 501, 1936.
5. Keeling P.S., Trans. Brit. Ceram. Soc., 60, 217, 1961.
6. Laudelot H., Van Bladel R., Bolt G.H., Page A.L., Trans. Farad. Soc., 64 (5), 1477 – 1488, 1968.
7. Wiegner G., Jenny H., Kolloid-Z., 43, 268 – 272, 1927.
8. Glasstone S., Textbook of Physical Chemistry, Macmillan, 1956.
9. Grim R.E., Clay Mineralogy, McGraw-Hill, 1958.
10. Marshall C.E., The Colloid Chemistry of the Silicate Minerals, Academic Press, 1949.
11. Shaw D.J., Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Butterworth, 1970.

## Глава 6

# Реология системы глина-вода

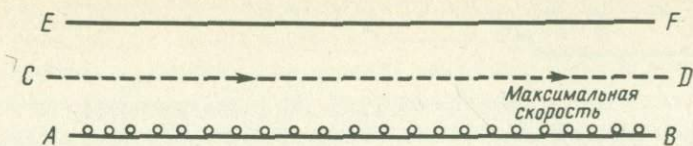
### ЗНАЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Реология — наука, в широком плане изучающая течение и деформацию вещества. Особенности течения системы глина — вода под давлением очень важны для керамического производства и других видов применения глин. Понимание этих особенностей необходимо для управления процессами формования керамических изделий с различной технологией — штампованием, прессованием, пластическим формованием или литьем под давлением. Знать реологические свойства системы глина — вода необходимо и при гражданском строительстве — проектировании зданий на глинистых почвах. Эти же свойства глин имеют важное значение также в горном деле, нефтяной промышленности, бумажном и лакокрасочном производстве. Для понимания сложной природы течения в глинисто-водных и других суспензиях прежде всего необходимо изучить течение чистых жидкостей.

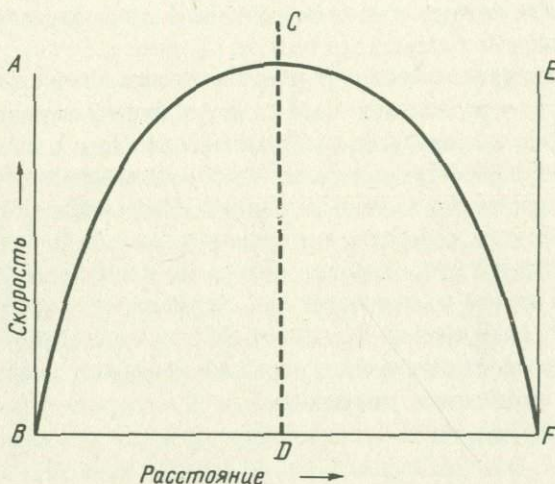
### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ

*Вязкость* можно определить как сопротивляемость жидкости течению. Общее правило: при течении все части жидкости должны находиться в движении, причем последовательные плоскости молекул скользят одна по другой. Таким образом, вязкость есть мера внутреннего трения жидкости. Используется также понятие *флюидность*, т.е. способность к течению, определяемая как величина обратная вязкости.

Допустим, что по трубе однородного поперечного сечения протекает жидкость (фиг. 44). Слой молекул в контакте со стенкой трубы АВ должен быть стационарным; его можно рассматривать как адсорбированную твердую поверхность. Смежный с ним следующий слой молекул находится в относительно слабом движении в указанном на фиг. 44 направлении течения; следующий слой имеет немного



Ф и г. 44. Схема течения жидкости в трубе.

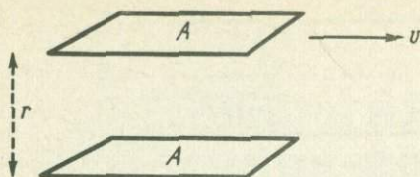


Ф и г. 45. Распределения скоростей течения жидкости в поперечном сечении трубы.

большую скорость движения, и так далее, вплоть до максимальной скорости в центре трубы вдоль направления  $CD$ . Точно так же, но в обратном направлении от  $CD$  к противоположной стенке  $EF$  распределяются скорости движения жидкости по другую сторону от оси трубы. Если это распределение скоростей в трубе относительно ее стенок изобразить графически, получится парабола с максимумом в  $CD$  (фиг. 45). Скорость на некотором расстоянии  $r$  от стенки трубы определяется уравнением

$$v = k(R^2 - r^2),$$

где  $v$  — скорость,  $r$  — расстояние, а  $k$  и  $R$  — константы. Приведенный анализ остается справедливым лишь до тех пор, пока течение остается *ламинарным*, т.е. все плоскости жидкости движутся параллельно друг другу и стенке трубы. При скорости движения жидкости, превышающей определенную критическую величину, течение становится *турбулентным*, и к нему уже нельзя применить обычный закон вяз-



Ф и г. 46. Фрагмент ламинарного потока.

кого течения. В общем добиться ламинарного течения при лабораторных измерениях нетрудно, поэтому детально рассматривать турбулентное течение не будем.

Важное значение имеет характер изменения скорости течения в зависимости от расстояния  $dv/dr$ . Эту величину называют *градиентом скорости*, или *скоростью сдвига* (rate of shear).

Последний параметр не зависит от формы вмещающего сосуда и его можно приложить к любому течению. Рассмотрим теперь две смежные плоскости жидкости, имеющие каждая площадь  $A$ , отстоящие друг от друга на расстояние  $r$  (фиг. 46) и перемещающиеся одна относительно другой со скоростью  $v$ . Закон вязкого течения Ньютона гласит, что сила трения  $F$ , взаимодействующая между рассматриваемыми плоскостями, пропорциональна градиенту скорости и площади  $A$ . Это выражается уравнением

$$F = \eta A \cdot dv/dr,$$

или

$$F/A = \eta dv/dr,$$

где  $\eta$  — константа, называемая *коэффициентом вязкости*, или просто *вязкостью*. Таким образом,  $F/A$  можно рассматривать как параметр с размерностью сила/единица площади или как напряжение, необходимое для образования потока жидкости. Закон Ньютона приложим к любому ламинарному течению чистой жидкости (т.е. "ньютоновской жидкости") независимо от формы вмещающего сосуда. Следовательно, градиент скорости нельзя брать как отношение  $v/r$ , поскольку во многих ситуациях, как и в рассмотренном механизме течения по трубе (фиг. 44), отношение  $dv/dr$  меняется в зависимости от величины  $r$ .

## ИЗМЕРЕНИЯ ВЯЗКОСТИ

Простейший метод измерения вязкости ньютоновской жидкости заключается в определении скорости, с которой она протекает по трубе под постоянным приложенным давлением. Можно полагать, что для трубы однородного круглого поперечного сечения

$$\eta = \frac{\pi PR^4}{8L \cdot Q},$$

где  $\eta$  — вязкость,  $P$  — приложенное давление,  $R$  — радиус поперечного сечения,  $L$  — длина трубы, а  $Q$  — скорость течения в секунду. Приведенное выражение известно как уравнение Пуазейля, названное по имени автора метода. Один из главных недостатков этого метода — трудность контроля скорости сдвига, которая к тому же меняется от точки к точке внутри трубы. Как будет видно, этот недостаток весьма существен при изучении глинистых и других суспензий. При измерениях вязкости необходимо тщательно следить за постоянством температуры, так как в большей части случаев у чистых жидкостей величина  $\eta$  заметно зависит от температуры.

Значительно более точные результаты можно получить на рациональном вискозиметре. В этом приборе два концентрических цилиндра погружены в жидкость. Внешний цилиндр приводится в движение с постоянной угловой скоростью синхронным электродвигателем. Внутренний цилиндр, подвешенный на легкой пружине из медно-бериллиевого сплава, имеет указатель, который вращается вместе с цилиндром. При вращении внешнего цилиндра вязкое волочение жидкости между двумя цилиндрами создает на внутреннем из них пару сил, или крутящий момент, пропорционально которому закручивается на некоторый угол и пружина. Этот угол закручивания регистрируется указателем на круговой шкале, которая может быть калибрована непосредственно в единицах вязкости или напряжения. Если угол закручивания обозначить через  $\Theta$ , постоянную пружины —  $k$ , радиус внешнего и внутреннего цилиндров соответственно  $R_2$  и  $R_1$ , длину цилиндра —  $L$ , а скорость вращения —  $\Omega$  (рад/с), то величина напряжения определится выражением

$$f = \frac{k\Theta}{2\pi R_1^2 \cdot L},$$

а скорость сдвига —

$$D = \frac{2\pi R_1^2 \cdot R_2^2 \Omega}{r^2 (R_2^2 - R_1^2)},$$

где  $r$  — расстояние некоторой плоскости в жидкости от центра объема, занимаемого суспензией. Из закона Ньютона  $\eta = f/D$ .

Практически различия радиусов цилиндров стремятся сделать настолько малыми, насколько это только возможно с тем, чтобы и изменения  $r$  были малы, а величина сдвига от точки к точке изменялась бы незначительно. Если изучается сложная система, необходимо измерить значения  $f$  и  $D$  в широком интервале величин и построить график взаимной зависимости  $f$  и  $D$ . Скорость сдвига можно изменять в некоторых пределах, контролируемо изменяя скорость вращения цилиндров  $\Omega$ .

Контроль скорости сдвига более точно осуществляется в *конусно-пластинчатом вискозиметре* (cone-and-plate viscometer). В этом приборе небольшая проба жидкости помещается на плоскую плиту, которая вращается с контролируемой, но переменной скоростью синхронным двигателем. Малоугловой конус, подвешенный на чувствительной пружине, почти касается этой плиты. При условии, что угол конуса мал (практически меньше  $0,3^\circ$ ), скорость сдвига в небольшом объеме между конусом и плитой будет постоянной и равной  $D = \Omega/\psi$ , где  $\psi$  — угол конуса, а  $\Omega$  — скорость вращения плиты. Вследствие вязкого волочения жидкости конус закручивается на угол  $\Theta$ , так что момент кручения равен  $k\Theta$ . Тогда напряжение

$$f = 3k \cdot \Theta / 2\pi R^3,$$

где  $k$  — константа пружины, а  $R$  — радиус конуса. Вязкость, как и прежде, можно вычислить из отношения  $f/D$ .

В керамической промышленности широко используется *торсионный вискозиметр*. С его помощью удовлетворительно контролируются суспензии для литья под давлением, однако шкала отсчетов, получаемых на нем, произвольна, и эти величины трудно переводить в абсолютные единицы. Прибор состоит из махового колеса, несущего указатель и подвешенного на крутильной нити стандартных размеров. К нижней стороне махового колеса прикреплен стандартный металлический цилиндр, который может быть погружен в соответствующую жидкость или суспензию. Последнюю наливают в небольшую мензурку, тщательно перемешивают электрической мешалкой для устранения тиксотропности (см. ниже), а затем быстро помещают под маховое колесо, полностью погружая в нее металлический цилиндр. Колесо поворачивают на  $360^\circ$  и закрепляют. Потом колесо высвобождают, и оно поворачивается в обратном направлении на тот или иной угол в зависимости от вязкости испытуемой жидкости в результате противодействующего усилия, возникшего в крутильной нити. На круговой шкале, калиброванной в градусах, берут отсчет. Величина поворота, превышающая исходное положение после первого поворота на  $360^\circ$  и называемая *оверсвингом* (overswing, сверхразмах), служит мерой флюидности суспензии. В случае если в момент испытания колесо не достигает исходного положения, оверсвинг считается отрицательным. После отсчета маховое колесо вновь поворачивают на  $360^\circ$  и закрепляют. Точно через одну минуту после первого отсчета колесо высвобождают и регистрируют новую величину оверсвинга. Если суспензия тиксотропна, флюидность уменьшится и, следовательно, уменьшится и оверсвинг. Величину уменьшения оверсвинга регистрируют как тиксотропность суспензии. Эта величина, как и мера флюидности, иногда может быть отрицательной.

## ТЕЧЕНИЕ, НЕ ПОДЧИНЯЮЩЕЕСЯ ЗАКОНУ НЬЮТОНА

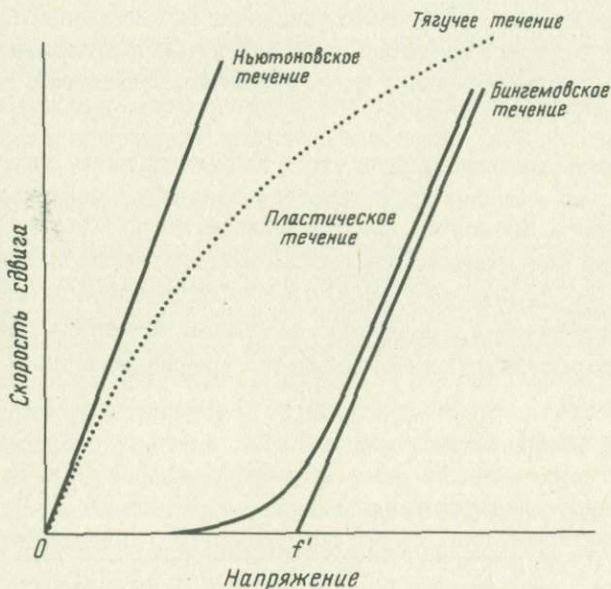
Такие чистые жидкости, как вода, спирт, глицерин и т. д., при постоянной температуре подчиняются ньютоновскому закону вязкого течения. В сокращенной форме это соотношение имеет вид

$$f = \eta D,$$

где  $f$  — напряжение сдвига,  $D$  — скорость сдвига,  $\eta$  — коэффициент вязкости. Таким образом, если мы получим по ряду отсчетов величины напряжения для различных скоростей сдвига, измеренных на подходящем вискозиметре, можно будет построить график зависимости  $f$  от  $D$ , который для чистых жидкостей должен иметь вид прямой линии с градиентом  $1/\eta$  (фиг. 47). Суспензии в общем не подчиняются ньютоновскому закону и графически выражаются кривыми. Эти кривые могут быть выпуклыми или вогнутыми по отношению к оси напряжения, и в одних случаях они проходят, а в других не проходят через начало координат. Во всех таких системах величина  $\eta$  не постоянна и изменяется в зависимости от скорости сдвига.

## ПЛАСТИЧЕСКОЕ ТЕЧЕНИЕ

В большинстве случаев глинисто-водные суспензии и пасты в флокулированном состоянии дают кривые течения типа пластического (фиг. 47). Важная особенность этих кривых заключается в том,



Ф и г. 47. Кривые течения различных типов.

что они проходят не через начало координат, а через некоторую точку  $f'$  на оси напряжения. Это означает, что определенное минимальное напряжение, называемое *предельным напряжением сдвига* (yield stress, или yield value)  $f'$ , должно быть приложено к системе до того, как в ней начнется течение. Такое определение предельного напряжения вполне можно применять в вискозиметрии; однако следует отметить, что для этой величины используют и другие определения, которые не следует путать с только что приведенным. Если предельное напряжение сдвига у суспензий имеет небольшие значения, то у глинисто-водных паст оно весьма значительно, что имеет важное значение для сохранения формь глинистых изделий.

## ЗАКОН БИНГЕМА

Для некоторой системы график напряжение — сдвиг иногда принимает линейный характер, но тем не менее в нем обнаруживается предельное напряжение сдвига (фиг. 47). В этом случае соотношения между  $f$  и  $D$  можно выразить как

$$f - f' = \eta_0 D,$$

где  $f'$  — предельное напряжение сдвига, а  $\eta_0$  — константа, иногда называемая *абсолютной вязкостью*. Полностью закону Бингема отвечают лишь немногие глинистые суспензии; при низких же скоростях сдвига их свойства отклоняются от этого закона, что характерно для флокулированных глинистых суспензий, особенно при высоких концентрациях. Приведенное уравнение можно записать и в другой форме. Если его разделить на величину  $D$ , а отношение  $f/D$  по определению выразить через  $\eta$ , то уравнение примет вид

$$\eta = \eta_0 + f'/D.$$

Из этого уравнения видно, что  $\eta$  по стандартному определению больше  $\eta_0$  на величину  $f'/D$ , которая меняется в зависимости от скорости сдвига. Кроме того, при резком возрастании скорости сдвига дополнительный член уравнения приобретает ничтожно малое значение и, таким образом  $\eta \rightarrow \eta_0$  по мере того, как  $D \rightarrow \infty$ . Чтобы отграничить величину  $\eta$  от абсолютной вязкости  $\eta_0$ , первую часто называют *кажущейся вязкостью*.

Пластическое течение описывается уравнениями типа

$$f^n = k \cdot D,$$

где  $n$  и  $k$  — константы.

## РАСШИРЯЮЩИЕСЯ СИСТЕМЫ (dilatancy)

В некоторых случаях глинисто-водные системы обнаруживают расширение и дают кривую течения, подобную показанной точечной линией на фиг. 47. Такое свойство характерно преимущественно для

таких непластических материалов, как глинозем, кремнь, кварц и т.д. Часто расширяющиеся системы лишены предельного напряжения сдвига, и, судя по кривой, вязкость таких систем, определяемая соотношением  $f/D$ , возрастает с увеличением скорости сдвига.

Причины расширения не совсем понятны. Возможно, она обусловлена "выжиманием" воды из пространства между частицами суспензии в участках наибольшего сдвига. Такое предположение соответствует данным наблюдений, согласно которым расширение наиболее заметно у суспензий с грубыми частицами со слабой связностью их друг с другом. Однако, по Рейнольдсу, расширяющиеся системы в состоянии покоя тесно упакованы, но в случае приложения сдвигового напряжения они перераспределяются с образованием структуры с рыхлой упаковкой и большими пустотами. Чтобы заполнить эти пустоты, воды оказывается недостаточно, вследствие чего вязкость заметно возрастает. Расширение часто проявляется в диспергированных глинистых системах при высокой скорости сдвига. Кривые течения у таких систем часто имеют S-образную форму, свидетельствующую о пластическом течении при низкой скорости сдвига, которое сменяется расширением при больших скоростях сдвига.

### ПСЕВДОПЛАСТИЧНОСТЬ

Этим термином характеризуются системы, кривые течения которых сходны с кривыми пластичных систем, но отличаются от последних отсутствием предельного напряжения сдвига, т.е. они проходят через начало координат. Полагают, что это свойственно суспензиям асимметричных частиц, которые сами стремятся ориентироваться длинными осями в направлении сдвига. Практически отличить псевдопластичность от истинной пластичности трудно.

### МЕХАНИЗМ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ

Как уже отмечалось, кажущаяся вязкость глинистых суспензий уменьшается с увеличением скорости сдвига. Подобную зависимость, как и существование предельного напряжения сдвига, обычно связывают с возникновением в суспензии внутренней структуры. Для некоторых систем характерно образование флоккулей, или агрегатов. В состоянии покоя в суспензиях создается трехмерная сеть частиц, которая должна разрушиться перед началом течения. Именно системы с такой сетью и обладают предельным напряжением сдвига. Однако при начальном сдвиге структура суспензии разрушается только частично. Непрерывность ее нарушается, но сохраняются еще крупные агрегаты. При увеличении скорости сдвига эти агрегаты распадаются на составляющие их отдельные частицы, что приводит к уменьшению их взаимодействия и, следовательно, к уменьшению вязкости.

Однако у глинистых частиц существует естественная тенденция к агрегации, и для любой данной величины скорости сдвига имеется некоторое равновесие между этой тенденцией к реконструкции структуры и ее разрушением сдвиговыми усилиями. Следовательно, в случае прекращения действия таких усилий структура суспензии может восстановиться в своем первоначальном виде.

В случае асимметричных частиц, к числу которых относятся и глинистые, проявляется вторичный эффект разрушения агрегатов, заключающийся в прогрессивном усилении ориентировки отдельных частиц в направлении сдвига. Это явление приводит к дальнейшему уменьшению сопротивления суспензии течению. Такое последовательно усиливающееся разрушение структуры суспензии по мере увеличения сдвига, вероятно, и обуславливает кривизну кривых течения на графиках  $f - D$ .

## ТИКСОТРОПИЯ

Во многих случаях глинистые суспензии, при выдерживании их в спокойном состоянии в течение некоторого времени, загустевают, т.е. становятся более вязкими. В крайнем выражении такое перерождение позволяет даже переверачивать сосуд, заполненный суспензией, без опасения, что его содержимое выльется. Это, например, можно проделать с глинистой суспензией, обработанной избытком электролита. При интенсивном перемешивании такие суспензии вновь становятся вполне флюидными, возвращаясь к своему исходному состоянию после окончания перемешивания. Это обратимое, зависимое от времени свойство получило название *тиксотропии*. Как и можно было ожидать, у тиксотропных систем наблюдается уменьшение вязкости с увеличением скорости сдвига. На их кривых течения отражается предельное напряжение сдвига и заметная кривизна в области наименьшей скорости сдвига.

Заметная тиксотропия проявляется у осадочных каолинитов, обработанных карбонатом натрия при небольшом его избытке. Монтмориллонитам может быть свойственна столь высокая степень тиксотропии, что они в спокойном состоянии переходят в гели. Необходимо отметить, что истинная тиксотропия всегда означает свойство, интенсивность проявления которого зависит от времени. Системы, у которых вязкость уменьшается с увеличением скорости сдвига, не обязательно должны быть тиксотропными.

## ПРИЧИНЫ ТИКСОТРОПИИ

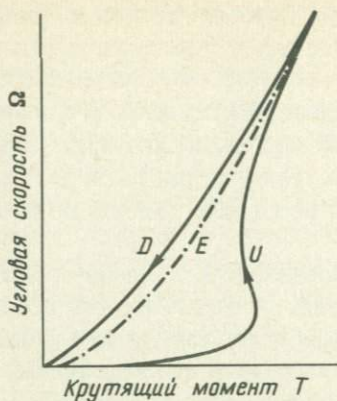
В тиксотропных суспензиях, находящихся в покое, наблюдалось затухание броуновского движения, что позволило предполагать образование в них внутренней структуры. В частности, для глинистых

суспензий рассматривались структуры "эшафотная" и типа "карточного домика", в которых пластинчатые глинистые частицы связаны друг с другом в трехмерную сеть по всему объему суспензии. Эти связи частиц также обуславливали проявление предельного напряжения сдвига, однако существенная особенность тиксотропных структур заключается в том, что как для их разрушения, так и для их естественного воссоздания необходимы некоторые измеримые интервалы времени.

Наиболее заметно тиксотропия проявляется в несовершенно диспергированных каолинистых суспензиях, хотя не следует забывать, что тиксотропные структуры, способные очень быстро воссоздаваться или разрушаться, могут не быть распознаны при испытаниях на обычном вискозиметре. При испытаниях с использованием рационального или конусного вискозиметра берется отсчет напряжения при наименьшей практически ощутимой скорости сдвига. Напряжение это в общем не сохраняется и у тиксотропных систем постепенно уменьшается, причем нормально необходимо время для получения устойчивого отсчета. Поэтому обычно перед взятием отсчета напряжения систему выдерживают в течение 10 с после первого приложения сдвигового усилия. Затем скорость сдвига увеличивают на некоторую величину и вновь следующий отсчет напряжения берут через 10 с. Эти операции продолжают до выявления максимального напряжения, после чего процедуру повторяют в обратном направлении, ступенчато уменьшая сдвиговые усилия. При таком испытании истинная тиксотропная система дает кривую, подобную приведенной на фиг. 48. Восходящая и нисходящая ветви этой кривой не совпадают; они образуют петлю, при вычерчивании которой на диаграмме данные от начала до конца испытания наносились в направлении против часовой стрелки.

Эффект этого гистерезиса можно объяснить следующим образом. При первоначальном приложении сдвигового усилия тиксотропная структура начинает разрушаться, но это разрушение происходит не мгновенно, и регистрируемое напряжение оказывается больше равновесного. Таким образом, восходящая кривая всегда проходит правее гипотетической "равновесной кривой". При понижении напряжения зафиксированы прямо обратные соотношения. За 10-секундный интервал структура не успевает воссоздаться полностью, поэтому отсчет оказывается всегда меньше равновесной величины, и соответственно нисходящая кривая будет находиться левее равновесной.

Мур и Дейвис вывели уравнение, связывающее разрушение и воссоздание тиксотропной структуры со временем; они показали, что экспериментальные данные близко соответствуют их уравнению. Эти авторы полагают, что тиксотропия полностью воссоздается в момент



Ф и г. 48. Петля тиксотропии.

проявления максимального количества связей частиц друг с другом. Степень создания некоторой системы была определена числом связей  $\lambda$ , существующих в некоторый момент и выраженных в виде доли их максимального количества. Так, для системы, находящейся в покое,  $\lambda = 1$ , что свидетельствует о завершеном создании тиксотропной структуры. Наоборот, при полном разрушении последней под воздействием сдвига  $\lambda = 0$ . Если мы обозначим величину  $\lambda$  для нулевого времени через  $\lambda_0$ , равновесное значение этого параметра — через  $\lambda_D$ , то для некоторого времени  $t$  величина  $\lambda$  определится уравнением

$$\lambda - \lambda_D = (\lambda_0 - \lambda_D) \exp - (a + bD) t,$$

где  $a$  и  $b$  — константы воссоздания и разрушения. Из этого уравнения следует, что разрушение тиксотропной структуры во времени подчиняется экспоненциальному закону, так что для достижения равновесия теоретически необходимо бесконечно много времени.

Ширина петли гистерезиса, получаемая при стандартной процедуре испытания со взятием отсчетов с 10-секундным ожиданием, рассматривается как мера степени тиксотропии. Петля действительно отражает максимальное отклонение напряжений от равновесной величины в течение 10-секундного периода на каждой стороне петли при некоторой произвольной скорости сдвига. Однако для полного описания тиксотропии, вероятно, необходима более точная информация. Очевидно, для этого нужно знать максимальную прочность полностью воссозданной тиксотропной структуры, скорость ее разрушения под воздействием сдвигового усилия, зависимость разрушения от сдвига и скорость естественной ее реконструкции.

Если линейная часть кривой пластического течения на фиг. 47 пересекает ось напряжений, то величина, отсекаемая на этой оси, иногда называется *фактическим предельным напряжением сдвига* (virtual yield value). Эта величина может быть получена в том случае, если система подчиняется закону Бингема до самых низких значений скорости сдвига. Разница между "фактическим" и "истинным" предельным напряжением сдвига явно отражается на величине "придонной кривизны", фиксирующей отклонение от закона Бингема. Это отклонение может быть обусловлено прогрессивным разрушением тиксотропной структуры по мере увеличения скорости сдвига. Эти соотношения приводят к постепенному переходу от высокоструктурированной системы с высокой вязкостью при низких скоростях сдвига к системе с плохо выраженной структурой или вовсе лишенной последней, которая обладает малой вязкостью и существует при высоких скоростях сдвига.

Автор установил, что кривые течения флокулированных нетягучих глинисто-водных суспензий можно отображать очень точно следующим уравнением:

$$f - f' = \eta_0 D + gbD/(aD + b),$$

где  $f$  — напряжение сдвига,  $f'$  — предельное напряжение сдвига (yield value),  $D$  — скорость сдвига,  $\eta_0$  — абсолютная вязкость,  $a$  и  $b$  — коэффициенты разрушения и воссоздания соответственно,  $g$  — дополнительная константа, связанная со степенью флокуляции.

По существу, приведенное выше выражение представляет собой уравнение Бингема с дополнительным членом, описывающим "придонную кривизну", величина которой дается соотношением констант  $gb/a$ . Графически это преобразованное уравнение отображается гиперболой, одна асимптота которой представляет "линию Бингема":

$$f - f' = \eta_0 D + gb/a.$$

Если предельное напряжение сдвига  $f'$  и "придонная кривизна"  $gb/a$  и относятся к флокулированным системам, то все же они не обязательно должны быть связаны друг с другом, так как фактор  $b/(aD + b)$  в рассматриваемом уравнении отражает состояние воссоздания тиксотропной структуры при скорости сдвига  $D$  и, таким образом, он содержит элемент зависимости от времени. Возможно, что величина  $f'$  представляет статическое предельное напряжение сдвига, тогда как  $gb/a$  — это сдвиговой член, обусловленный столкновениями и связностью частиц в системе, претерпевающей сдвиг. Справедливость предложенного уравнения для неводных систем не была изучена до конца. Пока представляется, что при конечных значениях величины  $f'$

этому уравнению подчиняются системы с полярными жидкостями, тогда как ошутимая тиксотропия и "придонная кривизна" могут проявляться и у систем, образуемых глинами, суспендированными в неполярных жидкостях.

#### РЕОПЕКСИЯ (RHEOPEXY)

*Реопексия* — явление увеличения вязкости со временем в системе, подвергающейся сдвиговому усилию. При таком определении реопексия — зависящее от времени свойство, аналогичное расширению. Однако при слабых колебательных движениях в некоторых тиксотропных глинах происходит ускоренная коагуляция в гели. Именно в этом смысле их и называют реопектическими. Но не все тиксотропные системы относятся к числу реопектических.

#### ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА

Кажущаяся вязкость у суспензии в общем выше, чем у суспендирующей среды. Во многих исследованиях изучались соотношения кажущейся вязкости и концентрации, но, к сожалению, лишь в единичных из них были выполнены независимые определения предельного напряжения сдвига или абсолютной вязкости. Поскольку в неньютоновских системах кажущаяся вязкость также зависит от скорости сдвига, необходимо избрать некоторую условную скорость сдвига, при которой и должны производиться все измерения.

Влияние суспендированных частиц на вязкость суспензий проявляется по нескольким механизмам: при низких концентрациях они вызывают локальные нарушения правильного узора течения жидкости, при более высоких — центры таких нарушений взаимно перекрываются, при еще более высоких — следует уже принимать во внимание столкновения частиц друг с другом. В случае присутствия заряженных частиц при рассмотрении усилия, необходимого для раздвигания двоянных слоев, следует учитывать так называемый *эффект электровязкости*. При обсуждении этого вопроса многие исследователи касались лишь сферических частиц, так как при этом допущении математическая обработка проще. Предлагались также различные поправки с учетом эллипсоидальной, стержневидной и таблитчатой форм частиц. В большей части опубликованных работ, касающихся этого вопроса, авторы рассматривали неглинистые материалы — полимеры, текстильные волокна, стеклянные сферы, однако некоторые из предложенных ими уравнений можно использовать и при описании глин.

Изучая лишь первый из отмеченных выше эффектов, а именно нарушение узора течения жидкой среды, Эйнштейн предложил следую-

шее уравнение для разбавленных (менее 2 об. %) суспензий незаряженных сферических частиц:

$$\eta_s = \eta_m (1 + kc),$$

где  $\eta_s$  — вязкость суспензии,  $\eta_m$  — вязкость чистой жидкости,  $c$  — концентрация, а  $k$  — константа, величина которой для сферы составляет около 2,5. Как принято в реологических работах, концентрация измеряется отношением объема твердого вещества к общему объему суспензии; таким образом, она всегда меньше единицы. Изредка концентрация выражается в процентах. Установлено, что величина  $k$  чувствительна к форме частиц и в случае пластинчатых, стержневидных, иглообразных и т.д. частиц она превышает 2,5; в случае же частиц, поддающихся деформации, например в эмульсиях, она становится меньше 2,5. При значительных отклонениях от сферичности более заметно проявляется зависимость от сдвига и необходимы более сложные уравнения, в которых бы был учтен фактор формы.

В значительно более концентрированных суспензиях (примерно до 50%), обычно применяющихся в промышленном литье под давлением, главным фактором, определяющим вязкость, становится столкновение частиц друг с другом. Вязкость суспензии в целом резко повышается по сравнению с жидкостью. В целом система становится менее чувствительной к изменениям температуры. Уравнения для таких концентрированных суспензий часто основаны на степенном законе. Типичный пример такого рода уравнений предложен Нортоном и его коллегами:

$$\eta_s = \eta_m (1 - c) + k_1 c + k_2 c^n,$$

где  $\eta_s$  — вязкость суспензии,  $\eta_m$  — вязкость жидкости,  $c$  — концентрация,  $k_1$  и  $k_2$  — константы, зависящие от размеров частиц, а  $n$  — еще одна константа, величина которой для флокулированных суспензий составляет примерно 3. Первые два члена в уравнениях Эйнштейна и Нортона близки, но Нортон ввел поправку с целью уменьшения эффективного объема жидкости за счет присутствия твердых частиц. Третий член уравнения Нортона представляет "фактор интерференции", он служит для учета столкновений частиц. Для диспергированных суспензий было найдено, что при очень небольших значениях  $k_1$  и  $k_2$  величина  $n$  приблизительно равна 12.

Нортон также эмпирически установил соотношения между предельным напряжением сдвига и концентрацией:

$$f^1 = k_3 c + k_4 c^3,$$

где  $f^1$  — предельное напряжение сдвига, а  $k_3$  и  $k_4$  — константы. Утверждается, что эти уравнения справедливы до концентрации 20%, но при больших концентрациях следует ожидать несоответствий.

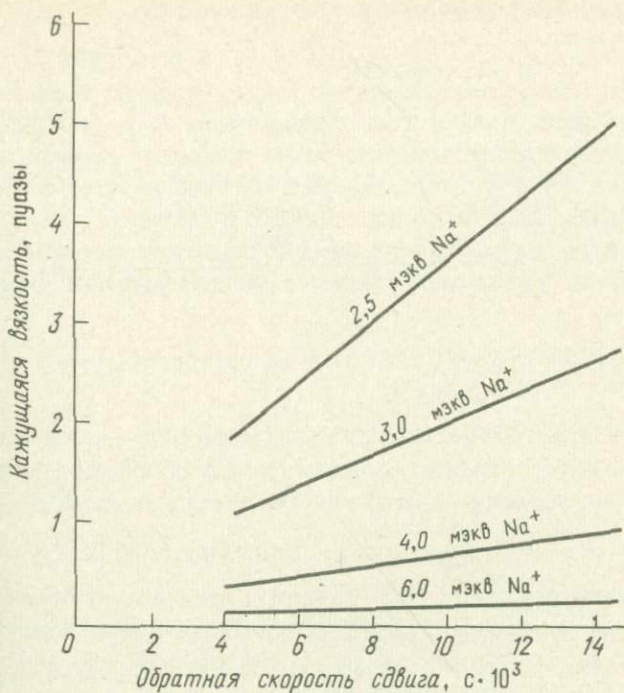
Для случаев с еще более высокими концентрациями, возможно, приложимо уравнение Муни:  $\eta_s / \eta_m = \exp[ac / (1 - kc)]$ , где  $a$  — константа; остальные символы имеют те же значения, как и в предыдущих уравнениях. Автор установил, что, если  $\eta_s$  измеряется как абсолютная (бингемовская) вязкость, уравнение Муни достаточно точно характеризует глинистые суспензии с содержанием твердых частиц до 50 об. %.

#### ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ОБМЕНА НА ВЯЗКОСТЬ

Из предыдущей главы следует, что силы взаимодействия между суспендированными частицами, от которых зависит вязкость, в свою очередь определяются природой катионов, связанных с двойным слоем. Так, флокулирующие катионы  $\text{OH}_3^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  благоприятствуют образованию связей частиц друг с другом, что приводит к высокому значению предельного напряжения сдвига и появлению тиксотропных структур. Соответственно и вязкость таких систем будет большой. Если перечисленные выше катионы замещаются  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$  или  $\text{NH}_4^+$ , способствующими возникновению высокого дзета-потенциала, силы взаимного притяжения частиц преодолеваются электростатическими силами отталкивания и в результате создаются диспергированные системы. Следовательно, такие системы обладают малой или ничтожной величиной предельного напряжения сдвига и малой вязкостью.

Поскольку глинистые суспензии приближенно подчиняются закону Бингема, влияние диспергаторов рекомендуем выражать в величинах констант соответствующего уравнения. Недавние работы показали, что предельное напряжение сдвига  $f'$  быстро уменьшается по мере диспергации системы, и близ оптимального состояния оно становится очень малым или равным нулю. Абсолютная вязкость  $\eta_0$ , очевидно, мало зависит от диспергации, поскольку она соответствует состоянию, при котором вся внутренняя структура суспензий бывает разрушена сдвиговыми усилиями.

При рассмотрении одной из форм уравнения Бингема —  $\eta = \eta_0 + f' / D$  — видно, что в том случае, когда к системе можно применить это уравнение, зависимость в ней величины  $\eta$  от  $1/D$  должна быть такой же прямолинейной с градиентом  $f'$  и на диаграмме, пересекающей кривую  $\eta_0$ . Построив такие графики для ряда глинисто-водных суспензий одинаковой концентрации, но в различных состояниях диспергации, мы получим серию кривых различного наклона, но пересекающихся в одной точке (фиг. 49). Можно также видеть, что по мере возрастания количества введенных миллиэквивалентов натрия система последовательно диспергируется, достигая некоторого оптимума,



Ф и г. 49. Диспергация и бингемовские константы.

при котором величина  $f'$  становится равной или почти равной нулю. В интервале скоростей сдвига (фиг. 49) обычно наблюдаются четко выраженные прямые линии, но при малых величинах скоростей сдвига (т.е. дальше от начала координат) они начнут отклоняться к оси сдвига.

Более детально рассматривая такие отклонения в системах, подчиняющихся уравнению Бингема, этот эффект диспергации можно выразить следующим уравнением:

$$f - f' = \eta_0 D + gb \cdot D / (aD + b).$$

Как и в предыдущих случаях, величина  $f'$ , т.е. предельное напряжение сдвига, прогрессивно уменьшается по мере процесса диспергации, тогда как величина  $\eta_0$  остается неизменной. В то же время общая величина последнего члена уравнения уменьшается, а следовательно, уменьшается и "придонная кривизна". В последнем члене уравнения величина  $g$  явно уменьшается в результате диспергации, но, видимо, некоторым образом изменяются также значения  $a$  и  $b$ , что остается в области предположений. Вероятно, что при полной диспергации все три величины —  $g$ ,  $b$  и  $a$  — стремятся к нулю.

В промышленной технологии шликерного литья важное значение приобретает контроль концентрации твердого вещества в шликере. Обычно его осуществляют путем взвешивания точно замеренного объема, выражая результаты просто в виде плотности шликера в г/мл или в унциях на пинту. Чтобы ввести нужное количество диспергатора (для чего необходимо знать вес твердого вещества в шликере), приходится его рассчитывать в весовых количествах на единицу объема. Такие расчеты легко можно сделать с использованием формулы Броньяра:

$$w = 1000 (S - 1) \frac{d}{d - 1},$$

где  $w$  — вес твердого вещества в г/л шликера,  $S$  — плотность шликера в г/мл, а  $P$  — средняя плотность твердого вещества в г/мл. Прежде это выражение в традиционных английских единицах выглядело как  $w = (P - 20) \frac{d}{d - 1}$ , где  $w$  — вес в унциях на пинту, а  $P$  (плотность шликера) также в унциях на пинту. Эти очень нужные формулы выведены при допущении строгой аддитивности объема воды и твердого вещества, которое вполне допустимо для всех практических целей.

Помимо плотности шликера, которая для глинистых суспензий бывает порядка 1,6 — 2,0 г/мл, для надлежащего контроля качества и скорости литья нужны еще два параметра — флюидность и тиксотропность. Эти величины определяются на промышленном вискозиметре, описанном выше. Нормально отношение силиката и карбоната натрия в диспергационной смеси сохраняется постоянным, и желательных результатов добиваются взаимной корректировкой этого диспергатора стандартным составом и плотностью шликера. В типичных случаях откорректированные шликеры имеют флюидность порядка 345°, а тиксотропность — 25°. При несоответствии этим величинам производят дополнительную корректировку добавлением глины, воды или диспергатора. Обычно корректировка флюидности невозможна без автоматического изменения тиксотропии с противоположным знаком. Однако эти взаимопротивоположные изменения не обязательно точно должны быть пропорциональными, и, следовательно, существует возможность произвести необходимую корректировку путем введения двух или более компонентов. Роль добавок этих компонентов при корректировке отражена в табл. 20.

Дефекты литья, вызванные неправильной взаимной корректировкой флюидности и тиксотропии, до некоторой степени зависят от типа

## Корректировка реологических свойств пластичных глин

Добавляемый ингредиент	Изменение свойств	
	флюидность	тиксотропия
Вода	Увеличивается	Слабо уменьшается
Диспергатор	Увеличивается	Уменьшается
Глина	Уменьшается	Увеличивается

Таблица 21

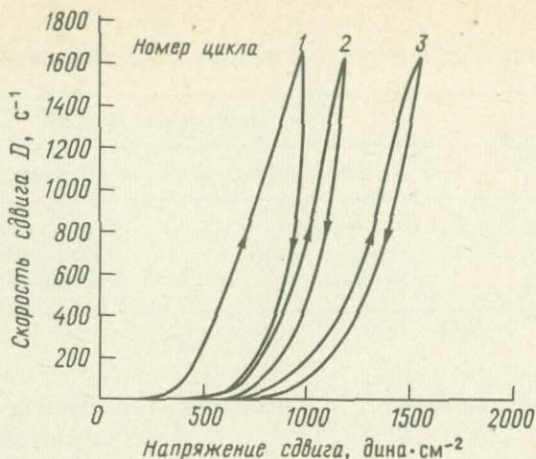
## Дефекты отливок при производстве санитарного фаянса шликерным литьем

Нарушение реологических свойств	Дефект отливок
Завышенная флюидность	Медленное отвердевание Растрескивание
Заниженная флюидность	Волосовидные трещины Ноздреватость (pin-holing)
Завышенная тиксотропия	Излишняя пористость Слабость отливки Излишняя пористость
Заниженная тиксотропия	Замедленная сушка Хрупкие отливки Трудности с доводкой отливок Медленное отвердевание Волосовидные трещины Растрескивание

литья под давлением. В табл. 21 приведены типичные примеры таких дефектов и вероятные причины их возникновения.

## "СТАРЕНИЕ" ГЛИНИСТЫХ СУСПЕНЗИЙ

До сих пор все определения параметров течения мы производили при допущении устойчивых суспензий, реологические свойства которых во времени изменяются неощутимо. Однако известно, что на самом деле у свежеприготовленных глинистых суспензий при хранении вязкость изменяется. В общем вязкость непрерывно и необратимо увеличивается со временем. Эти изменения продолжаются по крайней мере несколько месяцев. Такой эффект обычно называют *старением*. Старение проявляется и в пластичных глинистых массах. В связи с



Ф и г. 50. Эффект старения.

этим в промышленности практикуется для получения массы с постоянными свойствами выдерживание замоченных пластичных глин в течение одного — двух месяцев перед использованием. Рекомендуется, насколько возможно, сокращать время старения, например перемешивая глинистые суспензии. Время старения уменьшается при гомогенизации, обработке ультразвуком и в шаровых мельницах. Но, несмотря на все эти манипуляции, время, необходимое для стабилизации, все еще остается значительным. Так, согласно данным автора, дальнейшие изменения можно установить в шликерах даже после того, как они предварительно подвергались ультразвуковой обработке в течение 200 ч.

Поскольку процессы обработки суспензий изменяют их реологические свойства, очевидно, что сдвиговые усилия, проходящие в них при измерениях на вискозиметре, должны вызывать тот же эффект. Это положение иллюстрируется на фиг. 50, на которой отражены результаты трех циклов (путем увеличения и уменьшения скорости) определений реологических свойств у одной и той же свежеприготовленной флокулированной глинистой суспензии. В цикле 1 нисходящая кривая расположена правее восходящей. Это свидетельствует о том, что напряжение и, следовательно, вязкость увеличились под воздействием изначального сдвига так, что обе ветви кривой образовали петлю по часовой стрелке. Точно так же циклы 2 и 3 представлены петлями кривых, следующих по часовой стрелке; при этом кривая каждого последующего цикла на диаграмме находится правее предыдущей. Утверждают, что многократным повторением таких циклов можно до-

биться стабилизации кривых, которые не будут смещаться на диаграмме вправо; однако этот метод стабилизации очень затяжной и утомительный. Необходимо также отметить, что рассматриваемое сдвигово-ускорительное старение может полностью маскировать естественную тиксотропию шликера, и действительно, кривые с петлями по часовой стрелке иногда приводятся как пример "отрицательной тиксотропии". Этот последний термин ошибочен и вносит путаницу, поскольку рассматриваемое явление необратимо и не имеет никакой связи с тиксотропией, которая проявляется лишь как зависящее от времени свойство суспензий.

В работе, выполненной автором, установлено, что эти необратимые изменения, связанные со старением, вызываются прогрессивным и необратимым разрушением агрегированных глинистых частиц водой, действию которых в некоторых случаях способствуют (и ускоряют его) сдвиговые усилия. Это положение подтверждено прямыми гранулометрическими анализами суспензий, которые показали, что по мере старения систем в них прогрессивно возрастала доля тонких частиц. Очевидно, в результате разрушения агрегатов до конечных частиц возрастает действительная удельная поверхность и возможность контакта между частицами, что в свою очередь приводит к возрастанию предельного напряжения сдвига и вязкости. Диспергированные системы остаются при старении такими же, изменения вязкости в них значительно меньше, чем у флокулированных.

### Список литературы

1. Moore F., Rheology of Ceramic Systems, Institute of Ceramics Textbook Series, Applied Science Publishers, 1965.
2. Moore F. Dinsdale A., Viscosity and its Measurement, Institute of Physics, 1962.
3. Shaw D.J., Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Butterworth, 1970.

# Пластичность глин

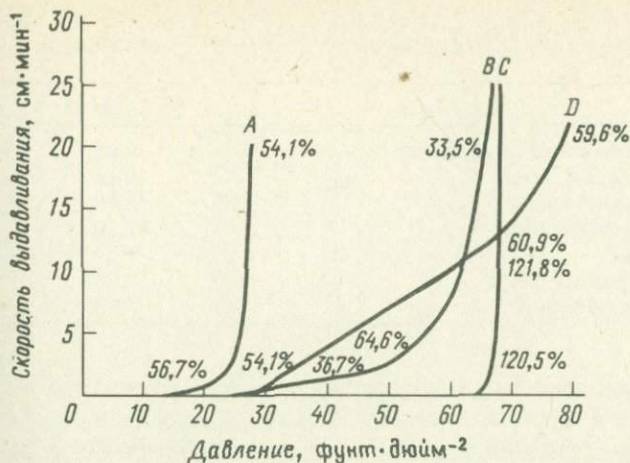
### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАСТИЧНОСТИ

Одно из главнейших свойств глины — гомогенно смешиваться с водой, превращаясь в связную массу, способную формироваться под давлением и приобретать любую желательную форму, которая сохраняется после снятия формовавшего давления. Эти свойства и составляют определение *пластичности*. С реологической точки зрения пластичные глинистые массы довольно близки к суспензиям. От последних их отличает прежде всего более высокая концентрация твердого вещества и обусловленные этим большее предельное напряжение сдвига и способность сохранять приданную им форму.

### ПЛАСТИЧЕСКОЕ ТЕЧЕНИЕ

Для определения этого термина не имеет значения форма пластической массы. Наиболее распространенный способ иллюстрации пластического течения заключается в следующем. Глинистую массу помещают в трубу с постоянным поперечным сечением, к одному из концов этой трубы прилагают давление и наблюдают скорость течения глины через трубу. Результаты этих наблюдений наносят на диаграмму зависимости скорости течения от приложенного давления и получают кривые, похожие на аналогичные кривые суспензий (фиг. 47).

Конечно, при этой процедуре нельзя получить абсолютные величины напряжения и скорости сдвига; по Бакингеу и Рейнеру, даже истинная бингемовская масса в таких экспериментальных условиях дает кривую со слабым "придонным изгибом". Однако придонный изгиб получается и у глинистых суспензий даже на вискозиметре конусно-плиточного типа при условии, что эти суспензии несколько отклоняются от бингемовского закона. По теории Бакингема и Рейнера, величину придонной кривизны вообще невозможно учесть с полной точностью. Таким образом, кривые течения пластичных масс и суспен-



Фиг. 51. Кривые течения различных глин.  
 А — комовая глина; В — огнеупорная глина; С — бентонит; D — китайский камень.

зий очень сходны, за исключением значительно большей величины предельного напряжения сдвига в первом случае.

Как можно видеть на фиг. 51, кривые давление — течение различных глин резко отличаются друг от друга. Строгость этих сопоставлений несколько снижается тем, что практически невозможно проводить опыты со всеми глинами при одинаковом водосодержании. Тем не менее из этих сопоставлений выявляется несколько фактов общего значения: во-первых, у монтмориллонитов на кривых наблюдается наименьшая придонная кривизна и поведение их наиболее близко к бингемовскому; во-вторых, у монтмориллонитов — наибольшая величина предельного напряжения сдвига, несмотря на высокое водосодержание; в-третьих, поведение каолинов отличается наибольшими отклонениями от бингемовского по сравнению с остальными глинами, тогда как комовые и огнеупорные глины занимают промежуточное положение по рассматриваемым свойствам. Так как по величине пластичности глины обычно располагают в следующий относительный ряд: монтмориллонит > комовая глина > огнеупорная глина > каолин, представляется, что пластичность сопровождается увеличением предельного напряжения сдвига и малой придонной кривизной. Автор установил, что кривые течения пластичных глин в общем подчиняются такому же эмпирическому уравнению, как и суспензии, т.е.  $f - f' = \eta_0 D + gbD/(aD + b)$ . Если величина придонной кривизны определяется соотношением  $gb/a$ , а  $f'$  соответствует предельному напряжению сдви-

Таблица 22

Величины отношения  $f^*/(gb/a)$  у различных глин

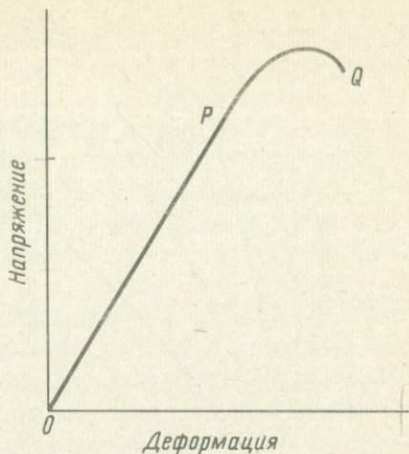
Тип глины	$f^*/(gb/a)$
Комовая глина (природная)	2,80
Na-комовая глина	5,60
H-комовая глина	3,33
Ca-комовая глина	2,33
Каолин	0,54
Огнеупорная глина	1,23
Монтмориллонит	4,70

га, то отношение  $f^*/(gb/a)$  фиксирует степень пластичности. Найдено, что это отношение несильно зависит от водосодержания и увеличивается в приведенной выше последовательности в серии разных видов глин. Установлено также, что это отношение линейно уменьшается по мере постепенного увеличения примеси песка, пластичность которого для всех практических целей следует принимать равной нулю. В табл. 22 приведены типичные величины отношения  $f^*/(gb/a)$  для различных глин.

Реологические свойства пластичных глин трудно определять каким-либо иным непрерывным методом, помимо построения кривых давление — течение. Так, в вискозиметре между глиной и цилиндром, конусом или плитой всегда происходит некоторое проскальзывание глины. Для предотвращения этого используют приборы с зубчатыми поверхностями. Но и это не спасает положения, так как даже за короткое время испытания в глине могут возникнуть трещины. Все эти трудности привели к тому, что пластичные глины чаще исследовали как твердое вещество, у которого можно соответствующими методами определить соотношения между напряжением и деформацией. Например, можно измерить растяжение или сжатие цилиндра из глины в результате проявления напряжения или величину скручивания после приложения к такому цилиндру крутящего момента.

### ИЗМЕРЕНИЯ СООТНОШЕНИЙ НАПРЯЖЕНИЕ — ДЕФОРМАЦИЯ

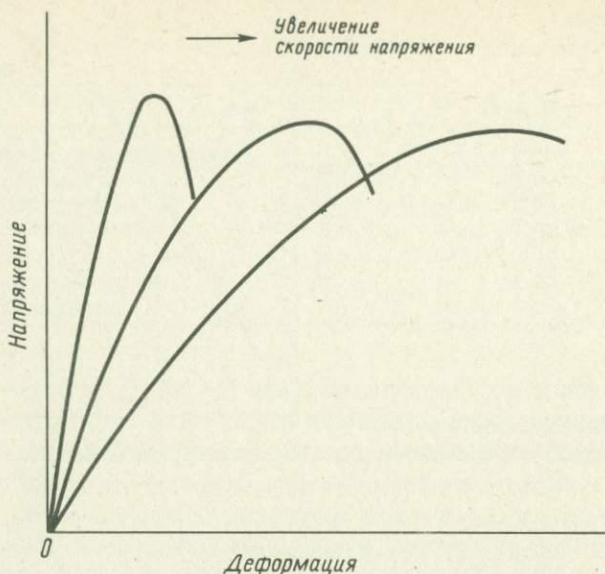
На первый взгляд может показаться, что измерения соотношений напряжения и деформации — это наиболее очевидный и прямой путь изучения пластичности вещества. Однако при использовании этой методики встречаются многочисленные трудности, а полученные данные оказываются не столь информативными, как хотелось бы. Если к бруску упругого вещества, предпочтительно металла, приложить напряжение, то можно установить, что в определенных пределах дефор-



Фиг. 52. Кривая напряжение — деформация пластичной глины.

мация будет пропорциональна напряжению, т.е. вступит в силу закон Гука. Деформацию обычно выражают как долю исходной длины испытуемого объекта. Так, если величину удлинения бруска, имеющую длину  $l$ , обозначить через  $\delta l$ , то деформация будет  $\delta l/l$ . На фиг. 52 показана зависимость упругой деформации от напряжения, выраженная кривой  $OP$ . Эта кривая характеризуется выражением  $f = E\delta l/l$ , где  $E$  — константа, называемая *модулем упругости*, или *модулем Юнга*. При дальнейшем увеличении напряжения достигается точка  $P$  (фиг. 52), в которой материал бруска деформируется уже не упруго, а начинает течь. Дальше этой точки деформация уже не подчиняется закону Гука, и зависимость деформации от напряжения на диаграмме получает вид кривой  $PQ$ . В результате приложения достаточно сильного напряжения брусок разрывается и напряжение быстро падает. Часть кривой  $OP$  отвечает стадии упругого поведения, точка  $P$  называется *пределом пропорциональности*, или *пределом упругости*, а точка  $Q$  — *точкой разрушения*. Особенность металлов, имеющая важное значение, заключается в том, что за пределом упругости они могут растягиваться без образования трещин. Опыт с деформацией металлического бруска можно повторить, и при этом на диаграмме будет получена прямая с большим градиентом, что свидетельствует об увеличении прочности. Это свойство называется *наклепом*.

Многие концепции, трактующие свойства металлов, используются и при изучении глин, хотя иногда при этом возникает некоторая путаница. Мейси-в серии опытов с глиняными брусками установил, что, будучи подвергнуты растягивающему напряжению, они не подчиняются закону Гука даже в каком-либо малом интервале усилий, так что графическая зависимость удлинения от напряжения имеет криволи-



Фиг. 53. Эффект скорости увеличения нагрузки на кривой напряжение — деформация.

нейный характер. Кроме того, эти соотношения в сильной мере зависят от скорости приложения напряжений. Как можно видеть на фиг. 53, при различной скорости увеличения нагрузки резко изменяются и кривые напряжение — деформация. По мере увеличения скорости приложения нагрузки глина становится все менее хрупкой в отличие от многих других веществ. Мейси вывел следующее соотношение между напряжением и удлинением:  $f = B(1 - \exp - aE)$ , где  $f$  — напряжение,  $E$  — удлинение,  $B$  и  $a$  — константы. Представляется, однако, что между величинами этих констант и пластичности нет какой-либо явной связи.

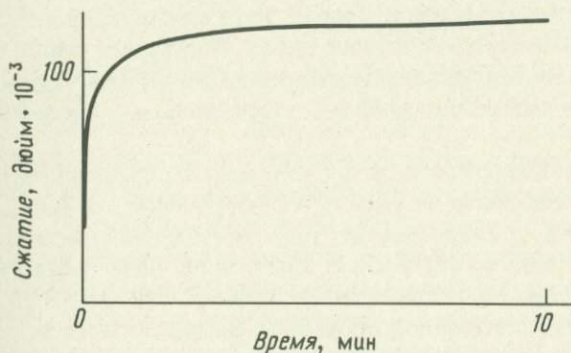
Уиттекер измерил величины крутящего момента, необходимого для скручивания глиняного бруска на некоторый угол. Эти определения были произведены для серии проб с различным водосодержанием. По данным Уиттекера, глины в ограниченном интервале условий все-таки подчиняются закону Гука; было определено и предельное напряжение сдвига  $Y$ , т.е. точка, в которой зависимость напряжение — деформация становится криволинейной. Интервал кривой от этой точки до точки разрушения образца был определен как область растяжимости  $E$ , аналогичная области ковкости у металлов. Затем Уиттекер определил показатель пластичности как произведение: (предельное на-

пряжение сдвига) • (растяжимость), или  $P = Y \cdot E$ . Полагают, что эта величина лишь слабо изменяется в зависимости от водосодержания и тесно связана с размерами частиц. В рассматриваемой методике изучения глин, по-видимому, наиболее трудно определить величину предельного напряжения сдвига, поскольку бывает трудно точно установить момент перехода от прямолинейной к криволинейной зависимости напряжение — деформация. К тому же в данном случае определение предельного напряжения сдвига отличается от общепринятого в реологии.

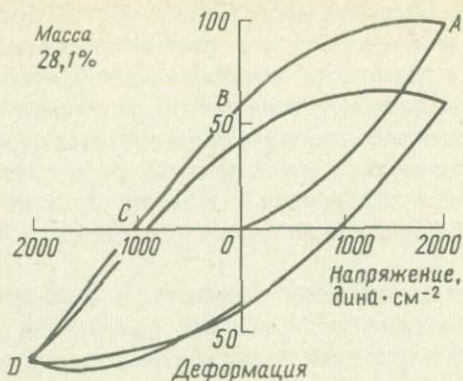
При изучении соотношений напряжение — деформация у пластичных глин часто подчеркивается явление, получившее название наклепа. Если к бруску пластичной глины приложить нагрузку, деформация вначале будет протекать быстро, затем она начнет постепенно замедляться и наконец дойдет до едва различимой (фиг. 54). Вот такие соотношения часто и называют наклепом, хотя в металловедении под этим термином понимают определенно иное явление. Такого же рода соотношения Нортон установил у стекол. Он указывает на два типа течений: а) упругое течение, частично обратимое и проявляющееся в период начальной быстрой деформации; б) вязкое, или пластическое, течение, имеющее постоянную скорость.

Стадия упругого течения заканчивается в тот момент, когда восстанавливающие усилия вещества становятся равными приложенному напряжению. Представление об упругом течении подтверждается проявлением у пластичных глин ограниченной обратимой упругой деформации. Наклеп в комбинации с предельным напряжением сдвига может служить объяснением так называемой "памяти" глин.

Эстбери в своих недавних экспериментах цилиндрические образцы глин подвергал многократному скручиванию в прямом и обратном



Фиг. 54. Кривая деформация — время пластичной глины.



Фиг. 55. Циклическая кривая напряжение — деформация.

направлениях. На диаграмме (фиг. 55) показаны полученные при этих опытах кривые зависимости деформации (скручивание в градусах) от напряжения (крутящего момента), прилагаемого к цилиндрическим образцам глины с регулируемой скоростью. Первая кривая  $OA$  была получена при увеличении напряжения. После достижения в точке  $A$  максимальной величины напряжение последнее постепенно стало уменьшаться, и при этом обратный ход опыта фиксировался уже кривой  $AB$ . Это свидетельствует о некоторой остаточной деформации, которую и следовало ожидать в случае пластичного тела. При приложении напряжения противоположного направления первоначальная деформация постепенно снималась вплоть до точки  $C$ . При дальнейшем увеличении обратного скручивающего напряжения происходило закручивание образца уже в обратном направлении, как это и отражено кривой  $CD$ . Затем, по мере уменьшения отрицательного напряжения, начался частичный возврат кривой, хотя кривая второго цикла не совсем совпадала с кривой первого цикла. Повторные циклы приложения нагрузки дали воспроизводимые циклические петли, похожие на циклические петлеобразные кривые, получаемые для суспензий в вискозиметре.

Эстбери предположил, что у идеально пластичного тела при деформации совершенно не должна восстанавливаться форма и на диаграммах рассматриваемого типа результаты опытов должны были бы иметь вид прямоугольных траекторий, включающих получаемые в действительности петлеобразные кривые. Отношение площади, очерчиваемой фактической петлеобразной кривой, к площади идеального прямоугольника предлагалось считать мерой пластичности глины. Для каолина величина этого отношения равна 0,5, а для монтмориллонита — 0,33, т.е. при таком подходе каолин оказался пластичнее

монтмориллонита. Следует, однако, помнить, что этот показатель, по существу, служит мерой невосстановимости, тогда как практическое понимание пластичности основано на иных критериях, т.е. на восприимчивости к воде, связующей силе и т.д. Математический анализ данных, получаемых по методике Эстбери, позволяет вычислить некоторые параметры, связанные с энергией глинистого вещества. Мур и Эстбери разработали метод испытания на сжатие, в котором цилиндрический образец глины подвергается постепенному сжатию под нарастающей нагрузкой. По данным этого испытания получают показатель пластичности, который представляет собой отношение напряжений нагрузки при сжатии образца на 10 и на 50%. Напряжение при сжатии на 10% принимается в качестве величины предельного напряжения сдвига, которое у пластичной глины должно быть высоким, а напряжение при сжатии на 50% рассматривается как мера сопротивления деформации при сильных напряжениях, которое для пластичных глин, конечно, должно быть небольшим. У очень пластичных глин критические напряжения — сжатие при величине сжатия около 50% "переворачиваются", так что показатель пластичности становится больше единицы. В табл. 23 приведены типичные показатели пластичности для различных глин, полученных методом Мура и Эстбери.

Таблица 23

Индексы пластичности различных глин,  
полученные на сжимающем пластометре

Тип глины	Индекс пластичности
Каолин	0,63
Каспиновая фарфоровая масса	0,41
Комовая глина	1,40
Гончарная масса	0,44 — 0,50
Огнеупорная глина	0,80
Монтмориллонит	1,1 — 1,3

ПОКАЗАТЕЛИ ПЛАСТИЧНОСТИ ПО АТТЕРБЕРГУ

В общем, чем пластичнее глина, тем больше она может поглотить воды, полностью не переходя во флюидное состояние. Другими словами, у наиболее пластичных глин сохраняется это свойство в очень широком интервале водосодержания. Это соотношение положено в основу определения показателя пластичности по Аттербергу, смысл которого заключается в следующем. Если к сухой глине медленно добавлять воду, то вначале будет достигнута стадия, на которой глина лишь становится пластичной и сохраняющей вязкость. Этой первой стадии соответствует минимальное количество воды, необходимое для образования пленки вокруг каждой глинистой частицы. Количе-

ство воды выражают в процентах по отношению к весу глины в сухом состоянии. По мере дальнейшего добавления воды пластичная глина становится все мягче и наконец она начинает течь под влиянием собственного веса. Этой второй стадии соответствует водосодержание, необходимое для уменьшения предельной величины сдвига ниже некоторого условного уровня, и поэтому вторая стадия улавливается с большим трудом, чем первая. При этом следует иметь в виду, что метод разработан с целью получения воспроизводимых результатов. Первую стадию называют *пределом пластичности*, а соответствующее ей водосодержание обозначают через  $P_w$ ; вторую стадию называют *пределом жидкостности*, а соответствующее ей водосодержание обозначают через  $L_w$ . Показатель пластичности по Аттербергу представляет собой разность  $L_w - P_w$ . Этот показатель непосредственно с механическим поведением глины не связан, тем не менее им пользуются, так как он соответствует практическому опыту.

Пределы Аттерберга у глин определяются многими факторами. У предела пластичности воды в глине должно быть столько, чтобы ее могло хватить на образование минимальных стабильных пленок вокруг глинистых частиц; следовательно,  $P_w$  должно зависеть от удельной поверхности глины и до некоторой степени от природы и количества обменных катионов. У предела жидкостности водные пленки приобретают максимальную толщину; таким образом, значительная часть воды присутствует в глине в свободном состоянии. Для диспергированного каолинита у предела жидкостности была вычислена максимальная толщина пленки порядка  $1000 \text{ \AA}$ . Эта величина кажется неправдоподобной; предполагают, что большая часть воды в таких случаях находится не в виде обволакивающих пленок, а в виде механически погребенных в сети глинистых частиц, образующих так называемые структуры "карточного домика" и "эшафотную". Количество воды, которая может быть при этом захвачена, очевидно, зависит от способности глинистых частиц образовывать связи друг с другом, т.е. от степени их диспергации. Например, у Са-каолинитов предел жидкостности выше, чем у Na-каолинитов. Кроме того, захват воды также зависит и от размеров частиц: чем меньше частицы, тем эффективнее захватывающая их сеть в суспензии.

Те же факторы, но несколько иначе, проявляются у монтмориллонитов. Причины, определяющие предел пластичности, у монтмориллонитов примерно те же, что и у каолинитов. Этот предел возрастает у монтмориллонитов в связи с повышенным количеством у них обменных катионов. С другой стороны, механизм погребения воды уже не может оказывать влияния на предел жидкостности, поскольку кристаллическая решетка монтмориллонитов более или менее проницаема для

воды при всех условиях. В общем Na- и K-монтмориллониты обладают более высокими пределами жидкостности, чем соответствующие кальциевые и магниевые глины. Это объясняется тем, что высокий дзета-потенциал, обусловленный присутствием ионов натрия, калия и лития, создает большую проницаемость кристаллической решетки. Кроме того, щелочные ионы вызывают более сильный ориентирующий эффект на водные молекулы, чем ионы кальция и магния, увеличивая тем самым толщину внутренних водных пленок. В табл. 24 приведены представительные величины  $P_w$  и  $L_w$ .

Приведенные цифры табл. 24 дают представление о сильном влиянии обменных катионов на предел жидкостности. Так, индекс пластичности  $L_w - P_w$  оказывается большим у Na-монтмориллонита по сравнению с кальциевым, но в какой мере это соответствует обычному опыту, остается не совсем ясно. Тот же индекс у Са-каолинита заметно больше, чем у Na-каолинита, что находится в относительном соответствии с общепринятым представлением о пластичности двух разновидностей глин.

В керамической промышленности принята следующая методика определения показателей пластичности по Аттербергу. Глинистую суспензию перемешивают с избытком воды до состояния гомогенного шликера с консистенцией крема. Затем ее выливают на какую-либо пористую поверхность, например на гипсовую плитку, и оставляют на минуту для обезвоживания. Через некоторые интервалы в шликер погружают нож и наблюдают за образующейся на нем насечки. Как только наступает момент, при котором насечка сохраняется, часть образца взвешивают и высушивают, т.е. определяют его водосодержание.

Таблица 24

Пределы пластичности и жидкостности  
у различных каолинитов и монтмориллонитов

Тип глины	$P_w$	$L_w$
Са-каолинит	36	73
Na-каолинит	26	52
Са-монтмориллонит	65	166
Na-монтмориллонит	93	344

Оно соответствует стадии перехода из суспензии в пасту, т.е. пределу жидкостности. Оставшуюся часть испытуемого образца продолжают высушивать на пористой подложке, пока этот материал не превратится в шелушащуюся корку. Часть этой пластичной еще глины месяц для ускорения дальнейшего испарения воды до тех пор, пока при прокатывании в пальцах глина не начнет крошиться, т.е. пока она не по-

теряет связность. Эта стадия соответствует пределу пластичности. Водосодержание глины в таком состоянии, определенное высушиванием, и дает величину  $P_w$ . Необходимо отметить некоторые трудности в определении водосодержания глин. В то время как у каолиновых глин оно с достоверностью определяется путем высушивания при  $110^\circ$ , межслоевая вода монтмориллонитовых глин удаляется в интервале температур от  $100$  до  $\sim 350^\circ$ . При этом в некоторых случаях бывает трудно решить, в какой именно момент окончилось удаление межслоевой воды и началась дегидроксилизация кристаллической решетки. Таким образом, для определения водосодержания монтмориллонитов необходим более продолжительный период сушки или сушка при более высоких температурах.

Другое испытание глин на пластичность, разработанное Пфедеркорном, основано на их устойчивости по отношению к воде. Готовят серию испытуемых цилиндрических образцов глины стандартных размеров с различным водосодержанием в нужных пределах. Каждый из этих образцов подвергают стандартной процедуре сжатия под влиянием удара одинаковых дисков, падающих на испытуемые образцы с одной и той же высоты. Для каждого образца вычисляют деформацию как отношение исходной длины к длине в деформированном состоянии. Затем строят график зависимости деформации от водосодержания. Показатель Пфедеркорна характеризует водосодержание, соответствующее деформационному отношению 3:1. Это испытание также нашло применение в промышленности, а получаемые при этом цифры приближенно коррелируют с более строго определенными величинами.

## ТЕОРИЯ ПЛАСТИЧНОСТИ

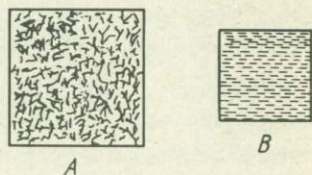
Как было показано, пластичная масса глины по реологическим свойствам весьма сходна с суспензией. Следовательно, силы, действующие между частицами, определяются сходными факторами, но главное отличие заключается в том, что в пластичной массе частицы расположены более тесно друг к другу. В приводимом ниже изложении теории пластичности нами принято, что жидкая среда, или пластификатор, — это вода; однако следует помнить и о том, что роль пластификаторов могут выполнять и другие полярные жидкости, например глицерин и этиленгликоль.

Глинистые частицы в пластичной массе несут, как обычно, отрицательные заряды и окружающие их пленки адсорбированных молекул воды, связанные электростатическими силами. Таким образом, вода здесь присутствует в двух видах: а) связанная вода пленок и б) свободная вода, находящаяся в избытке по отношению к адсорбированным пленкам. Как и в суспензиях, толщина пленок адсорбированной воды

в пластичных массах зависит от величины плотности заряда на поверхности частиц и от присутствующих обменных катионов. Важное значение имеет также удельная поверхность частиц, поскольку количество "связанной" воды тем больше, чем больше поверхностей, на которых она может адсорбироваться. Следовательно, пластичность в значительной мере обуславливается очень мелкими частицами вплоть до коллоидных размеров. Другой важный фактор — форма частиц. Для некоторой заданной массы удельная поверхность будет больше, если частицы имеют тонкопластинчатую или игольчатую, а не сферическую или кубическую форму. Поэтому тонкопластинчатые глинистые частицы обладают большой удельной поверхностью, которая в свою очередь благоприятствует повышенной пластичности.

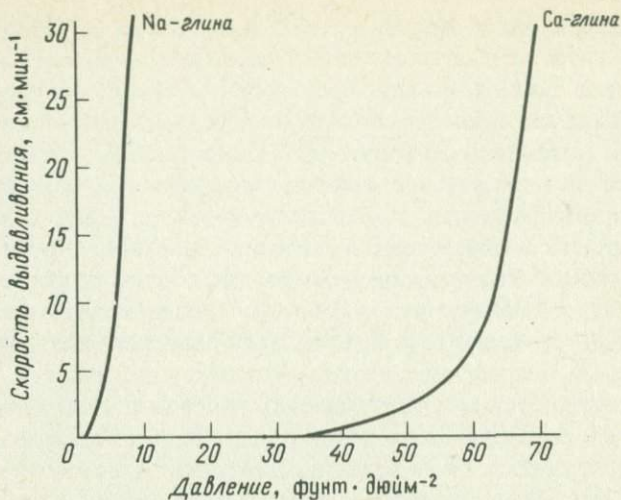
Обычно допускают, что глинистые частицы в пластичных массах находятся в состоянии равновесия между силами отталкивания и взаимного притяжения. Силы отталкивания имеют электростатическую природу, они связаны с дзета-потенциалом, а взаимное притяжение на коротких расстояниях частично обусловлено вандерваальсовыми силами, а частично — поверхностным натяжением воды. Водные пленки, вероятно, действуют как смазка, облегчающая проскальзывание частиц относительно друг друга в пластичной массе, подвергнутой сдвиговым напряжениям, в то время как связность вызвана вандерваальсовыми силами и поверхностным натяжением. В тех случаях, когда вандерваальсовы силы преодолевают силы отталкивания, как это происходит во флокулированных системах, образуется внутренняя структура, или сеть частиц, которые способствуют удержанию большей доли воды. Реже для пластичных глин в диспергированных системах частицы агрегированы хуже, внутренняя структура не столь четко выражена и вода захватывается в значительно меньшем количестве.

Отсюда следует, например, что для получения легкотекучего состояния натровой глине требуется не столь много воды, как кальциевой. Схема внутреннего строения пластичных масс Са- и Na-глин показана на фиг. 56. В Са-глине (фиг. 56, А) частицы сильно агломерированы, упаковка их беспорядочна и очень рыхлая с большим поровым пространством, захватывающим много воды. Вследствие внутренней структуры такие массы имеют высокую величину предельного



Фиг. 56.

А — характер упаковки частиц в кальциевой глине; В — то же в натровой глине.



Фиг. 57. Влияние обменных ионов на кривую течения.

напряжения сдвига и приобретают способность к течению лишь при большом количестве воды. Наоборот, Na-глина (фиг. 56, B) состоит преимущественно из дискретных частиц, поскольку агломерация предотвращается высокой энергией отталкивания. Упаковка частиц в этом случае гораздо более плотная, чем у Ca-глины, а воды может быть погребено значительно меньше, так что Na-глина способна к течению приобретает при очень небольшом водосодержании, а устойчивость к воде у нее низкая. Различия этих двух систем показаны на фиг. 57, где сопоставлены их кривые давление — течение при одинаковом водосодержании. В то время как максимальная скорость течения натровой глины достигается при давлении 10 фунт·дюйм<sup>-2</sup> (0,7 кг·см<sup>-2</sup>), для обеспечения той же скорости течения кальциевой глины необходимо давление почти в 70 фунт·дюйм<sup>-2</sup> (5,0 кг·см<sup>-2</sup>). Другие существенные особенности кривой кальциевой глины — высокая величина предельного напряжения сдвига и соответственно большая придонная кривизна. Оба эти свойства системы обусловлены прочной внутренней структурой, которая под воздействием сдвиговых усилий разрушается лишь постепенно.

#### СОПОСТАВЛЕНИЕ ПЛАСТИЧНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Минералы с разбухающей и неразбухающей кристаллическими решетками заметно различаются при технологических процессах. Так, у монтмориллонитов вода может проникать в кристаллические решетки

ки, вследствие чего для сообщения им рабочего состояния воды требуется гораздо больше, чем для каолиновых минералов. При полной диспергации у монтмориллонитов появляется свойство разламываться, и теоретически частицы могут достигнуть размеров элементарной ячейки, хотя реальность такого конечного результата и сомнительна. При интенсивном дроблении увеличивается эффективная удельная поверхность и естественно, что у монтмориллонитов более четко, чем у каолинов, проявляются такие типичные свойства глин, как пластичность и тиксотропия, о чем свидетельствуют показатели пластичности по Аттербергу (табл. 24). Для кривых течения монтмориллонитов характерны высокие предельные напряжения сдвига, большие скорости течения и резкая крутизна (фиг. 51).

Пластичность каолиновых минералов на порядок ниже, чем у монтмориллонитов. Особенно мала пластичность у накрита и диккита, что, вероятно, объясняется относительно крупными размерами и грубоизометричной формой их частиц. Для четко окристаллизованного каолинита, который, например, свойствен остаточным каолинам, характерна умеренная пластичность, но неупорядоченные каолиниты, встречающиеся в осадочных глинах Англии, значительно более пластичны и занимают по этому свойству промежуточное положение между остаточными каолинами и монтмориллонитами. Это, по-видимому, объясняется большей долей тонких частиц, присутствующих в неупорядоченных каолинитах. Следует, однако, помнить, что в природных глинах почти неизменно присутствуют непластичные минералы-примеси, которые снижают пластичность глины в целом. Мало что известно о пластичности галлуазита. Судя по приводимым для него показателям пластичности по Аттербергу, он близок в этом отношении к каолиниту.

## ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ РЕОЛОГИЧЕСКИХ И ДРУГИХ СВОЙСТВ ГЛИН

### ФИЛЬТРОВАНИЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ И ДРУГИЕ ПРОЦЕССЫ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ

Выше говорилось об упаковке частиц во флокулированных и диспергированных глинистых массах. В фарфоровом производстве сырье обычно смешивают в шликере для усиления пластичности. При этом неминуемо образуется избыток воды; от него следует освободиться, чтобы можно было придать глине пластичное состояние, что позволило бы формовать изделия. Такое обезвоживание осуществляется с помощью фильтр-прессов, в которых шликер отфильтровывают под давлением через фильтрационную ткань. Этим способом получают осадки большой толщины. Последние должны быть проницаемы для

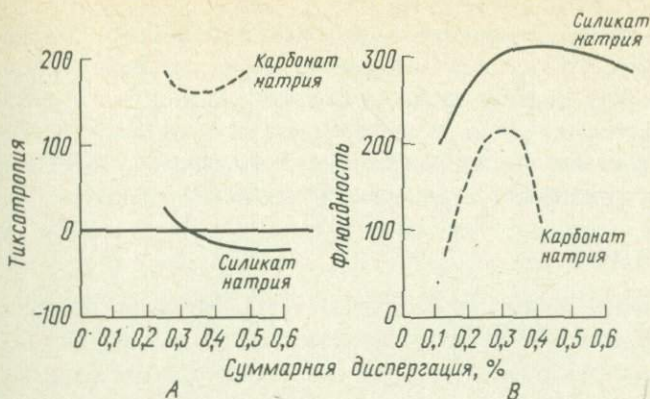
воды. Эта проницаемость, отчасти зависящая от давления, определяет скорость фильтрации. Для обеспечения высокой проницаемости глину не диспергируют перед смешиванием, оставляя рыхлую упаковку частиц, допускающую легкое проникновение воды. Специальными исследованиями показано, что если ионы кальция, присутствующие в природной глине, заменить на натровые, фильтрование становится очень медленным и может даже прекратиться.

Фильтрацию под давлением используют также с целью очищения высококачественного каменного угля от глинистых примесей. В этом случае глинистое вещество может быть изначально в диспергированном состоянии в связи с присутствием реагентов пенной флотации угля. Для облегчения фильтрации необходимо затем вводить различные диспергаторы.

### ШЛИКЕРНОЕ ЛИТЬЕ

Выше мы касались метода контроля качества шликеров путем корректировки их реологических свойств. Наличие предельного напряжения сдвига и должная флюидность — это важные сами по себе факторы качества шликеров; но основное условие, определяющее качество литья, заключается в расположении глинистых частиц во время формирования отливка.

Из слоя шликера, непосредственно соприкасающегося со стенкой гипсовой формы, извлекается вода, и он обогащается твердыми частицами, превращаясь в более или менее жесткий глинистый слой, прилипающий к стенке. Форма должна быть очень пористой и обладать значительной отсасывающей способностью, однако с момента образования внешнего глинистого слоя скорость удаления воды из отливки зависит главным образом от проницаемости внешнего плотного слоя. Максимальная скорость удаления воды может быть во флокулированной системе вследствие большей ее проницаемости. Однако это преимущество сводится на нет большим количеством воды, необходимым для создания флокулированной системы. В полностью диспергированной системе отливка может очень медленно формироваться и, кроме того, плохо будет освобождаться форма из-за недостаточной усадки при сушке полностью диспергированной глины. Таким образом, необходим компромиссный путь, который и осуществляется путем корректировки системы введением электролита почти до получения оптимума диспергации. В этом состоянии всегда проявляется некоторая остаточная тиксотропия, которая в данном случае свидетельствует о некоторой внутренней структуре шликера, что в свою очередь служит указанием на измеримую проницаемость. Конечно, слишком сильная тиксотропия, как и ее полное отсутствие, нежелательна. Резко тик-



Фиг. 58.

А — влияние диспергаторов на тиксотропию; В — то же на флюидность.

сотропные шликеры могут быть жесткими одновременно в пределах всей отливки, что приведет к образованию чрезмерно толстого и слабого изделия. На фиг. 58 отражено влияние двух разных электролитов на тиксотропию и флюидность шликеров для керамического литья. При условии постоянства плотности упаковки общая проницаемость отливки в любой момент обратно пропорциональна ее толщине. Следовательно, и скорость отвердевания отливки также обратно пропорциональна толщине. Эта концепция выражена в уравнении Хермана и Катлера

$$\frac{dL}{dt} = KD \cdot \frac{\Delta C}{L},$$

где  $L$  — толщина пристеночной (затвердевающей) части отливки во время  $t$  после начала литья,  $D$  — коэффициент диффузии воды, проходящей через затвердевающий слой,  $K$  — коэффициент превращения, зависящий от плотности шликера, а  $\Delta C$  — разность в содержании воды в пределах затвердевающего слоя отливки. Если переменными будут только  $L$  и  $t$ , прямая интеграция приведенного выше выражения приведет к соотношению  $L = [2KD \cdot \Delta C \cdot t]^{1/2}$ . Таким образом, толщина затвердевающего слоя отливки пропорциональна квадратному корню из величины  $t$ . Наиболее важная константа в этом уравнении — коэффициент диффузии  $D$ , который явно непосредственно зависит от проницаемости затвердевающего слоя отливки. Так как экспериментальные данные в целом согласуются с рассматриваемым уравнением, то для интервала величин обычно используемых толщин отливок и концентраций шликеров справедливо принять, что проницаемость остается постоянной по всей толщине отливки. В рассмотренной теоретической интерпретации литья игнорируется возможность взаимо-

действия ионов кальция гипсовой формы и глинистого шликера, что может привести к обмену катионами и локальной флокуляции, которая способствовала бы процессу формования отлитого изделия. Однако если такой эффект и существует, т.е. если толщина отвердевающего слоя отливки практически точно пропорциональна квадратному корню из величины  $t$ , то он может быть весьма малым.

## ПРЕССОВАНИЕ

В пробах, обычно используемых в керамическом производстве, глина продавливается в цилиндре шнеком, вращающимся с постоянной, но контролируемой скоростью. Цилиндр сужается к выходному концу, на котором располагаются соответствующие штампы. Течение внутри червячного пресса в действительности происходит значительно сложнее, чем в относительно простом случае, описанном выше, когда давление прилагалось непосредственно. Наряду с продавливанием глины шнеком в прямом (поступательном) направлении параллельно оси установки, вещество частично начинает течь и в обратном направлении сквозь зазоры между витками шнека и цилиндром. Узор потока, кроме того, нарушается на выходе из-за утонченного окончания цилиндра и штампов. Гудсон при экспериментальном изучении процесса выдавливания нашел, что течение связано со скоростью вращения шнека параболическим уравнением  $Q = AN - BN^2$ , где  $Q$  — скорость течения,  $N$  — скорость вращения вала,  $A$  и  $B$  — константы. Первый член этого уравнения выражает поступательное течение глины, которое прямо пропорционально скорости вращения вала, а второй член — обратное течение, которое предположительно пропорционально квадрату той же скорости. Скорость течения  $Q$  достигнет максимума при некоторой скорости вращения  $N$ , но при дальнейшем увеличении этой последней скорость течения фактически уменьшится. При очень высоких скоростях вращения вала, согласно уравнению, течение может приобрести отрицательное значение, т.е. начнет преобладать обратный поток. Однако эксперименты производились в интервале от  $Q = 0$  до его максимального значения.

Как и следовало ожидать, для керамических масс, обладающих предельным напряжением сдвига, выдавливание начинается лишь после того, как превышает некоторая величина давления. Теоретическое исследование выдавливания, проведенное Гудсоном, строго приложимо лишь к ньютоновской жидкости, однако позже Кеприц опубликовал материалы теоретического анализа экструзивных процессов, в которых учитывается и поведение вещества, не подчиняющееся закону Ньютона.

Время от времени появляются утверждения, согласно которым прессование можно усовершенствовать введением различных добавок.

Так, с целью уменьшения в смеси количества воды, необходимой для процесса выдавливания, вводили карбонат натрия, который был эффективным при использовании некоторых малопластичных глинистых сланцев, однако в других случаях такая добавка мало что давала. Вводились также поверхностно-активные вещества с малым поверхностным натяжением. Полагали, что эти вещества образовывали органические пленки вокруг глинистых частиц и придавали им большую совместимость с парафиновыми смазками. Такие композиции должны обладать способностью к выдавливанию при меньших давлениях. Однако пока не найдено какой-либо комбинации добавок, которая была бы эффективной для всех глин. Тем не менее этот вопрос заслуживает дальнейшего, более детального изучения.

## БУРОВЫЕ РАСТВОРЫ В НЕФТЕПРОМЫСЛОВОМ ДЕЛЕ

При бурении на нефть буровые растворы постоянно циркулируют, омывая снаряд и способствуя удалению шлама и транспортировке газа. Буровые растворы откачивают из скважины в отстойники, в которых шлам оседает, тогда как очистившиеся растворы вновь подаются в скважину. Эти растворы должны иметь достаточно низкую вязкость, допускающую легкую их циркуляцию, но вместе с тем должны быть настолько тиксотропными, чтобы предотвращалось оседание шлама в скважине. Но тиксотропия не должна быть и слишком высокой, поскольку в дальнейшем после откачки растворов в отстойники из них должен осесть шлам и выделиться газ.

Таким образом, контроль реологических свойств буровых растворов сводится, как и при шликерном литье, к поддержанию компромиссного состояния. Особенно эффективны при использовании в буровых растворах некоторые монтмориллонитовые глины (отметим, в частности, вайомингские бентониты) и сепиолит. Как и в шликерном литье, корректировка вязкости и тиксотропии может обеспечиваться путем введения электролитов, добавки которых наиболее важны при пересечении буровыми скважинами пластов гипса или других толщ, способных вызвать изменение консистенции растворов с помощью ионного обмена.

## ГРАЖДАНСКОЕ СТРОИТЕЛЬСТВО

Поскольку глинистое вещество представляет одну из главных составных частей почвы, его свойства в напряженном состоянии приобретают очень важное значение при строительстве зданий, туннелей, дорожных выемок. Перед началом любых строительных работ из мест будущих оснований сооружений отбирают бурением керновые образцы, которые затем подвергают ряду испытаний. В число этих испытаний

обычно входят определение показателей Аттерберга, прочности на сжатие и на скол, а также проницаемости. Имеет значение и величина показателя жидкостности, определяющаяся из следующего соотношения:

$$\text{показатель жидкостности} = \frac{\text{"естественное" водосодержание} - P_n}{L_n - P_w} .$$

"Естественное" водосодержание — количество влаги в почве в момент ее опробования;  $L_n$  и  $P_w$  — уже известные нам пределы жидкостности и пластичности, а знаменатель уравнения — показатель пластичности Аттерберга. Показатель жидкостности равен единице в том случае, когда естественное водосодержание равно пределу жидкостности. Показатель жидкостности связан с консолидацией почвы под давлением.

Заслуживает изучения также и минералогия почвы. Конечно, трудно точно предугадать все физические свойства почвы на основании данных о ее минеральном составе. Однако, имея сведения о присутствии в ней необычных минералов, мы можем предполагать то или иное также необычное поведение почвы.

#### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЛИН В ЛАКОКРАСОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Первоначально глины вводились в краски как инертный наполнитель для снижения цены. Но в настоящее время с их помощью краскам сообщаются и иные ценные свойства. Добавку каолинита с контролируемыми размерами частиц вводят в краски для обеспечения диспергации пигментов, что в свою очередь позволяет готовить краски с высоким содержанием твердого компонента. Эти добавки могут также увеличивать укрывистость, т.е. кроющую силу красок. В масляных красках глины с пленками катионных поверхностно-активных веществ, например аминов, используют для придания органотфильных свойств и совместимости с жидкостью. Также применяют бентониты. Глинистые добавки могут быть использованы для усиления тиксотропии красок, что предотвращает их стекание. Глинистые добавки вводят в количествах от 0,2 до 1 кг/л.

#### ПРИМЕНЕНИЕ ГЛИН В БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В качестве наполнителей в бумагу вводят различные неорганические вещества, которые сообщают бумаге непрозрачность, восприимчивость к типографской краске, а пленочными покрытиями обеспечивают ей блеск, белизну и высокую восприимчивость к чернилам. В этих целях широко используют глинистые наполнители. Так, около 70% каолина, производимого в Великобритании, потребляется бумаж-

ной промышленностью, которая из глинистых материалов использует только каолин. Выпускаются специальные "бумажные" его сорта со строго контролируемыми физическими свойствами. Важное значение имеют размер частиц, белизна, непрозрачность и удерживаемость на сетке бумагоделательных машин. Кроме того, для глинистых наполнителей пленочных покрытий бумаги важны реологические свойства и хороший блеск каолина.

Общее требование к глинистому наполнителю бумаги — способность к суспендированию в воде при концентрации до 70% с введением диспергаторов. При такой концентрации суспензия должна быть достаточно текучей, чтобы она могла легко проходить через тонкие сита, быстро растекаться и быть выровненной на поверхности бумаги машиной. Желательна небольшая степень тиксотропии, однако ни при каких обстоятельствах у суспензии не должна проявляться тягучесть. Таким образом, реологические свойства в этом случае имеют важное значение, они должны строго контролироваться непосредственно при производстве бумаги. Кроме того, вискозиметрические определения должны выполнять производители глин с целью разграничения сортов, отвечающих требованиям различных потребителей. Некоторые затруднения могут быть вызваны примесями монтмориллонита в отдельных сортах каолина. Эта примесь накапливается в тонких фракциях, чрезмерно увеличивая их вязкость.

## РОЛЬ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ПОЧВЫ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Глинистые минералы — в общем важные составные части почв. Наиболее распространен в почвах каолинит, часто неупорядоченный. Однако в значительном количестве встречаются также монтмориллонит и иллит. Как химические, так и физические свойства глинистых минералов почв оказывают непосредственное влияние на жизнь растений.

Наиболее ранние работы, в которых рассматриваются ионообменные свойства глин, принадлежат почвеводам; они первые поняли главные особенности глинистых почв. Обычно в почвы вносится известь, что, помимо положительного влияния на структуру почвы, обуславливает замещение кальцием других ионов, присутствующих в почве и, следовательно, высвобождающихся в растворимой и усвояемой растениями форме. Изучалось также свойство глинистых минералов удерживать калий и фосфат, имеющих значение для питания растений.

Катионный обмен глинистых минералов оказывает, конечно, влияние и на реологические свойства почвы. Известь переводит глины почвы в кальциевую форму, которая, как уже отмечалось, имеет весьма проницаемую структуру; она удерживает значительное количество во-

ды, не образуя заболоченности, а впоследствии, в сухой период, постепенно освобождает эту воду. Натрово-глинистая почва, напротив, не столь проницаема для воды, что препятствует ее отдаче. Вследствие высокой плотности упаковки такая почва считается тяжелой и трудно обрабатывается. Вместо извести почвы иногда облагораживают внесением некоторых органических реагентов. Их роль, вероятно, сводится к образованию сильно флокулированной почвы, подобной кальциевой форме, но с еще большим поровым пространством.

#### Список литературы

1. *Grim R.E.*, Applied Clay Mineralogy, McGraw-Hill, 1962.
2. *Marshall C.E.*, Colloid Chemistry of the Silica Minerals, Academic Press, 1949.
3. *Moore F.*, Rheology of Ceramic Systems, Institute of Ceramics Textbook Series, Applied Science Publishers, 1965.
4. *Moore F., Dinsdale A.*, Viscosity and its Measurement, Institute of Physics, 1962.

## Глава 8

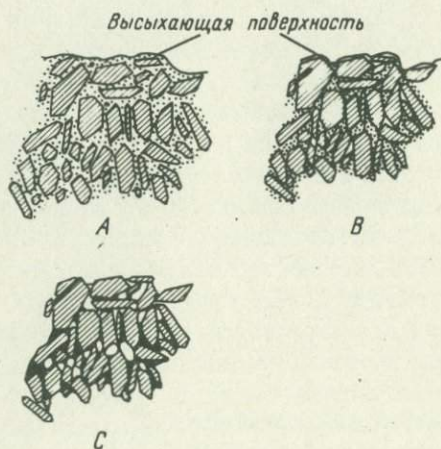
# Свойства глин при нагревании

### СУШКА ГЛИН

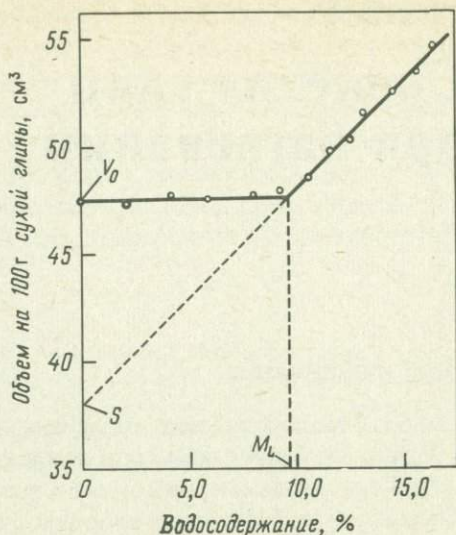
#### КРИТИЧЕСКОЕ ВОДОСОДЕРЖАНИЕ

Сушка глин и керамических изделий имеет важное технологическое значение. Сушка пластичной глины сопровождается усадкой. При слишком быстрой или неравномерной сушке в результате усадки в керамических изделиях могут возникнуть трещины. Полностью высушенные глины обладают значительной прочностью, которая увеличивается при обжиге.

Рассмотрим пластичную глину, которая свободно сушится на воздухе (фиг. 59, А). По мере высыхания с внешней поверхности этой массы испаряется вода, и глинистые частицы последовательно все теснее сближаются друг с другом силами поверхностного натяжения. В конечном счете глинистые частицы войдут в непосредственный взаимный контакт (фиг. 59, В), образовав рыхлоупакованный агрегат. После достижения этой стадии дальнейшее уплотнение становится невозможным, и далее, следовательно, не произойдет никакой усадки.



Фиг. 59. Поведение глинистых частиц при сушке.



Фиг. 60. Кривая высыхания глинисто-керамической массы.

Вода, оставшаяся в пустотах между частицами, и водосодержание на этой стадии названы *критическим водосодержанием* (с.п.с., т.е. *critical moisture content*). При дальнейшей сушке происходит удаление воды из пор глинистой массы, при этом к ее поверхности вода поднимается под влиянием сил капиллярного притяжения. Наконец, вода в порах полностью заменяется воздухом с сохранением первичной упаковки, и возникает пористая масса (фиг. 59, С). Если при сушке периодически определять объем и водосодержание, а затем нанести полученные данные на график, мы получим диаграмму из двух прямых линий (фиг. 60), в большинстве случаев соединяющихся небольшой криволинейной частью. Верхняя из этих прямых соответствует стадии, на которой потеря воды сопровождается точно таким же уменьшением объема, т.е. при усадке массы на 1 см<sup>3</sup> удаляется 1 г воды. Эта начальная стадия сушки называется *периодом постоянной скорости*. При критическом водосодержании, которому на диаграмме соответствует точка пересечения двух прямых, усадка прекращается, но потеря веса еще происходит, как это можно видеть на графике. Эта вторая стадия, на которой вода уходит, диффундируя через поровое пространство, называется *периодом падения скорости*. Было установлено, что периоду падения скорости отвечает на графике в действительности не строгой прямой, а слабо выгнутая в сторону оси влажности линия. Это означает, что и за критической точкой происходит небольшая усадка. Но затем наблюдается небольшое расширение, при котором восстанавливается объем, существовавший в критической точке.

Этот незначительный эффект приписан слабой релаксации на последних стадиях сушки.

На мелких образцах в лаборатории легко получаются четкие кривые сушки. Однако для относительно крупных изделий, например строительных кирпичей, могут получиться несколько иные результаты. Это объясняется тем, что в последнем случае распределение влаги уже не остается однородным, и тогда точно определить величину водосодержания, при котором происходит первоначальное прекращение усадки, уже не удастся.

#### ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СКОРОСТЬ СУШКИ

В течение постоянной скорости сушки поверхность глинистой массы покрыта непрерывной водной пленкой; следовательно, скорость сушки определяется скоростью испарения со свободной поверхности. Таким образом, скорость сушки зависит от величины поверхности, температуры и влажности окружающей среды независимо от того, осуществляется ли процесс на открытом воздухе или внутри промышленной сушилки. Однако после того как водосодержание станет меньше критического, на поверхности массы уже не будет непрерывной водной пленки, так что не может сохраняться и максимальная скорость сушки. На этой, второй, стадии скорость сушки зависит от скорости, с которой вода может диффундировать в поровом пространстве, достигая поверхности массы.

Различные добавки вводились в глины с целью ускорения сушки с сохранением связности массы, которая может нарушаться вследствие возникновения внутренних натяжений. Химические добавки в основном представляют собой флокулирующие агенты, например хлористый кальций и соляная кислота. В тех случаях, когда эти добавки оказывались эффективными, они, вероятно, действовали как усилители флокуляции глины, обуславливая возникновение в ней более открытой структуры и создавая возможность более легкого истечения влаги из внутренних частей массы. Тогда же, когда эффекта от их введения не было, возможно, происходили какие-либо реакции с минералами-примесями или же глина и без того была сильно флокулирована. Образование открытой структуры и ускорение сушки могут быть вызваны также присутствием неглинистых примесей, например кварца. Этот минерал может входить в состав исходной естественной глины, однако специальное введение его в глинистую массу вряд ли целесообразно вследствие неминуемого в таком случае уменьшения ее пластичности.

#### ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА КРИТИЧЕСКОЕ ВОДОСОДЕРЖАНИЕ И ОБЩУЮ УСАДКУ

Как уже отмечалось, флокулированные системы представляют собой рыхлоупакованные массы с небольшой плотностью. Наоборот, диспергированные системы упакованы гораздо более плотно. Соот-

ветственно и критическое водосодержание у флокулированных систем должно быть больше, чем у диспергированных, так как у первых значительно больше порового пространства. В связи с этим при достижении критической стадии во флокулированных массах оказывается больше погребенной воды (фиг. 56). Таким образом, флокулирующие агенты увеличивают критическое водосодержание, а диспергаторы понижают его. Однако, как можно видеть на диаграмме (фиг. 60), общая усадка, которую претерпевает изделие из глины, зависит от разности между начальным и критическим водосодержанием. Начальное водосодержание подбирается так, чтобы консистенция массы позволяла формовать изделие. Очевидно, для понижения начального водосодержания с сохранением нужной консистенции массы можно прибегать к диспергаторам, но при этом не обязательно будет уменьшаться усадка, поскольку уменьшается и критическое водосодержание. С другой стороны, если вводят флокулирующие агенты, то обусловленное этим увеличение критического водосодержания скомпенсируется необходимым увеличением начального водосодержания, и опять-таки величина усадки изменится слабо. Таким образом, для существенного изменения общей усадки при сушке необходимо было бы увеличить критическое и уменьшить начальное водосодержание. Такой эффект может быть достигнут введением слабого диспергатора, который в процессе сушки становится неустойчивым и разлагается или, что еще лучше, приобретает свойства флокулянта.

#### ПРОЧНОСТЬ СУХИХ ГЛИНЯНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Хорошо известно, что глинистые керамические массы после полного высушивания приобретают значительную прочность. Эта прочность сохраняется до температуры разложения глинистых минералов; следовательно, она не связана с присутствием пленок адсорбированной воды. Тем не менее при смешивании с неполярными жидкостями глина не становится пластичной и без обжига не приобретает прочности. Из этого видно, что устойчивые пленки воды играют важную роль в появлении обоих этих свойств у глинистых масс. Представляется также вероятным, что пластичность связана и с присутствием гидроксильных групп, образующих водородные связи, поскольку безгидроксильные жидкости, даже полярные, не пластифицируют глины. По мере сушки глины толщина пленок адсорбированной жидкости сокращается и силы поверхностного натяжения стягивают частицы друг к другу, обеспечивая тем самым максимальную площадь их взаимных контактов. После испарения последних следов воды в процессе сушки оканчивают свое существование электростатические силы отталкивания, остаются лишь короткодистанционные вандерваальсовы силы сцепления, которые предположительно и обуславливают прочность

сухих глин. В обеспечении такой прочности существенную роль играет действие воды или другого пластификатора, вызывающее тесный контакт глинистых частиц друг с другом. В совершенно сухой массе такая высокая прочность просто в результате давления не развивается.

Это не означает, однако, что прочность данной глины в сухом состоянии постоянна. Обычные глины, переработанные по пластичной технологии, находятся во флокулированном состоянии, но если в них ввести диспергаторы, рыхлые агрегаты таких систем распадутся и глинистые частицы останутся дискретными вплоть до почти полного высыхания масс. Затем они приобретут очень плотную упаковку с большой площадью контактов между частицами и вместе с тем и повышенную прочность. Но все эти соотношения трудно применить в промышленных масштабах, поскольку диспергированные пластичные глинистые массы весьма чувствительны к небольшим изменениям водосодержания, поэтому они представляют трудно контролируемый объект, что также касается и процесса сушки.

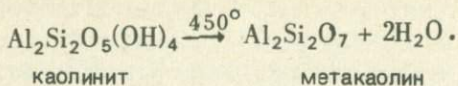
Таким образом, как это ни парадоксально, диспергированные системы, для которых характерна малая вязкость и пониженная прочность во влажном состоянии (низкие величины предельного напряжения сдвига), при сушке в конечном счете дают массы с относительно более высокой прочностью по сравнению с флокулированными системами.

## ИЗМЕНЕНИЯ ГЛИН ПРИ НАГРЕВАНИИ

### ЧИСТЫЕ ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ

Поведение чистого каолинита при нагревании привлекало большое внимание. Издавна известно, что после потери адсорбированной воды при температуре, немного превышающей  $100^{\circ}$ , каолинит разлагается при температуре примерно несколько выше  $450^{\circ}$ , что сопровождается потерей гидроксильных групп. Работа, выполненная Уайтом и его соавторами, показала, что дегидратация каолинита осуществляется приблизительно как реакция первого порядка.

Однако вопрос о природе первого продукта дегидратации каолинита был предметом непрекращающихся разногласий. Прежде полагали, что это смесь аморфных глинозема и кремнезема. Но у него были обнаружены как некоторые собственные, так и унаследованные от исходного каолинита структурные черты. Кроме того, оказалось, что обезвоженный остаток, в том случае если температура не поднималась слишком высоко, может регидратироваться до каолинита. В связи с этим в настоящее время обезвоженный остаток стали называть



Продукт дегидратации неупорядоченного каолинита изучен хуже.

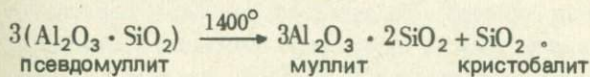
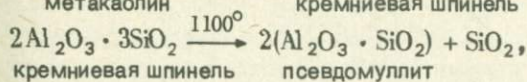
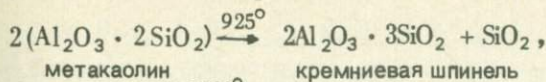
Дегидратацию каолинита можно изучить методом дифференциального термического анализа. При стандартной скорости нагревания эндотермический эффект на кривой нагревания фиксируется для упорядоченного хорошо окристаллизованного каолинита около  $600^\circ$ , а для неупорядоченного — при температуре  $\sim 580^\circ$ .

При еще более высокой температуре в метакаолине продолжают действовать реакции с образованием кристаллических соединений. Конечные продукты этих реакций — свободный кремнезем (кристобалит) и муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Таким образом, в конечном счете каолиновое вещество распадается на обогащенное глиноземом соединение и свободный кремнезем. Однако в вопросе о том, как именно происходит такой распад, единой точки зрения нет.

В ранних работах, основанных преимущественно на рентгеновской методике, утверждалось, что при  $1000^\circ$  образуется соединение типа шпинели:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При этой температуре термическим анализом фиксировали экзотермический пик, который также связывали с перекристаллизацией  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Но другие исследователи объясняли экзотермический эффект кристаллизацией муллита. В настоящее же время это последнее утверждение считают ошибочным, так как данные недавних рентгеновских работ позволяют предполагать, что муллит кристаллизуется лишь при значительно более высоких температурах — порядка  $1150 - 1300^\circ$ . Согласно с результатами экспериментов с кремнезем-глиноземистыми гелями, при температурах около  $1000^\circ$  может кристаллизоваться силлиманит  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , т.е. соединение, структурно сходное с муллитом. Однако появление в этих опытах силлиманита могло быть связано с тем, что использованные в них гели гораздо более реактивны, чем метакаолин. Кроме того, в таких гелях до высоких температур удерживается некоторая часть связанной воды.

Точные измерения параметров элементарной ячейки соединения типа шпинели показали, что оно представляет собой не  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а кремнеалюминиевую шпинель с формулой  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ . Полагают, что это последнее соединение затем утрачивает кремнезем в результате прогрессивной диффузии ионов Si из кристаллической решетки с последующим образованием сначала муллитоподобного соединения  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , а потом, с потерей кремнезема, образуется истинный муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Обо всем этом процессе дают представление

следующие химические уравнения:



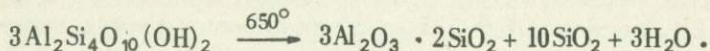
Высвободившийся кремнезем дает кристобалит, т.е. форму  $\text{SiO}_2$ , которая, как полагают, при температурах ниже  $1330^\circ$  не образуется. Рассмотренный механизм поведения метакаолина при нагревании, впервые предположенный Бриндли и Накахирой, в настоящее время принят почти всеми специалистами. Имеются доказательства и того, что неупорядоченные каолиниты ведут себя несколько иначе в связи с плохой окристаллизованностью и наличием в структуре кроме алюминия и кремния также и других ионов.

### ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ

В природных глинах помимо каолинита обычно бывают и другие минералы. Наиболее обычные примеси — кварц и слюда. Кроме этих двух минералов в небольших количествах встречаются еще и пирит  $\text{FeS}_2$ , окислы железа, кальцит  $\text{CaCO}_3$ , доломит  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и анатаз  $\text{TiO}_2$ . Один из важнейших эффектов минералов-примесей — выделение из слюд и других минералов флюсующих ионов, а именно Na, K, Ca и Mg. В присутствии этих ионов точка плавления системы понижается. В результате их участия в реакциях с  $\text{SiO}_2$  уже при  $1000^\circ$  образуется вязкая жидкость, которая при охлаждении не кристаллизуется, а затвердевает в виде стекла. Флюсующие ионы в этом стекле находятся в каналах между связями сети Si — O. Такие сложные стекла определяют процесс спекания и прочность обожженных глин. Кварц в природных глинах встречается обычно в виде относительно крупных зерен, которые при нагревании не успевают полностью вступить в реакцию, так что и после температурной обработки кварц частично может остаться неизменным. Тонкие же частицы кварца, вероятно, вступают в реакцию полностью и входят в состав стекловатой фазы. Таким образом, главные продукты обжига глин представлены муллитом, сложным стеклом, кристобалитом (оставшимся не растворенным в стекловатой фазе) и некоторым количеством неизменного кварца.

Для остальных минералов группы каолинита, т.е. для диккита, накрита и галлуазита, также отмечали при нагревании выше  $1000^\circ$  образование фаз типа шпинели, но механизм этих превращений изучен еще менее детально, чем механизм превращения самого каолинита.

Вследствие изоморфных замещений химический состав монтмориллонов меняется в широких пределах, а значит, и конечные продукты их нагревания весьма различны. Однако, как и у каолинита, вода, адсорбированная на внешних поверхностях кристаллов монтмориллонов, теряется примерно при температуре  $105^{\circ}$ . Вместе с тем межслоевая вода в зависимости от природы обменных катионов испаряется в интервале температур от  $120$  до  $300^{\circ}$ . При температуре около  $650^{\circ}$  уходят в виде воды гидроксильные группы. В зависимости от конкретного минерального вида температура дегидроксилизации непостоянна. Начальные продукты дегидратации монтмориллонов, вероятно, представлены аморфными глиноземом и кремнеземом. При дальнейшем нагревании появляется шпинелевая фаза, а конечные продукты, кристаллизующиеся около  $1400^{\circ}$ , как и у каолиновых минералов, представлены муллитом и кристобалитом. Присутствующие флюсующие ионы, конечно, видоизменяют эти реакции. Наличие магния обуславливает кристаллизацию кордиерита, а наряду с муллитом и кристобалитом, возможно, и периклаза. Минералы группы монтмориллонита можно рассматривать как производные пиррофиллита (или галька) при некоторых замещениях в решетке. И если принять пиррофиллит за модель, реакцию дегидратации можно записать следующим образом:



#### ДЕГИДРАТАЦИЯ СЛЮД

Данные по дегидратации мусковита довольно противоречивы. Некоторые исследователи отмечают постепенную потерю воды в интервале температур примерно до  $800^{\circ}$ , тогда как другие авторы утверждают, что существует период относительно быстрой дегидратации между  $450$  и  $850^{\circ}$ . Сходные результаты отмечались для флогопита и биотита. При нагревании мусковита до  $1000^{\circ}$  кристаллизуются  $\gamma$ -глинозем или шпинель, а при  $1400^{\circ}$  зарегистрированы  $\alpha$ -глинозем и стекло.

Иллиты, входящие в состав огнеупорных глин Англии, по особенностям дегидратации сходны с каолинитом. Так, небольшая потеря воды происходит ниже  $100^{\circ}$ , а главная ее масса удаляется между  $350$  и  $600^{\circ}$ . Однако Грим и Бредли отмечали, что кристаллическая структура иллита полностью не разрушается вплоть до температуры  $850^{\circ}$ . Высокотемпературные продукты нагревания иллита подобны мусковитовым.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ford R.W.*, Drying, Institute of Ceramics Textbook Series, Applied Science Publishers, 1964.
2. *Ford R.W.*, The Effect of Heat on Ceramics, Institute of Ceramics Textbook Series, Applied Science Publishers, 1967.
3. *Grim R.E.*, Clay Mineralogy, McGraw-Hill, 1968.

## Глава 9

# Методы идентификации и типизации глин

### ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Методы химического анализа описаны в специальных руководствах, перечень которых приведен в конце главы. Цель же настоящего изложения — указать особенности и ограничения использования химического анализа применительно к глинам.

Один из недостатков полного химического анализа — большая затрата времени. Классический метод химического анализа дает большую точность, но при условии, что аналитик имеет высокую квалификацию. В последнее время получили развитие методы, которые после первоначальной калибровки не требуют от оператора большого мастерства и, кроме того, на них уходит гораздо меньше времени, чем на классические химические методики. Например, в пламенной фотометрии соответствующим образом разбавленный раствор образца разбрызгивают в пламени, что дает характерный спектр относительно интенсивно излучающих элементов, особенно щелочных металлов. При помощи фильтров или монохроматора избирают излучение нужной длины волны, интенсивность которого измеряют фотоэлементом или фотоумножителем. В пламени обычного городского газа на воздухе можно определять лишь щелочные металлы и иногда кальций, но, используя более горячее пламя, например ацетиленовое (на воздухе), удастся анализировать и другие элементы, в частности магний. Однако при таких повышенных температурах резко возрастает интерференция, что уничтожает преимущества высокой чувствительности метода.

Вероятно, наиболее целесообразно эмиссионной методикой определять только щелочные металлы, прибегая к атомной абсорбции для анализа более тяжелых элементов. В этом последнем методе, как и в методе пламенной фотометрии, раствор образца распыляют в пламени. Монохроматический свет соответствующей длины волны проходит сквозь пламя (при этом вследствие адсорбции интенсивность луча уменьшается и интенсивность измеряют чувствительным фотоум-

носителем). Концентрация определяемого элемента приблизительно пропорциональна абсорбции, однако практически прибор всегда калиброван по стандартным растворам. Поскольку каждый элемент абсорбирует излучение лишь в определенных частотах, этот метод весьма селективен и относительно свободен от спектральной интерференции. Высокая чувствительность метода связана с тем, что излучение абсорбируется атомами, находящимися в стандартном состоянии, поскольку в пламени лишь ничтожная часть атомов пробы возбуждается настолько, чтобы могло начаться их излучение. Атомная абсорбция применима для определения лишь элементов-примесей, тогда как для главных элементов (алюминия и кремния) она недостаточно чувствительна. Кроме того, приготовление водных растворов для этого анализа занимает много времени, хотя и меньше, чем это требует классический химический метод.

Для определения таких элементов, как железо, которые дают интенсивно окрашенные продукты при реакции с соответствующими веществами, можно прибегать к колориметрии. В настоящее время интенсивность окраски растворов измеряют каким-либо спектрофотометром, конструкция которого основана на монохроматоре (для выбора излучений определенной длины волны) и фоточувствительном устройстве. Этот метод весьма пригоден для определения железа или титана, обычно присутствующих в глинах в количествах, не превышающих нескольких процентов. Однако метод спектрофотоколориметрии не столь широко применим как метод атомной абсорбции.

Все большее применение в исследовании состава глин находит метод рентгеновской флюоресценции. Порошок образца спрессовывают в облатку или, что лучше, сплавляют с подходящим флюсом (например, бурой) в стекловатый диск. На эту пробу направляют тонкий пучок рентгеновских лучей от вольфрамовой или хромовой трубки. Под воздействием рентгеновских лучей элементы низких атомных номеров возбуждаются и испускают вторичное, или флюоресцентное, рентгеновское излучение, характерное для элементов данного образца. Затем сцинтилляционным счетчиком или счетчиком непрерывного действия (в зависимости от длины волны) измеряют интенсивность излучения избранной сильной спектральной линии данного элемента. Важную роль, конечно, играет калибровка по серии стандартов, но определение осложняется различного рода интерференцией. Характерное излучение определяемого элемента до некоторой степени абсорбируется другими элементами, так что приходится вводить большие поправки. Тем не менее эта методика перспективна, и в отличие от многих других физических методов она может обеспечить высокую точность определения главных компонентов.

Вероятно, в дальнейшем физические методы будут заменять

классическую химию в рядовой определительской работе. Однако химический анализ по-прежнему останется нужным для периодического контроля и калибровки приборов.

## ВЫДЕЛЕНИЕ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Интерпретацию химических анализов проще производить после того, как выделены и изучены чистые глинистые минералы. Известны различные методы выделения минералов, но лишь немногие из них пригодны для глин. Наиболее часто в этих целях прибегают к методу осаждения, в процессе которого происходит разделение минералов по размерам частиц. Поскольку минералы отличаются друг от друга по гранулярному составу, метод осаждения часто оказывается эффективным при выделении глинистых минералов из песков, алевритов и из существенно кварцевых пород. Глинистые минералы, например, обычно представлены частицами менее 1 мкм в диаметре, тогда как диаметр частиц кварца превышает 1. Следовательно, если задаться верхней границей выделяемой тонкой фракции, равной 1 мкм или лучше 0,25 мкм, то она будет лишена кварца. В крупную фракцию при этом уйдут и другие относительно крупнозернистые минералы — кальцит, пирит и водные окислы железа. Для получения глинистой фракции необходимо взять несколько килограммов сырого материала, диспергировать его в избытке воды и оставить эту суспензию отстаиваться в течение необходимого периода времени. Согласно закону Стокса,

$$r = \left[ \frac{9\eta h}{2(d_1 - d_2)gt} \right]^{1/2},$$

где  $r$  — радиус данной частицы (принимаемой за сферическую),  $h$  — высота, на которую она опускается за время  $t$ ,  $g$  — ускорение силы тяжести,  $d_1$  и  $d_2$  — плотность твердого вещества и жидкости соответственно,  $\eta$  — вязкость воды. Из этого уравнения можно вычислить время, необходимое для осаждения всех частиц на глубину  $h$  (высота от поверхности суспензии до дна сосуда). Осаждение частиц радиусом не менее 1 мкм происходит, естественно, при обычной гравитационной седиментации, но для отделения частиц с радиусом меньше 1 мкм необходимо прибегать к центрифуге, в которой вместо ускорения силы тяжести  $g$  действует центробежная сила, в тысячу и больше раз превышающая эту величину  $g$ .

Неизвестные смеси минералов при точных исследованиях разбивают на несколько гранулометрических фракций с малыми пределами колебаний размеров частиц в каждой. Это позволяет оценить зависимость химического состава и других свойств от размеров частиц. Если в нескольких фракциях установлено постоянство свойств, это означает (хотя и не абсолютно доказывает), что в них выделился чистый минерал.

Гранулометрический анализ можно сочетать с рядом других методов разделения. Так, для разделений минералов в тяжелых жидкостях в серии бромформа и бензола можно получить ряд фракций, различающихся по плотности. Эти жидкие смеси могут быть подобраны так, что они будут обеспечивать разделение конкретных минералов, т.е. одни из них всплывут, а другие потонут. К сожалению, разделение в тяжелых жидкостях нельзя применить к частицам субмикронных размеров из-за сложности их диспергации.

При флотации, в результате селективной адсорбции органических молекул на поверхности определенного минерала, частицы последнего приобретают гидрофобность и выталкиваются водной средой на поверхность воздух — жидкость, где и скапливаются. Увеличение площади такой поверхности обеспечивается образованием пены. Однако и этот метод неэффективен для частиц субмикронных размеров. В методах электростатической и магнитной сепарации используют различия диэлектрической постоянной и магнитной восприимчивости. Но и эти способы эффективны лишь для частиц радиусом не менее нескольких микрон.

Обычно довольно трудно бывает установить абсолютную чистоту отдельного минерала. Выделенный конечный продукт следует изучить всеми возможными методами, из которых наиболее важны рентгеновский и дифференциальный термический анализы и инфракрасная спектроскопия.

#### РАЦИОНАЛЬНЫЙ И ПРИБЛИЖЕННЫЙ АНАЛИЗЫ

Предлагались методы для определения минерального состава глин при помощи селективных химических испытаний. Большая их часть основана на разложении глинистого минерала от нагревания в крепкой серной кислоте. При этом слюда и кварц в идеальном случае не должны изменяться. Но на самом деле минералы при такой обработке обычно плохо разделяются, поскольку глинистый минерал разлагается не полностью, а слюда также изменяется частично. Методы оценки минерального состава при помощи селективных реакций получили общее название *рационального анализа*. Но в благоприятных случаях минеральный состав можно рассчитать по данным полного химического анализа. Такие пересчеты названы *приближенным анализом*. К сожалению, термин "рациональный анализ" использовался как синоним термина "приближенный анализ". Наконец, пересчет на минеральный состав по тем или иным химическим данным стали называть *рациональным анализом*.

Пересчеты на минеральный состав требуют ряда допущений, но главное предварительное условие — качественная диагностика минералов рентгеновским методом, термическим анализом и т.д. Другое

допущение (вероятно, весьма произвольное) заключается в том, что состав каждого из установленных минералов должен отвечать идеальной формуле (без учета изоморфных примесей). В зависимости от сложности состава сырой глины пересчет также может сильно усложниться, так как потребуются одновременное решение нескольких

Таблица 25

Главные минералы комовых глин

Минерал	Формула	Молекулярный вес
Каолинит	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	258,17
Натровая слюда	$Na_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	764,43
Калиевая слюда	$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	796,65
Кварц	$SiO_2$	60,90

Таблица 26

Типичный химический состав  
комовой глины, вес. %

Компонент	Содержание
$SiO_2$	51,13
$Al_2O_3$	29,30
$Fe_2O_3$	2,78
$TiO_2$	2,08
$CaO$	0,15
$MgO$	1,68
$Na_2O$	0,12
$K_2O$	2,80
П. п. п.	9,54
Сумма	99,58

уравнений. С целью упрощения этой процедуры комовые или огнеупорные глины можно рассматривать как состоящие из каолинита, слюды и кварца. В табл. 25 приведены принятые формулы этих минералов и соответствующие им молекулярные веса.

В табл. 26 приведен типичный анализ комовой глины, на примере которого можно продемонстрировать методику пересчета на количественно-минеральный состав.

Пересчет упрощается, если его начинать со щелочей. Так как молекулярный вес  $Na_2O$  равен 61,98, а из табл. 25 известно, что молекулярный вес натровой слюды равен 764,43, то, следовательно, одна часть  $Na_2O$  будет эквивалентна  $764,43/61,98 = 12,33$  части натровой слюды. По табл. 26 находим, что содержание  $Na_2O$  в рассматриваемой

глине составляет 0,12%; отсюда вычисляем количество натровой слюды:  $0,12 \cdot 12,33 = 1,48\%$ . Точно так же находим, что одна весовая часть  $K_2O$  эквивалентна 8,46 части калиевой слюды, а содержание калиевой слюды в этой глине будет  $2,80 \cdot 8,46 = 23,72\%$ .

Переходя к следующей стадии пересчета, следует вспомнить, что глинозем (всего 29,30% в табл. 26) входит в состав трех минералов — каолинита, натровой и калиевой слюд. Зная содержания двух последних минералов, можно вычислить количество входящего в них глинозема. Вычтя это количество из общего содержания глинозема, мы получаем величину этого компонента в составе каолинита, по которой и вычисляется содержание каолинита. Расчетное содержание глинозема в натровой слюде равно 40,02%; отсюда количество  $Al_2O_3$ , связанное в натровой слюде глины, составляет  $1,48 \cdot 0,4002 = 0,59\%$ . В калиевой слюде содержание глинозема равно 38,40%, поэтому количество  $Al_2O_3$  связанное в калиевой слюде глины, составляет  $23,72 \times 0,3840 = 9,11\%$ . Итак, общее процентное количество глинозема в слюдах глины окажется равным  $0,59 + 9,11 = 9,70$ , а оставшегося глинозема (комбинирующегося в каолините) —  $29,30 - 9,70 = 19,60$ .

Молекулярный вес глинозема 101,96 "связывает" молекулярный вес каолинита 258,17, так что 19,60%  $Al_2O_3$  будет соответствовать  $19,60 \cdot 258,17/101,96 = 49,63\%$  каолинита.

В конечном счете вычисляют содержание кварца, или свободного кремнезема. В содержании  $SiO_2$  (табл. 26) входит помимо кварца также кремнезем слюд и каолинита. Вначале вычисляют количество связанного кремнезема, как это было сделано относительно глинозема, которое затем вычитают из количества  $SiO_2$  в анализе. Полученный остаток и отвечает расчетному содержанию кварца. Связанный  $SiO_2$  составляет 34,52%, а количество свободного кремнезема  $51,13 - 34,52 = 16,61\%$ .

В табл. 27 приведены коэффициенты, использованные при пересчетах.

Таблица 27

Коэффициенты перехода при пересчете анализов глин на количественно-минеральный состав

Искомая составная часть	Отправная составная часть	Коэффициент перехода
Натровая слюда	$Na_2O$	12,33
Калиевая слюда	$K_2O$	8,46
Глинозем	Натровая слюда	0,400
"	Калиевая слюда	0,384
Каолинит	$Al_2O_3$	2,532
Кремнезем	Натровая слюда	0,471
"	Калиевая слюда	0,452
"	Каолинит	0,465

Таблица 28  
**Рациональный анализ**  
 (пересчет на количественно-минеральный состав)  
 по данным табл. 26

Минерал	Вес. %
Натровая слюда	1,48
Калиевая слюда	23,72
Каолинит	49,60
Кварц	16,61
Прочие (окислы, органическое вещество и др.)	8,59

Результаты рассмотренного выше пересчета сведены в табл. 28. Необходимо отметить, что сумма вычисленных содержаний минералов меньше 100% на 8,59%. Эта величина принимается как сумма соединений, не вошедших в пересчет, — различных окислов и органического вещества.

Результаты пересчета приведены в табл. 28 с точностью до второго знака после запятой, однако в действительности такой точности, конечно, нет, поскольку имеются ошибки, связанные не с самим пересчетом, а со сделанными допущениями. Например, слюда в действительности, вероятно, представлена не мусковитом, а иллитом, каолинит же относится к неупорядоченной разновидности. Все эти несоответствия приносят ошибки в результаты пересчета. Тем не менее рациональный анализ, полученный рассмотренным пересчетом, позволяет грубо судить о физических свойствах глины.

#### РАСЧЕТ ИОННЫХ ФОРМУЛ МИНЕРАЛОВ

Природные минералы часто отклоняются по составу от идеальных формул из-за присутствующих в них изоморфных примесей, как, например, у неупорядоченных каолинитов. У монтмориллонитов природа и количество изоморфных примесей определяют их минеральный вид. Поэтому рекомендуется иметь стандартный метод пересчета химического анализа на ионную формулу минерала при допущении, согласно которому анализируемый материал был мономинеральной фракцией. В табл. 29 приведен типичный анализ монтмориллонита.

В качестве основы для пересчета рассмотрим идеальную формулу:  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ , из которой могут быть выведены изоморфными замещениями все монтмориллонитовые минералы. В этой формуле, как и во всех других, число анионных, или отрицательных, зарядов, равное здесь 22, точно компенсировано равным числом катионных, или положительных, зарядов. Формула монтмориллонита, анализ которого приведен в табл. 29, должна быть выведена из идеальной фор-

мулы замещением Al или Si другими катионами с таким расчетом, чтобы ионы кислорода и гидроксиды остались без изменений. Следовательно, число анионных зарядов, несомых кислородом и гидроксидом, опять-таки должно быть равным 22, и таким же должно быть число катионных зарядов.

Таким образом, первая стадия пересчета заключается в расчете числа зарядов каждого элемента. Рассматривая прежде всего  $\text{SiO}_2$ , делим его содержание на молекулярный вес (60,09) и получаем число "молей"  $\text{SiO}_2$  в 100 г материала, а умножив эту цифру на 4, получаем число зарядов на 100 г (так как  $\text{Si}^{4+}$  несет четыре положительных заряда). Результаты этой первой стадии пересчета приведены в колонке 3 табл. 30. Такую же операцию производим и с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , помня, что в этом случае число зарядов на формульную единицу составляет 6, и так далее с остальными элементами. Число зарядов всех элементов суммируется, и эту сумму (5,995) приводят внизу колонки 3. Однако эта цифра просто отвечает общему числу зарядов в 100 г. Чтобы перевести число зарядов на формульную единицу, каждую цифру колонки 3 умножают на коэффициент  $22,00/5,995$ . Число зарядов элементов в формульной единице приведено в колонке

Таблица 29

Химический состав монтмориллонита, вес %

Компонент	Содержание
$\text{SiO}_2$	65,50
$\text{Al}_2\text{O}_3$	23,20
$\text{MgO}$	3,62
$\text{Na}_2\text{O}$	2,78

Таблица 30

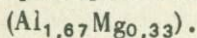
Расчет ионных формул

Компонент	Вес. %	Число зарядов		Число атомов
		на 100 г	на формульную единицу	
1	2	3	4	5
$\text{SiO}_2$	65,50	4,360	16,00	4,00
$\text{Al}_2\text{O}_3$	23,20	1,365	5,01	1,67
$\text{MgO}$	3,62	0,180	0,66	0,33
$\text{Na}_2\text{O}$	2,78	0,090	0,33	0,33
Сумма	95,10	5,995	22,00	

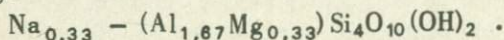
Примечание. Сумма анализа меньше 100% в связи с тем, что не учтена связанная вода, не требующаяся для пересчета.

4. В конечном счете переводим число зарядов на формульную единицу в число атомов. Для этого цифры колонки 4 делят в каждом случае на соответствующую валентность (колонка 5).

С целью отобразить полученные пересчетом результаты в виде правильной формулы вначале пишут анионную группу:  $O_{10}(OH)_2$ . Число атомов кремния, равное точно четырем, что максимально допустимо в тетраэдрическом слое, пишут рядом с анионной группой. Число атомов алюминия, относящихся к октаэдрическому слою, явно недостаточно для заполнения последнего. Поэтому в октаэдрическую группу следует ввести ион магния, единственный катион подходящий сюда по размерам. Тогда октаэдрический слой в формуле примет вид:



Оставшийся элемент (натрий) явно слишком велик, чтобы входить в кристаллическую решетку. Его следует отнести к межслоевым позициям, как обменный катион. Таким образом, мы получим полную формулу:



Точно так же можно вычислять ионные формулы неупорядоченных каолинитов. В этом случае число катионных зарядов будет равно 14, а не 22.

## РЕНТГЕНОВСКИЙ АНАЛИЗ

Рентгеновские лучи представляют собой одну из форм электромагнитного излучения, возникающую при бомбардировке вещества потоком быстро движущихся электронов. Длина волны рентгеновских лучей в общем намного меньше, чем у видимого света; следовательно, это излучение имеет большую проникающую способность. Эти лучи могут ионизировать газы или засвечивать фотографические пластинки.

Как видимый свет претерпевает дифракцию, проходя через серию правильно расположенных линий на стеклянной пластинке (дифракционная решетка) при условии, что расстояние между этими линиями того же порядка, что и длина волны, так происходит и дифракция рентгеновских лучей, проходящих через атомную решетку кристаллов. Если пучок рентгеновских лучей падает под углом  $\theta$  на серию содержащих атомы плоскостей с расстоянием  $d$  между ними, то дифракция пучка произойдет при соблюдении условия  $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$ , где  $\lambda$  — длина волны луча, а  $n$  — целое число. Резкий пучок лучей образуется, только когда лучи, возникающие при дифракции, усиливаются в результате интерференции. Это происходит лишь в тех случаях, когда разность хода лучей отличается точно на целое число длин их волны. При-

веденное равенство известно как *правило Брэгга*, целые числа в этой формуле называются *порядками отражений*.

Глины и почти все керамические материалы подвергаются рентгеновскому анализу после измельчения их в тонкие порошки, состоящие из многочисленных очень мелких кристаллов. Из небольшого количества такого порошка готовят тонкие цилиндрики, которые затем вращают в специальной камере, снабженной лентой фотопленки. Узкий пучок рентгеновских лучей с известной длиной волны, полученный бомбардировкой медной или другой подходящей мишени, направляется на образец. От образца в виде серии конусов исходят дифракционные пучки, запечатлевающиеся на ленте фотопленки рядом коротких дужек. Ориентировка мельчайших кристалликов в препарате, конечно, произвольная и многие из них вообще не дают дифракционных лучей, но ориентировка некоторых кристалликов будет практически удовлетворять правилу Брэгга. Каждая серия плоскостей с разделяющим их расстоянием  $d$  запечатлевается на пленке рядом линий с величинами  $n$ , равными от 1 до 3 и больше; однако, как правило, отражения становятся слабее по мере увеличения их порядка. Исходя из размеров камеры и положений ее осей, вычисляется величина  $\theta$ , зная которую можно найти значения  $d$  для отражений первого порядка. Величины межплоскостных расстояний часто соотносят к стандартному кальцитовому кристаллу, а затем выражают в виде единиц  $kX$ <sup>1</sup>, а не в ангстремах<sup>2</sup>. В любом данном кристалле присутствует несколько различных серий плоскостей со своими межплоскостными расстояниями. Величина  $d$  плоскостей (001) называется *базальным межплоскостным расстоянием*. Это характеристический параметр слоистых силикатов, используемый для их идентификации. Метод порошковых рентгенограмм особенно важен не столько для объяснения деталей кристаллической структуры, сколько для диагностики минералов с известными межплоскостными расстояниями. Некоторую информацию, конечно, можно получить из сопоставления межплоскостных расстояний различных серий плоскостей, но для серьезных интерпретаций необходимы рентгеновские снимки монокристаллов.

Вместо снимков или в дополнение к ним некоторый интервал вокруг образца можно суммировать гониометром, фиксируя приспособленным к нему устройством относительную интенсивность рентгеновских лучей.

<sup>1</sup>  $1 kX = 1,00202 \text{ \AA}$ ; ангстремы в конечном счете можно заменить нанометрами:  $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ .

<sup>2</sup> В минералогической литературе величины межплоскостных расстояний принято выражать только в ангстремах. — Прим. ред.

Минералы группы каолинита можно идентифицировать по наличию интенсивных базальных отражений с  $d = 7,14 \text{ кХ}$  и  $3,57 \text{ кХ}$ . При соответствующей разрешающей возможности снимков каолинит можно отличить от накрита, диккита и галлуазита по их слабым различиям в межплоскостных расстояниях и относительной интенсивности отражений. В отличие от других минералов группы галлуазит дает на порошкограммах не резкие линии, а довольно широкие полосы. Рентгенограммы плохо окристаллизованного, или неупорядоченного, и хорошо окристаллизованного каолинитов сходны, за исключением уширения некоторых линий (в первом случае), что обусловлено разупорядочением по оси  $b$ .

### ГРУППА ХЛОРИТА

Многие рефлексы у минералов групп каолинита и хлорита сходны, так что один минерал можно принять за другой. Однако у большинства хлоритов имеется характеристическое для этой группы базальное отражение около  $14 \text{ кХ}$ . В тех случаях, когда это отражение слабое или его нет, можно прибегнуть к вспомогательным приемам. Например, можно удалить из препарата хлорит путем обработки разбавленной соляной кислотой, в которой он растворим, или, наоборот, можно разрушить каолинит, нагревая его до  $600^\circ$ , когда хлорит остается неизменным.

### МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

В зависимости от степени гидратации и соответственно количества межслоевой воды базальные рефлексы монтмориллонитов меняются в пределах от  $10$  до  $15 \text{ кХ}$ . Введение некоторых органических полярных жидкостей, например глицерина, приводит к увеличению базального межплоскостного расстояния до постоянной и характеристичной величины  $17,7 \text{ кХ}$ . Это свойство монтмориллонитов очень важно для их идентификации. Кроме того, для минералов этой группы характерно межплоскостное расстояние  $2,5 - 2,64 \text{ кХ}$ , не изменяющееся при гидратации. Однако только лишь по одним рентгеновским данным разграничить отдельные минеральные виды в пределах этой группы очень трудно. Для этих целей необходим и химический анализ.

### ГРУППА СЛЮД

Для минералов группы слюд весьма характерно базальное межплоскостное расстояние около  $10 \text{ кХ}$ . Остальные отражения у отдельных видов слюд сходны, но по величине базального рефлекса их впол-

не можно отличать друг от друга, в частности вполне различимы биотит и мусковит. У так называемых иллитов и гидрослюд рентгенограммы близки к мусковитовой, но с заметным ослаблением некоторых линий.

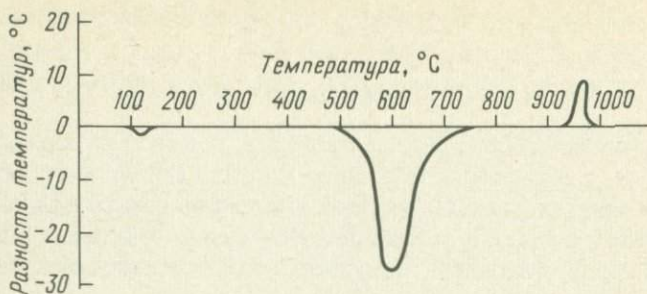
В заключение необходимо подчеркнуть, что мелкие размеры частиц и слабая кристалличность глин во многих случаях приводят к тому, что на рентгенограммах удается идентифицировать лишь базальные рефлексы, тогда как тонкие различия между отдельными членами внутри групп становятся затруднительными или даже невозможными.

## ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

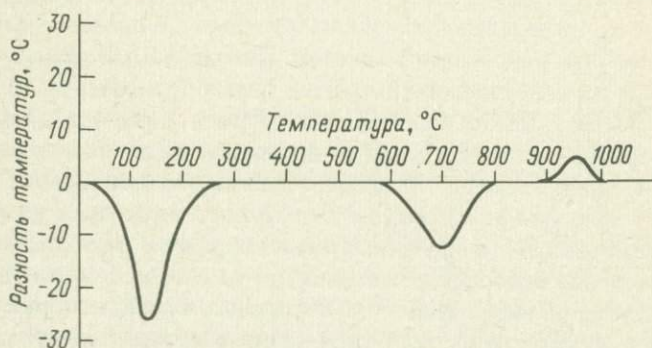
Дифференциальный термический анализ позволяет учесть количество тепла, выделившегося или поглощенного в процессе фазовых превращений при нагревании вещества. Используемый для него прибор состоит из огнеупорного патрона с двумя отделениями. В одно из них помещают тонкий порошок испытуемого материала, а во второе — инертное вещество, не претерпевающее фазовых превращений и играющее роль эталона. Установка снабжена несколькими термопарами для измерения температуры  $T$  инертного эталона, а также различий в температуре между испытуемым образцом и эталоном ( $\Delta T$ ). Для обеспечения однородности температуры патрон с образцами помещают внутри цилиндрического огнеупорного блока, который в свою очередь тесно подогнан к трубчатой электронагревательной печи. Последняя действует таким образом, что температура в ней поднимается с постоянной скоростью  $10^\circ$  в минуту от комнатной до желательного максимума ( $1000 - 1200^\circ$ ). Отсчеты термопар можно фиксировать автоматически самописцем.

При отсутствии реакции температуры инертного эталона и испытуемого образца одинаковы, но как только в образце начнется реакция, сопровождающаяся изменением тепла, его температура начинает отклоняться от эталонной. Термопара смонтирована так, что одна серия измерений фиксирует температуру эталона ( $T$ ), а вторая — разность температур ( $\Delta T$ ). На графике зависимости  $\Delta T$  от  $T$  в случае фазового превращения или какой-либо реакции, сопровождающейся изменением тепла, будет выражен пик. Нулевая линия (для  $\Delta T$ ) на термограмме называется *базовой*; естественно, температура образца начнет стремиться вернуться к этой линии после теплового обмена между этим последним и окружающей средой, т.е. после достижения температурного равновесия,

На термограммах легко можно определить знак изменения тепла (экзотермическая или эндотермическая реакция), приближенное значение температуры, при которой начинается реакция, а по высоте пика можно приблизительно оценить количество участвовавшего в



Фиг. 61. Дифференциальная кривая нагревания каолинита.



Фиг. 62. Дифференциальная кривая нагревания монтмориллонита

реакции вещества. Необходимо помнить, что температура, при которой происходит перегиб пика, несколько произвольна, поскольку она зависит от скорости нагревания. Однако стандартная скорость нагревания  $10^\circ/\text{мин}$  широко принята, так что пики, проявляющиеся при такой стандартной процедуре, служат для идентификации многих веществ. На фиг. 61 и 62 приведены дифференциальные кривые нагревания каолинита и монтмориллонита.

## КАОЛИНИТ

Как показано на фиг. 61, небольшой эндотермический пик проявляется на кривой при нагревании каолинита до температуры около  $100^\circ$ . Этот эффект обусловлен удалением адсорбированной воды. При температуре около  $500^\circ$  начинается главный эндотермический эффект, перегиб пика которого находится около  $600^\circ$ . Этот эффект происходит при разложении минерала и выделении гидроксильных групп в виде воды. Далее, при температуре около  $1000^\circ$  мы получаем экзотермический пик, обусловленный процессом перекристаллизации. Этот

эффект некоторые исследователи связывали с образованием муллита, глинозема и кремниевой шпинели. Гипотезы, трактующие природу этой реакции, более подробно рассмотрены в гл. 8.

### НЕУПОРЯДОЧЕННЫЙ КАОЛИНИТ

Заслуживают внимания существенные различия поведения при нагревании хорошо окристаллизованного и неупорядоченного каолинитов. У второго эффект, обусловленный адсорбированной водой, часто бывает более резко выраженным, чем у первого: у него главный эндотермический пик появляется при несколько меньшей температуре, обычно около  $580^{\circ}$  или ниже, а экзотермический пик ниже и шире. Характер экзотермического эффекта может зависеть от присутствия примесей. Так, он может подавляться веществами, содержащими щелочные металлы. Следовательно, экзотермический эффект имеет меньшее диагностическое значение по сравнению с главным эндотермическим пиком.

### ГАЛЛУАЗИТ

Главный эндотермический пик у галлуазита проявляется, как и у каолинита, при температуре около  $600^{\circ}$ , но у гидратированной разновидности галлуазита существует дополнительный эндотермический эффект близ  $150^{\circ}$ . Как и у каолинита, экзотермическая реакция протекает при температуре около  $1000^{\circ}$ .

### НАКРИТ И ДИККИТ

Дифференциальные кривые нагревания накрита и диккита очень похожи на каолинитовые. Однако главный эндотермический эффект у диккита наблюдается при большей (около  $650^{\circ}$ ) температуре, чем у других минералов группы каолинита.

### МОНТМОРИЛЛОНИТЫ

У всех минералов группы монтмориллонита большой эндотермический эффект характерен при температуре  $\sim 150^{\circ}$ , что соответствует выделению межслоевой воды и воды, связанной с обменными катионами. Размеры и форма этого пика зависят от природы обменных катионов и изоморфных примесей в кристаллической решетке. Главный эндотермический эффект, соответствующий термическому разложению минерала, происходит примерно при  $700^{\circ}$ , а конечный экзотермический — при  $\sim 1000^{\circ}$ , как и у каолинита.

Некоторые авторы отмечали многоступенчатые низкотемпературные пики в интервале  $150 - 200^{\circ}$  у монтмориллонитов, насыщенных

различными катионами. Этот сложный эффект объясняли частично гидратацией поверхности, а частично — гидратацией катионов, однако подобная интерпретация кажется сомнительной.

## ХЛОРИТЫ

Формы изменения хлоритов при нагревании весьма разнообразны, что, несомненно, связано с многообразием их состава. В общем для минералов этой группы характерны эндотермический эффект в температурном интервале от  $500$  до  $700^{\circ}$ , второй эндотермический эффект — примерно около  $800^{\circ}$  и следующий за ним экзотермический эффект. Полагают, что эти два эндотермических эффекта связаны с образованием воды за счет гидроксильных групп двух структурных позиций — слюдоподобных и бруситовых слоев. Экзотермический же пик приписывают кристаллизации оливина за счет продуктов разложения хлорита.

## СЛЮДЫ

Известно, что мусковит и близкие к нему минералы должны разлагаться при температуре  $\sim 950^{\circ}$ . Однако в большинстве случаев при термическом анализе обычных слюд никаких эффектов в интервале температур от комнатной до  $1000^{\circ}$  не происходит. Однако у иллитов и гидрослюд появляются эндотермические эффекты в интервале температур от  $500$  до  $700^{\circ}$ . Остается неясным, связаны ли эти пики с веществом самих слюд или с продуктами их изменения.

## ВТОРОСТЕПЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ

Все минералы, которые в принципе могут присутствовать в качестве примесей в глинах, перечислить невозможно, однако наиболее обычны из них следующие.

### КВАРЦ

У кварца при  $573^{\circ}$  проявляется небольшой термический эффект, обусловленный инверсией, но он настолько мал, что может быть замечен только при повышенной чувствительности аппаратуры.

### КАРБОНАТЫ

Большая часть карбонатов разлагается в пределах обычного температурного интервала термического анализа. У карбонатов разного состава выделение двуокси углерода и соответствующие эндотермические пики фиксируются при различных температурах. Так, например, эндотермический эффект железистого карбоната приурочен к  $\sim 350^{\circ}$ , а кальцита — к  $\sim 850^{\circ}$ .

Разложение гидроокисей обычно сопровождается удалением воды при относительно низкой температуре, начиная примерно с  $200 - 350^\circ$ . Наиболее типичны из них гиббсит  $Al(OH)_3$  и гётит  $FeO(OH)$ .

### ПИРИТ

Этот минерал дает низкотемпературный эндотермический эффект, обусловленный разложением, а затем экзотермический пик, связанный с переходом закисного железа в окисное.

### ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

Глины обычно загрязнены тонко распределенным органическим веществом, напоминая битуминозный или бурый уголь. Эта органика неизменно дает большие экзотермические пики в интервале температур от  $350$  до  $700^\circ$ , обусловленные сгоранием. Такие пики могут частично или полностью замаскировать другие термические эффекты. Для успешного проведения термического анализа глин с примесью органического вещества в количестве нескольких процентов необходимо предварительно удалить эти примеси путем обработки пробы перекисью водорода.

### ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Абсорбция инфракрасного излучения веществом происходит в результате колебания атомов в молекулах и вращения самих молекул. Такая абсорбция излучения в инфракрасной области (от  $\sim 1$  до  $100$  мкм) дает спектры поглощения, характерные для исследуемого вещества. Применяя инфракрасную спектроскопию, можно идентифицировать минералы, когда состав смеси неясен. Эта методика также дает интересную информацию и о внутренней структуре вещества. Данные о поглощении в определенных областях спектра позволяют судить о природе связи  $-O-H-$  и об окружении групп  $OH$ .

В среде минералогов, работающих в области исследования глин, принято было говорить о *волновом числе* (т.е. о количестве волн, укладывающихся в  $1$  см), а не о длине волны. Таким образом, волновое число имеет размерность  $см^{-1}$ . С введением международной системы единиц размерность следовало бы изменить на  $м^{-1}$ ; однако несомненно, что старая система еще будет существовать в течение некоторого времени. Для упрощения перехода от старых единиц к новым отметим, что волновое число, измеряемое в сантиметрах, равно  $10^4$ , деленное на число длин волн в миллиметре. Обычно принятый интервал инфракрасного излучения находится в пределах  $100 - 10000$   $см^{-1}$ ,

тогда как область, представляющая интерес при изучении глин, лежит между 400 и 4000 см<sup>-1</sup>.

В ИК-спектре каолинита имеется группа пиков поглощения в интервале между 3500 и 3750 см<sup>-1</sup>, иногда называемая "а-полосой", которая обусловлена валентными колебаниями групп ОН. "Внутренние" группы ОН, т.е. полностью окруженные атомами алюминия и кислорода внутри гиббситового слоя, имеют характерную частоту валентных колебаний ~ 3620 см<sup>-1</sup>. Для "внутренних поверхностных" групп ОН, т.е. расположенных у границы гиббситового слоя и способных образовывать водородные связи с прилегающим кремнеземистым слоем, характерны следующие частоты валентных колебаний: 3697, 3669 и 3652 см<sup>-1</sup>. Именно эти полосы спектра чувствительны к возмущениям водородных связей, обусловленным смещениями в плоскости *ab* или изоморфными замещениями. Так, смещение наиболее высокочастотной полосы к 3700 см<sup>-1</sup>, вероятно, служит указанием на утрату водородных связей, а слияние пиков 3669 и 3652 см<sup>-1</sup> в одну полосу 3658 см<sup>-1</sup> свидетельствует о возмущении базальных групп ОН. Соотношение интенсивностей пиков 3697 см<sup>-1</sup> и 3620 см<sup>-1</sup> рассматривается как показатель степени кристалличности.

Вторая группа пиков поглощения в ИК-спектре каолинита, иногда называемая "с-полосой", приурочена к области значительно меньших частот — приблизительно между 910 и 938 см<sup>-1</sup>. Эти пики объясняются деформационными колебаниями связей Al—ОН. Близ частот 960 см<sup>-1</sup> находится полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям связей Si—О.

В ИК-спектрах монтмориллонитов пики связей Al—ОН и Si—О занимают ту же область, что и у каолинита, но в отличие от последнего здесь лишь один пик ОН, а именно около 3620 см<sup>-1</sup>. Это служит доказательством того, что монтмориллонит имеет только "внутренние" гидроксилы.

Полоса валентных колебаний ОН у диоктаэдрических слюд приурочена к частоте 3620 см<sup>-1</sup>, а у триоктаэдрических — к 3700 см<sup>-1</sup>. Однако в ИК-спектре слюды типа иллита пик ОН имеет частоту 3620, а не 3640 см<sup>-1</sup>. Кроме того, у слюд встречаются полосы колебаний Si—О—Al при частотах 780 и 540 см<sup>-1</sup>, а также деформационные колебания связей Al—ОН при частоте 935 см<sup>-1</sup>.

В настоящее время препараты для ИК-спектроскопической съемки готовят двумя методами. В одном из них тонкий порошок исследуемого материала суспендируют в жидкости, пики поглощения этой жидкости и образца не должны интерферировать друг с другом. Другой способ заключается в том, что очень небольшое количество (около 1 мг) образца растирают совместно с 0,2 г бромистого калия и спрессовывают в диск диаметром 15 мм под прессом, развивающим давление в 20 т. Установлено, что последний метод наиболее эффек-

тивен для глин; в случае относительно слабых пиков поглощения, например при изучении неупорядоченных каолинитов, отношение исследуемого вещества к бромистому калию в пробах следует увеличивать.

## ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ

Разрешающая способность оптического микроскопа определяется частично длиной волны видимого света, а практически — максимальным апертурным числом, которое может быть получено в данной модели. Если рассматривать в микроскоп две постепенно сближаемые точки, то после некоторого предела они будут казаться слившимися в одну, тогда как в действительности они еще отстоят друг от друга на небольшом расстоянии. Это расстояние известно как *предел разрешения*, оно характеризуется выражением  $\lambda/2 \text{ н. а.}$ , где  $\lambda$  — длина волны света, н. а. — апертурное число прибора. Апертурное число редко превышает 1,6, а средняя длина волны белого света составляет  $5,3 \times 10^{-5}$  см. Следовательно, теоретическая разрешающая способность светового микроскопа составляет примерно  $1,7 \times 10^{-16}$  см, или 0,17 мкм. Поскольку размеры глинистых частиц в основном близки или меньше этой величины, при оптическом изучении глинистых минералов можно получить лишь ограниченную информацию.

Тем не менее под световым микроскопом можно различить некоторые относительно крупные частицы каолинита в виде правильных гексагональных пластинок, а также агрегаты монтмориллонита. Часто можно также измерить показатель преломления и двупреломление глинистых частиц. Показатель преломления минералов группы каолинита около 1,57, а у монтмориллонитов — около 1,50 (и несколько выше у железистых разновидностей). Глинистые минералы анизотропны, так что приведенные величины показателей преломления соответствуют средним значениям. Оптические методы использовались также для оценки ориентировки глинистых частиц в электростатическом поле. Наконец, под световым микроскопом удастся определять некоторые продукты изменения слюд, прибегая к окрашиванию основными красителями.

## ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

В электронном микроскопе вместо видимого света используется пучок электронов, сфокусированный в магнитном поле. Электроны рассеиваются такими твердыми объектами, как глинистые частицы, что и обуславливает появление "теней" на флюоресцирующем экране или фотопластинке. В исследованиях начального периода развития электронной микроскопии глинистые частицы в препаратах не подвергались какой-либо специальной обработке, но позднее были

разработаны методы декорирования с напылением частиц тончайшими пленками металла, увеличивающие контрастность и позволяющие выявлять толщину частиц. Другой метод заключается в следующем: от свежего излома глины, покрытого нитратом целлюлозы, получают объемную реплику частиц. Затем эту реплику заполняют тонкой пленкой алюминия или бериллия, а целлюлозу растворяют. Полученную таким образом металлическую реплику изучают под микроскопом.

Вследствие весьма малой эффективной длины волны электронов (порядка  $1 \text{ \AA}$ ) возможны очень высокая разрешающая способность и увеличение. Так, в электронной микроскопии рядовое увеличение составляет около 100 000, т.е. разрешающая способность равна  $20 \text{ \AA}$ . Можно получать положительные и негативные фотоотпечатки, называемые электронными микроснимками. На таких снимках хорошего качества можно различить размеры и форму, отчасти толщину глинистых частиц, но структурные детали практически распознать не удается. К сожалению, в процессе приготовления образцов для съемки часто происходит агломерация диспергированных частиц, затрудняющая оценку истинных размеров и формы частиц. Кроме того, в отличие от оптической микроскопии электронная не позволяет прибегать к таким вспомогательным приемам, как поляризация и методы окрашивания.

Тем не менее в результате использования электронной микроскопии было получено много ценной информации о глинистых минералах. Было подтверждено предположение, согласно которому каолинит образует грубо гексагональные пластинки диаметром порядка  $0,3 - 5 \text{ мкм}$  и толщиной  $0,05 - 2 \text{ мкм}$ . У неупорядоченных каолинитов отмечены частицы меньших размеров — порядка  $0,02 \text{ мкм}$ . В среднем толщина каолинитовых частиц составляет около одной восьмой их диаметра.

Диккит также представлен пластинчатыми частицами диаметром от  $2$  до  $8 \text{ мкм}$  при толщине от  $0,05$  до  $0,25 \text{ мкм}$ . Частицы накрита, по видимому, обладают менее правильной формой по сравнению с каолинитом при тех же размерах.

Галлуазит отличается от других каолинитовых минералов тем, что он существует в виде трубчатых индивидов. Длина этих трубочек иногда достигает  $1 - 2 \text{ мкм}$ , но чаще их размер не превышает  $1 \text{ мкм}$ . Предполагают, что трубчатый габитус галлуазита обусловлен натяжениями, возникающими вследствие несоответствия размеров кремнекислородных и алюмокислородных слоев. Образованию трубчатых форм у кристаллов других каолинитовых минералов, по видимому, препятствует наличие водородных связей и, следовательно, большая толщина пластинок.

У монтмориллонитов трудно различать отдельные частицы, общий их облик — пушистые неправильные массы агломерированных частиц. В тех случаях, когда удавалось различить отдельные кристаллики, они оказывались чрезвычайно тонкими, толщиной порядка  $0,002 \text{ мкм}$ ,

т.е. по своим размерам приближались к элементарной ячейке. Средний диаметр частиц оценить труднее, но отмечалось, что он приблизительно составляет 0,02 — 0,2 мкм. Однако кажущиеся размеры частиц монтмориллонита сильно зависят от метода приготовления препаратов и полученной при этом дисперсности, что в свою очередь помимо прочих факторов определяется природой обменных катионов.

Иллит на электронных микроснимках похож на монтмориллонит, но отличается от последнего несколько большими размерами и более правильной формой частиц. Иллитом часто называют слюдоподобный материал, присутствующий в огнеупорных глинах. Здесь иногда встречаются относительно крупные частицы диаметром порядка 20 — 36 мкм, но присутствует тонкозернистый материал, неотличимый от каолинита. Это позволяет предполагать наличие сложных сростков иллита и каолинита.

#### Список литературы

1. *Bennett H., Hawley W.G.*, Methods of Silicate Analysis, Academic Press and British Ceramic Research Association, 1965.
2. *Brown G.*, (ed.), The X-ray Identification and Structure of Clay Minerals, Mineralogical Society, 1961.
3. *Bunn C.W.*, Chemical Crystallography, Oxford University Press, 1946.
4. *Grim R.E.*, Clay Mineralogy. McGraw-Hill, 1953.
5. *Hillbrand W.F., Lundell G.E.F., Bright H.A., Hoffman J.I.*, Applied Inorganic Analysis, Wiley, 1953.
6. *Mackenzie R.C.*, The Differential Thermal Investigation of Clays, Mineralogical Society, 1957.
7. *Strouts C.R.N., Gilfillan J.H., Wilson H.N.*, Analytical Chemistry, Oxford University Press, 1955.

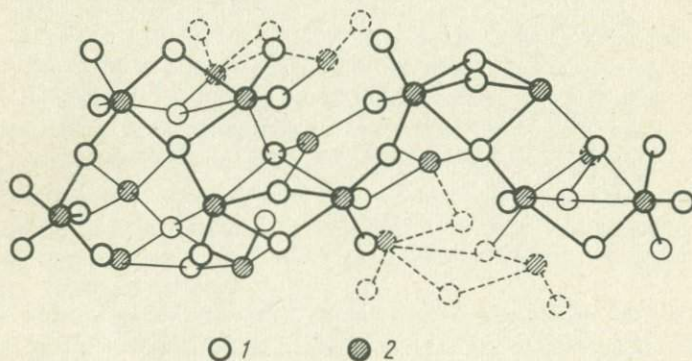
## Огнеупорное сырье

## ГЛИНОЗЕМ

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Окись алюминия, или глинозем,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  существует в двух формах:  $\alpha$ - и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Так называемый  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  представляет не чистый окисел, а алюминат с формулой  $\text{Na}_2 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ . Форма  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  известна в минералогии как корунд. Эта наиболее распространенная модификация глинозема отличается также и наибольшей устойчивостью. При нагревании всех форм глинозема в конечном счете всегда кристаллизуется корунд. Координационное число  $\text{Al}^{3+}$  несколько больше, чем у  $\text{Si}^{4+}$  (табл. 4), в связи с чем алюминий обычно входит в кристаллическую структуру в шестерной координации. В структуре корунда каждый ион  $\text{Al}^{3+}$  окружен шестью ионами кислорода, а каждый атом последнего окружен четырьмя ионами алюминия. Этим объясняется электрическая нейтральность минерала с формулой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Некоторое общее представление о структуре корунда дает фиг. 63.

По структуре  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  близок к шпинели (см. ниже хромит). Общая формула шпинели —  $\text{A}_3\text{B}_6\text{O}_{12}$ , где А и В — соответственно ионы



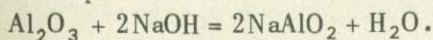
Фиг. 63. Кристаллическая структура корунда.  
1 — ионы кислорода; 2 — ионы алюминия.

двух- и трехвалентных металлов. С целью приведения формулы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в соответствие с формулой шпинели число атомов кислорода следует увеличить до 12, и тогда можно записать его формулу в виде  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$ . При сравнении с общей формулой шпинели видно, что в данном случае вместо нормальных девяти катионов присутствует лишь восемь, что свидетельствует о дефектности кристаллической структуры  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в которой каждая девятая катионная позиция остается незаполненной. При наличии таких "вакантных" позиций кристаллическая структура остается еще устойчивой, хотя и менее стабильной по сравнению с корундом. В результате продолжительного нагревания при температуре около  $1000^\circ$  или выше  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  превращается в корунд.

## РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Несмотря на то что алюминий в комбинации с кислородом и кремнием в виде алюмосиликатов относится к числу наиболее распространенных составных частей земной коры, свободный глинозем встречается в природе сравнительно редко. Обычно его обнаруживают в гидратированной форме в бокситах, которые состоят из гиббсита  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , диаспора и бёмита (оба с формулой  $\text{HAlO}_2$ ). Залежи бокситов имеются на Ямайке, в Гвиане, Европе, в СССР и других местах. Негидратированный глинозем, т.е. корунд, — редкий минерал, известный в Греции и Южной Африке. Бокситы образуются в результате очень интенсивного выветривания различных магматических пород в тропических условиях. При таком выветривании выносятся не только щелочи, но и кремнезем, а на месте остаются лишь гидроокислы алюминия и железа. Этот остаток и консолидируется в виде бокситов. Полагают, что сходным путем образовались также бокситовые глины Эйршира.

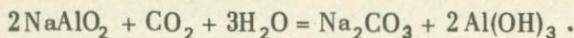
Технический глинозем получают преимущественно из бокситов, ежегодная мировая добыча которых исчисляется миллионами тонн. В бокситовых рудах помимо глинозема присутствуют окись железа и кремнезем, которые удаляют *байеровским методом* следующим образом. После предварительного тонкого помола руду обрабатывают в автоклаве раствором едкого натра при давлении 0,4 МПа и температуре  $160 - 170^\circ$ . При этом глинозем переходит в раствор в виде алюмината натрия:



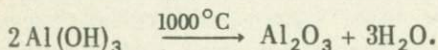
алюминат  
натрия

Кремнезем растворяется с образованием силиката натрия, а окись железа не растворяется и остается в виде так называемого красного шлама, который отфильтровывают, освобождая раствор от железа. Затем через раствор пропускают двуокись углерода, которая разлага-

ет алюминат натрия с образованием гидроокиси алюминия и соды:



Гидроокись алюминия отделяют фильтрованием, затем высушивают, силикат натрия остается в растворе, затем его удаляют. В конечном счете гидроокись алюминия обжигают при температуре  $1000^\circ$  или выше. При этом конституционная вода удаляется и получается глинозем:



Обжиг желательнее проводить так, чтобы кристаллизовался  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а не  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Поскольку бокситовые руды встречаются сравнительно редко, в настоящее время разрабатываются методы по извлечению глинозема из глин. В высокосортном техническом глиноземе все-таки есть примеси (вес.%):  $\text{Na}_2\text{O}$  — от 0,1 до 0,2;  $\text{CaO}$  — 0,1;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  следы.

### ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Природный корунд, или  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , представляет собой водянисто-белое, очень твердое кристаллическое вещество. Корунд со следами других окислов изредка кристаллизуется в виде прозрачных кристаллов драгоценных камней — сапфира и рубина. Технический глинозем — это белый порошок с удельным весом около 3,9, который при достаточном обжиге состоит из мельчайших кристаллов  $\alpha = \text{Al}_2\text{O}_3$ . Изделия из него получают прессованием, шликерным литьем или посредством электролитического отложения. После обжига при температуре  $1700 - 1800^\circ$  изделия приобретают большую прочность, хотя при этом еще далеко не достигается теоретическая точка плавления глинозема ( $2050^\circ$ ). Этот процесс, названный *спеканием*, широко применяется в производстве различных керамических материалов из чистых окислов. Изделия из спекшегося глинозема отличаются высокой твердостью, они слабо подвержены воздействию кислот и щелочей при высоких температурах и способны выдерживать значительные перепады температур не растрескиваясь. В связи с этим спекшийся глинозем пригоден для изготовления тиглей, оболочек термопар, запальных свечей. Высокие диэлектрические свойства позволяют использовать его в электроизоляции. Глинозем в виде сырого боксита иногда добавляют в огнеупорные глины для увеличения их огнеупорности.

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

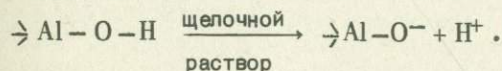
Как уже отмечалось,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  — очень инертное вещество, устойчивое по отношению почти ко всем водным растворам кислот и щелочей. Расплавленные щелочи медленно воздействуют на глинозем с

образованием алюминатов, но для химического анализа глинозем необходимо сплавлять с бурой или перекисью натрия, и лишь в таком состоянии удастся обеспечить достаточно быстрое и полное его разложение.

По сравнению с  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  модификация  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  более реактивна, она может растворяться в горячих концентрированных кислотах. Изделия из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  часто получают шликерным литьем с использованием диспергированных водных суспензий. Знак электрического заряда на поверхности частиц  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  определяют способом ионизации поверхностных групп этого амфотерного вещества. В водных суспензиях поверхностные группы  $\rightarrow \text{Al}-\text{O}-$  гидратируются до групп  $-\text{Al}-\text{O}-\text{H}-$ , которые в кислых растворах высвобождают ионы  $\text{OH}^-$ , способные замещаться  $\text{Cl}^-$  или другими анионами:



В этом случае на поверхности частиц  $\alpha$ -глинозема возникает положительный заряд. Однако в щелочном растворе высвобождаются ионы  $\text{H}^+$ , способные замещаться другими катионами. При этом на поверхности частиц глинозема возникает отрицательный заряд:



В соответствии с изложенным суспензию глинозема можно диспергировать  $\text{HCl}$  примерно при  $\text{pH } 4,0$  с замещением ионов  $\text{OH}^-$  хлором в качестве контрионов или можно диспергировать  $\text{NaOH}$  и другими основаниями с замещением  $\text{H}^+$  соответствующими катионами. Большая часть других окислов, будучи более основной, чем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ионизируется в воде с образованием положительно заряженных частиц и, следовательно, обычно диспергируются  $\text{HCl}$  с использованием жирных кислот в качестве диспергаторов.

При другом формовочном процессе (электролитическом отложении) используют электрохимические свойства глинозема. Этот процесс основан на электрофоретическом перемещении заряженных частиц глинозема к заряженному электроду.

## ОГНЕУПОРНЫЕ СИЛИКАТЫ

Помимо огнеупорных глин, обладающих умеренной огнеупорностью, используют также некоторые природные силикаты алюминия с более высокой огнеупорностью.

### СИЛЛИМАНИТ, КИАНИТ И АНДАЛУЗИТ

Все эти три минерала имеют эмпирическую формулу  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (или  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ); они содержат около 63%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Силлиманит добы-

вают главным образом в Южной Африке и Индии, кианит — в США и Индии, андалузит — в Южной Африке и США.

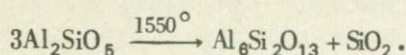
### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Структура всех трех минералов образована параллельными цепочками групп  $Al-O$ , связанными в боковом направлении попеременно ионами кремния и алюминия. Все три структуры очень сходны друг с другом и различаются лишь деталями, преимущественно особенностями координации ионов алюминия.

### ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Силлиманит, кианит и андалузит — непластичные вещества, так что огнеупорные изделия из них готовят путем тонкого помола и последующего смешивания с небольшим количеством воды и связующего вещества. Формование обычно производят прессованием. Затем изделия обжигают при высокой температуре.

При нагревании примерно до  $1550^\circ$  все три минерала разлагаются с образованием муллита (единственного устойчивого при высокой температуре соединения глинозема и кремнезема) и кристобалита:



Так как во всех случаях эта реакция одна и та же, конечный продукт при обжиге любого из трех минералов также одинаковый. Минералы группы силлиманита обладают высокой огнеупорностью и очень устойчивы к воздействию щелочных шлаков.

### МУЛЛИТ

В природе муллит встречается крайне редко. Название свое он получил по названию острова Малл (западное побережье Шотландии), где известны немногие его проявления. Приближенная его формула —  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , или  $Al_6Si_2O_{13}$ , содержание глинозема — около 72%. Обычно используется синтетический муллит, получаемый при нагревании смеси чистого  $Al_2O_3$  или боксита с глиной или силлиманитом. Муллит — обычная составная часть обожженных глинистых керамических материалов. Под микроскопом он представлен удлиненными призматическими кристаллами с приблизительно квадратным поперечным сечением.

### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Данные рентгеновских исследований показали, что кристаллическая структура муллита очень похожа на силлиманитовую. Это, одна-

ко, трудно согласовать с эмпирической формулой, даже если допустить, как предполагают некоторые исследователи, что часть алюминия замещает кремний в тетраэдрических позициях структуры силлиманита. Кроме того, описаны "псевдомуллиты" с такой же формулой, как у силлиманита, и "муллиты", у которых отношение  $Al_2O_3 : SiO_2$  составляет 2:1. Таким образом, не исключено, как утверждают некоторые авторы, что доля глинозема в таких обогащенных им "муллитах" определяется не четкими позициями в кристаллической структуре, а соотношениями типа твердого раствора.

### *ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА*

Муллит очень огнеупорен и устойчив к щелочным шлакам. При температуре  $1810^\circ$  он инконгруэнтно плавится с образованием корунда и кремнеземистой жидкости.

### *СТЕАТИТ*

Под названием "стеатит" обычно понимают массивную тонкозернистую разновидность минерала талька. Еще одна его разновидность известна как французский мел.

Тальк образуется в результате гидратации магнийсодержащих пород в условиях повышенных давлений. Он образуется как за счет ультраосновных магматических пород, так и за счет доломитов и магнезитов. Месторождения талька известны во многих районах США, в ФРГ, во Франции, Марокко и Индокитае.

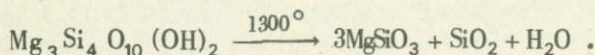
### *КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА*

В природном тальке присутствуют примеси алюминия, железа и кальция. Как уже отмечалось (см. выше о монтмориллонитах), тальк представляет собой водный силикат магния с идеальной формулой  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ . В структурном отношении он сложен слоем брусита, который находится между двумя кремнеземистыми слоями.

### *ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА*

Несмотря на структурное сходство с монтмориллонитами, тальк не имеет каких-либо характерных свойств глин. Он практически непластичен и лишен способности к катионному обмену, хотя у него настолько совершенная спайность в одной плоскости, что это обуславливает относительную "мягкость" и характерную "мылкость". Блоки массивного талька легко обрабатываются механически, и, таким образом, ему можно придать нужную форму, и после обжига изделие приобретает большую прочность. При получении керамических масс из порошкового талька иногда в качестве связки добавляют глину.

При нагревании примерно до  $900^{\circ}$  тальк разлагается и теряет связанную воду. При еще более высокой температуре, порядка  $1300^{\circ}$ , в продукте обжига происходит перегруппировка компонентов, кристаллизуется клиноэнстатит с выделением кремнезема:



### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТЕАТИТА

Стеатит, или тальк, соединенный с небольшими количествами глины и флюса, используют для получения стеатитовых керамических масс для электроизоляционных материалов с низкими диэлектрическими потерями. С введением в тальк глины до 50%, а также некоторых предварительно обожженных материалов из него производят кордиеритовые керамические массы, которые в основном состоят после обжига из кордиерита, силиката магния и алюминия с формулой  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ . Кордиерит обладает хорошими электроизоляционными свойствами при высоких температурах, очень низким коэффициентом термического расширения и высокой устойчивостью к термоударам. В результате замены в обычных гончарных массах полевого шпата тальком получены керамические массы с низкой влажностью, пригодные для производства облицовочной плитки. Для всех этих целей тальк должен содержать очень немного окиси железа и щелочей.

### МАГНЕЗИТ

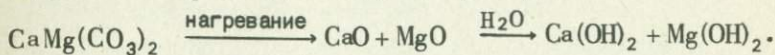
Магнезит — один из основных огнеупорных материалов, который был внедрен в производство в 1880-х годах при решении проблем сталелитейного дела. Строго говоря, под термином "магнезит" следует понимать минерал  $\text{MgCO}_3$ , распространенный в осадочных породах. Скопления магнезита, часто ассоциирующиеся с доломитами, известны в Австралии, Чехословакии, Греции, СССР, Канаде, США, Бразилии, КНР. В Великобритании имеется лишь несколько очень мелких проявлений магнезита, однако в английской керамической промышленности природный магнезит в большой мере заменяется магнезиальными продуктами, получаемыми из морской воды (см. ниже).

Природный магнезит перед использованием в качестве огнеупора всегда предварительно обжигают. При этом он разлагается с удалением двуокси углерода:  $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$ . Этот продукт обжига, окись магния, в промышленности принято называть "магнезитом", хотя он уже вовсе не относится к карбонатам. Подобно тому как известь легко гасится, т.е. соединяется с водой с образованием гидроксиды, так и окись магния в присутствии атмосферной влаги вступает в реакцию с водой с образованием  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Гидратация

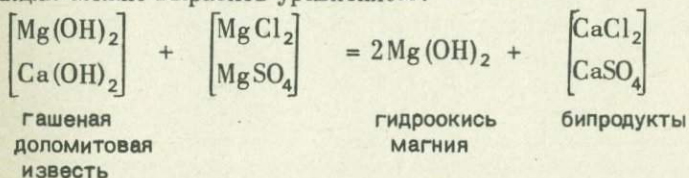
магнезиальных огнеупоров вызывает заметное их расширение и последующее разрушение. Однако эта способность к гидратации заметно уменьшается, если обжиг производить при температуре 1500° и выше. Получающаяся при этом магнезия называется "намертво обожженной".

### МАГНЕЗИЯ ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ

Уникальность получения магнезии из морской воды заключается в том, что она образуется посредством химической реакции. В морской воде наряду с другими веществами присутствуют в растворенном состоянии сульфаты и хлориды натрия, калия, кальция и магния. При добавке к морской воде гидроокиси кальция магнезиальные соли вступают с ней в реакцию с образованием плохо растворимой гидроокиси магния, которая затем осаждается; главными побочными растворимыми соединениями при этом оказываются хлорид и сульфат кальция. Эти и другие растворенные вещества можно отфильтровывать с оставлением гидроокиси магния в качестве нерастворимого остатка. Гидроокись кальция, необходимую для этого процесса, получают при обжиге доломита. Последний в Великобритании добывают в карьерах Трислингтона близ Хартлпула. При обжиге доломита уходит двуокись углерода, а остаток состоит из смеси окисей кальция и магния. Этот остаток затем гасят водой, что дает образование соответствующих гидроокисей. Происходят следующие реакции:

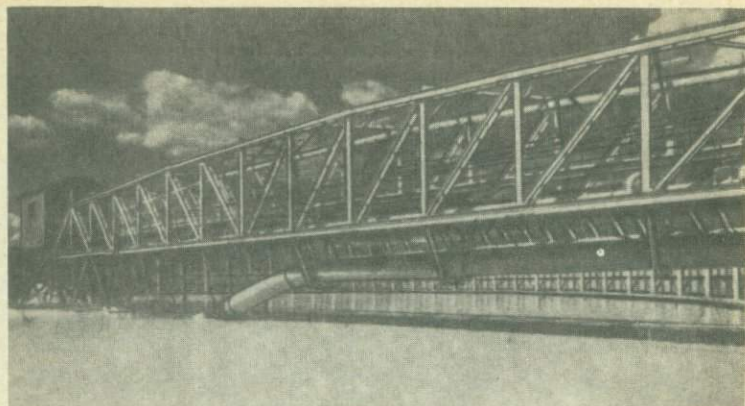


Морскую воду накачивают по трубопроводам протяженностью 600 м от берега в реакционную емкость, где она при перемешивании вступает в реакцию с предварительно обожженным доломитом. Эту реакцию можно выразить уравнением:



Осадок гидроокиси магния отстаивается в крупногабаритных отстойных баках, где осадок образует мощный слой шлама, который затем откачивают, промывают, сушат и обжигают при 1600°. Поскольку в морской воде присутствует некоторое количество бикарбоната кальция, который должен в реакционной емкости осадиться в виде нормального карбоната, вначале ее предварительно обрабатывают соответствующим количеством серной кислоты.

Действующий завод по производству магнезии из морской воды в Хартлпуле был сооружен еще в 1938 г. и в настоящее время его



Фиг. 64. Резервуар диаметром 100 м для осаждения магнeзии.

производительность исчисляется  $250\,000 \cdot 10^3$  кг магнeзии в год (фиг. 64). Необходимо подчеркнуть, что содержание магнeзии в морской воде составляет около 0,2%, и даже при участии в конечном продукте магнeзии доломита для получения 1 кг MgO все-таки необходимо около 300 кг воды. В табл. 31а и 31б даны средние составы магнeзии, полученной из морской воды, и магнeзита.

Таблица 31а

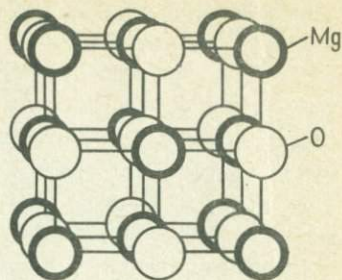
Химический состав магнeзии, получаемой из морской воды на заводе в Хартлпуле, вес.%

Компонент	Содержание
SiO <sub>2</sub>	0,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3
CaO	0,8
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15
MgO	96,4

Таблица 31б

Химический состав обожженного типичного природного магнeзита, вес.%

Компонент	Содержание
SiO <sub>2</sub>	1,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,54
CaO	2,90
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01
MgO	94,97



Фиг. 65. Кристаллическая структура окиси магния.

### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОКСИ МАГНИЯ

На фиг. 65 приведена схема кристаллической структуры окиси магния, или периклаза. Это одна из наиболее простых структур, очень похожая на структуру галита (поваренной соли),  $\text{NaCl}_2$ . Каждый атом магния окружен шестью атомами кислорода, а каждый атом кислорода в свою очередь окружен шестью атомами магния. Таким образом, возникает координация типа 6:6. В целом кристаллическая решетка может рассматриваться как состоящая из кубов с атомами кислорода и магния в перемежающихся узлах решетки. Структура периклаза — единственная известная кристаллическая форма окиси магния.

### ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Чистая окись магния представляет собой белый порошок с удельным весом в обожженном состоянии 3,65 и точкой плавления  $2800^\circ$ . Огнеупорность промышленных магнезитовых кирпичей значительно ниже по сравнению с чистым окислом, что объясняется присутствием в кирпичах второстепенных кристаллических продуктов, образующихся в процессе обжига. В большом количестве магнезитовые огнеупоры используются для набивки подов сталеплавильных печей.

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Главная ценность обожженного магнезита заключается в его устойчивости к воздействию основных шлаков, содержащих окиси железа и кальция. Но магнезия чувствительна к воздействию кислых окисей, например кремнезема; в комбинации с ними она дает низкоплавкие соединения. Окись магния разлагается под действием сильных кислот. Это свойство используется при анализе магнезита.

### ДОЛОМИТ

Минерал доломит — это двойной карбонат кальция и магния с формулой  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . В Великобритании крупные массы доломита приурочены к пермским магнезиальным известнякам и к карбонovým

известнякам (табл. 8). Пермские отложения развиты по восточным склонам Пеннинских гор от Ноттингема на юге до Кохо и Хартлпула на севере. Доломиты развиты также в Южном Уэльсе. Доломиты образуются в результате ряда сложных реакций, из которых отметим две: 1) воздействие магниезильных растворов на известняки; 2) осаждение карбонатов магния из перенасыщенных растворов. В доломитах Англии отношение  $\text{CaO} : \text{MgO}$  очень близко к идеальной формуле, но здесь присутствует примесь кремнезема, окиси железа и т.д.

В принципе, однако, в величине отношения  $\text{CaO} : \text{MgO}$  возможны колебания. Более  $10^9$  кг доломитового сырья перерабатывается и используется ежегодно при строительстве и в качестве футеровки сталеплавильных печей. Доломит находит все возрастающее применение в современных металлургических схемах. Переработка доломита перед его использованием в качестве огнеупора такая же, как переработка магнезита. Сырье обжигают, при этом образуется смесь оксидов кальция и магния с высвобождением двуокси углерода.

#### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Структура обожженного доломита, естественно, определяется слагающими его окислами, имеющими кристаллическую структуру типа галитовой или периклазовой, показанной на фиг. 65.

#### ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Товарный обожженный доломит представляет собой пористый зернистый белый порошок с объемным весом  $2,6 - 3,0 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$ . Главный недостаток обожженного доломита заключается в его гидратации, чем и объясняется разрушение сделанных из него кирпичей. Повышенная гидратация, связанная с присутствием большой доли извести, сохраняется даже после обжига при  $1600^\circ$ . Для предотвращения гидратации производят стабилизацию введением таких силикатов, как тальк, которые вступают в реакции со свободной известью, в результате чего образуются кальциевые силикаты. Другой способ заключается в том, что доломитовые кирпичи готовят на смоляной связке, предохраняющей их от атмосферной влаги и увеличивающей срок хранения на несколько месяцев. Доломит несколько более восприимчив к воздействию богатых железом шлаков, чем магнезит, но тем не менее он весьма эффективен в качестве футеровочного материала в новейших сталелитейных процессах, при которых используется кислород.

#### ХРОМИТ

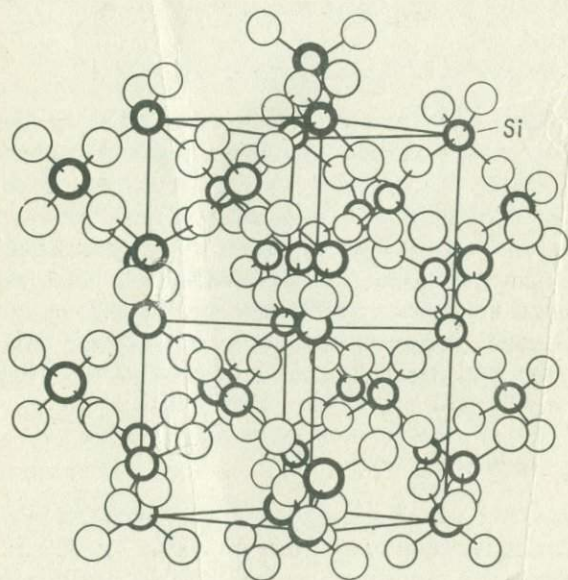
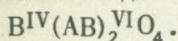
Хромшпинелид, главный минерал хромитовой руды, представляет собой сложное соединение хрома, железа, алюминия, магния и кислорода с кристаллической структурой шпинели. Кроме того, в каче-

стве загрязняющей примеси в хромитовых рудах часто присутствует серпентин  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ .

#### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Общая формула шпинелей —  $AB_2O_4$ , где А — двухвалентные катионы (например,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ), а В — трехвалентные катионы (например,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ). К группе шпинели относятся, в частности, хромит  $FeCr_2O_4$ , магнетит  $Fe^{2+}Fe^{3+}O_4$  и магнезиальная шпинель  $MgAl_2O_4$ . В решетке нормальной шпинели (фиг. 66) атомы упакованы так, что каждый атом группы А координируется четырьмя атомами кислорода, т.е. находится в тетраэдрической координации, тогда как каждый атом группы В координируется шестью атомами кислорода, т.е. находится в октаэдрической координации. С обозначением римскими цифрами координации катионов кислородом общая формула нормальных шпинелей приобретает вид  $A^{IV}B_2^{VI}O_4$ .

Однако существуют также обратные шпинели, у которых тетраэдрические позиции заняты атомами группы В, а атомы группы А и оставшиеся атомы группы В неупорядоченно распределены по октаэдрическим позициям. Следовательно, формулу такой шпинели можно записать в виде



Фиг. 66. Кристаллическая структура обычной шпинели.

Таблица 32  
Химический состав  
типичного хромитового огнеупора, вес. %

Компонент	Содержание
SiO <sub>2</sub>	4,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,3
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,0
CaO	0,3
MgO	17,5

К нормальным шпинелям относится, например, железистый хромит  $Fe^{IV}Cr_2^{VI}O_4$ , тогда как магнетит  $Fe^{IV}Fe_2^{VI}O_4$  — это обратная шпинель. У магнетита октаэдрические атомы железа двухвалентные, а остальные — трехвалентные. В хромовых рудах главный минерал — смешанная шпинель, у которой позиции А заняты  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , а позиции В заполнены  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ .

В отличие от магнезита у хромитов при нагревании сохраняется исходная структура шпинели, хотя закисное железо частично окисляется. Вместе с тем кремнеземистые примеси разлагаются и затем перекристаллизуются в новообразованные продукты. В табл. 32 приведен типичный состав хромитовых огнеупоров.

#### РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХРОМИТОВ

Хромитовые месторождения известны в СССР, на Филиппинах, в Северной Америке, Родезии, Турции и Греции. Добываются хромиты обычно открытым способом. Впервые хромитовые огнеупоры были внедрены около 1880 г. для "нейтральной" зоны между кислым и основным горизонтальными рядами кладки сталеплавильных печей. В настоящее время хромиты обычно смешивают с намертво обожженным магнезитом и получают хромомagneзитовые огнеупоры, благодаря использованию которых возникла экономическая целесообразность сооружать мартеновские сталелитейные печи из одних лишь основных огнеупоров.

#### ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Хромиты — это красновато-бурые руды, удельный вес которых в зависимости от состава колеблется от 4,3 до 4,6. После перемешивания они плавятся в некотором температурном интервале, но в общем размягчаются при температуре выше примерно 1700°. Однако под нагрузкой, равной 0,34 MNm<sup>-2</sup> (3,4 кг/см<sup>2</sup>), и при температуре от 1370 до 1470° они полностью разрушаются.

Хромит — сравнительно инертное вещество. При высоких температурах он лишь слабо взаимодействует как с основными, так и кислотными окислами, в связи с чем его можно употреблять в нейтральной зоне печей, сложенных как кислотными, так и основными огнеупорами. Хромит растворяется в горячей концентрированной серной кислоте, и это его свойство используется при химическом анализе хромовых руд. Однако в других обычных кислотах он растворяется только частично, а к воздействию едких щелочей он устойчив.

Специфическая особенность хромитовых огнеупоров при контакте с окисно-железистыми шлаками — заметное их расширение, вызывающее разрушение. Детальное исследование этой реакции показало, что она связана с диффузией магния из таких шлаков в хромовую шпинель. Важно подчеркнуть, что такой же эффект наблюдается вообще при взаимодействии нормальной и обратной шпинелей с образованием твердого раствора этих двух компонентов. Суммарное расширение нельзя целиком связывать с этим химическим эффектом, здесь, вероятно, проявляются нарушения первичной плотной упаковки.

#### РУТИЛ

Рутил, разновидность двуокиси титана  $TiO_2$ , представляет собой минерал, обычно присутствующий в песках и песчаниках. Скопления рутила известны в Индии и Австралии. Он относительно инертен, нерастворим в воде и кислотах, за исключением серной, но растворяется в едких щелочах. Удельный вес рутила равен 4,2.

Главное полезное свойство рутила как керамического сырья заключается в его высокой диэлектрической проницаемости (около 110), что делает его ценным материалом для электрических конденсаторов. В комбинации с некоторыми другими окислами, например с  $CaO$  и  $BaO$ , из рутила получают титанаты с общей формулой  $MTiO_3$ , относительная диэлектрическая проницаемость которых достигает нескольких тысяч и более. Изменяя состав титанатов, можно получать диэлектрики с широким диапазоном свойств.

#### ОКИСЬ ЦИРКОНА И ЦИРКОН

В природе окись цирконов встречается в Бразилии и на Шри-Ланка в виде бадделита. Чистая окись циркона имеет удельный вес 6,3, нерастворима в воде, но в серной и соляной кислотах она растворяется. Точка плавления окиси циркона очень велика, около  $2700^\circ$ , в связи с чем ее можно было бы использовать в качестве огнеупорного материала, однако высокая стоимость препятствует широкому использованию окиси циркона в таких целях. Подобно кремнезему, окись

циркона претерпевает при  $1000^{\circ}$  инверсию, сопровождающуюся изменением объема, однако низкотемпературная модификация может быть стабилизирована путем введения 10 – 20% CaO.

Силикат циркония, или циркон,  $ZrSiO_4$  образует крупные скопления в Индии, на Мадагаскаре и в Австралии. Он может использоваться как огнеупорный материал, а также в производстве цирконового фарфора для электрических изоляторов.

### Список литературы

1. *Chesters J.H.*, Steelplant Refractories, United Steel Companies, 1973.
2. *Norton F.H.*, Refractories, McGraw-Hill, 1968.
3. *Singer F., Singer S.*, Industrial Ceramics, Chapman & Hall, 1963.

## Глава 11

# Вспомогательное сырье

### ФЛЮСЫ

Флюсом называется вещество, вводимое в различные композиции для облегчения их плавления. В керамическом производстве, и в частности в фаянсовом, флюсы вводятся с целью понижения температуры, при которой в процессе обжига появляется жидкая фаза. Эта жидкость при охлаждении превращается в стекло, которое связывает друг с другом зерна керамической массы. В результате добавки флюсов прочные изделия удается получить при обжиге в интервале температур  $1100 - 1200^\circ$ , т.е. при значительно меньшей температуре, чем без флюса. Дальнейшее понижение точки размягчения было бы нежелательным так как большее количество жидкости могло бы вызвать деформацию и потерю формы.

Для кремнеземистых материалов наиболее эффективны в качестве флюсов вещества, обогащенные щелочами:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  или  $\text{Li}_2\text{O}$ . Окислы кальция и магния также действуют как флюсы, но обычно в связанной форме. К числу важнейших факторов, влияющих на выбор того или иного материала, относятся стоимость и просто его товарная доступность. С этой точки зрения естественные минералы, содержащие щелочи, оказываются предпочтительнее чистых химикатов.

### НАТРОВЫЕ И КАЛИЕВЫЕ МИНЕРАЛЫ

С керамической точки зрения минералами этой группы, имеющими более важное значение, представляются соединения  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  с кремнеземом и глиноземом.

### ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ

Полевые шпаты — группа минералов с близкими химическими формулами. Для керамической промышленности наиболее ценны из них следующие: калиевый полевой шпат (ортоклаз)  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , натровый полевой шпат (альбит)  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , известковый полевой шпат (анортит)  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

Все эти минералы можно рассматривать как состоящие из четырех формульных единиц кремнезема, в которых один или два атома кремния замещены алюминием, а образовавшийся при этом дефицит зарядов компенсируется вхождением одного атома натрия, калия или кальция.

Однако взаимное расположение атомов в кристаллической структуре полевых шпатов не такое, как у минералов группы кремнезема. Атомы кремния и кислорода связаны в четырехчленные кольца, в каждое из которых во всех полевых шпатах входит по четыре атома кислорода, тогда как катионы у разных минеральных видов различны. У ортоклаза и альбита в кольцах присутствует по три атома кремния и одному атому алюминия, а у анортита — по два атома кремния и два атома алюминия. Четырехчленные кольца связаны друг с другом с образованием цепочек, которые в свою очередь соединяются посредством групп Si—O—Si, образуя в целом трехмерный каркас. На фиг. 22 показан фрагмент структуры полевошпатовой цепочки, более крупными кружками там изображены атомы кислорода, а мелкими черными — атомы кремния. Атомы кремния и алюминия находятся в структуре полевых шпатов в нормальной для них четверной координации с атомами кислорода, более же крупные ионы натрия, калия и кальция — в восьмерной координации.

В табл. 33 приведен химический состав типичного природного щелочного полевого шпата, используемого в керамическом производстве. Малое содержание окиси железа свидетельствует о том, что этот полевой шпат пригоден для использования в качестве флюса в беложгущихся керамических массах. Полевые шпаты в керамическом деле — наиболее важные флюсы, однако достойны упоминания в этом отношении еще три минерала.

Таблица 33  
Химический состав  
норвежского полевого шпата, вес. %

Компонент	Содержание
SiO <sub>2</sub>	64,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,18
TiO <sub>2</sub>	0,1
CaO	1,5
MgO	0,1
Na <sub>2</sub> O	4,9
K <sub>2</sub> O	8,4
Li <sub>2</sub> O	0,1
П.п.п.	0,5

## НЕФЕЛИН

Нефелин  $\text{Na}(\text{AlSi})\text{C}_4$  по кристаллической структуре очень близок к тридимиту. В решетках обоих этих минералов позиции атомов кремния и кислорода подобны. Состав нефелина можно рассматривать как удвоенную формульную единицу тридимита  $\text{Si}_2\text{O}_4$ , в которой один атом кремния замещен алюминием. Дефицит зарядов, образовавшийся в результате вхождения алюминия в решетку, компенсируется вхождением ионов натрия, которые по своим размерам входят в крупные пустоты в каркасе тридимитового типа. Подобно тридимиту, нефелин превращается при высокой температуре в модификацию со структурой кристобалитового типа.

## ЛЕПИДОЛИТ

Лепидолит — литийсодержащий минерал с идеальной формулой  $\text{K}(\text{AlLi}_2)\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . Это слюда, в которой валентность, освободившаяся при замещении алюминия в октаэдрическом слое двумя атомами лития, компенсируется вхождением в решетку калия. В качестве флюсов используются также литийсодержащие минералы — петалит  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$  и сподумен  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ .

## ВОЛЛАСТОНИТ

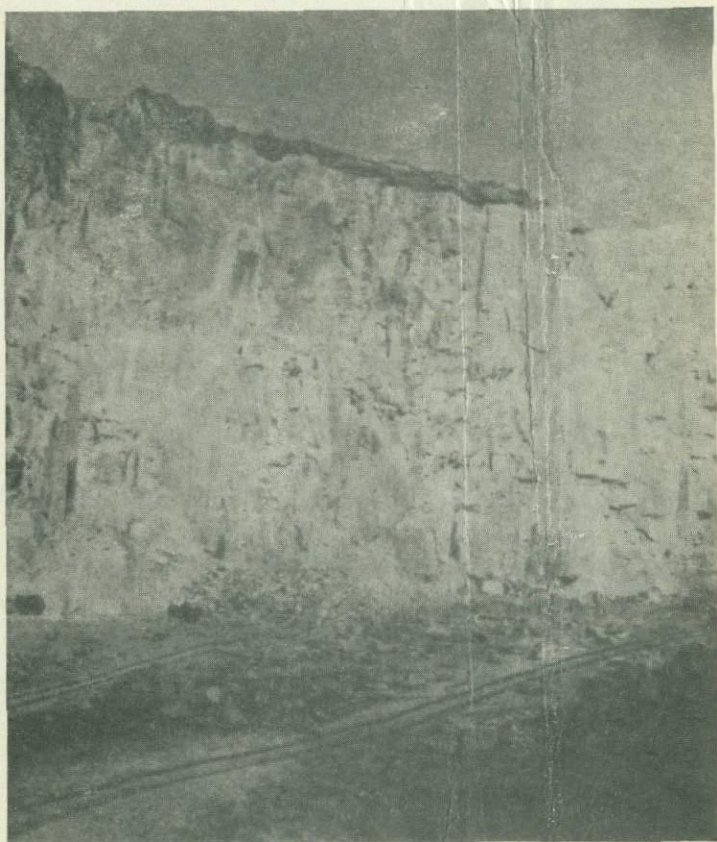
В качестве флюса и для обеспечения малой влагоемкости в керамические массы добавляют также волластонит  $\text{CaSiO}_3$ . Этот минерал имеет кольцевую кристаллическую структуру.

## РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ МИНЕРАЛОВ

Месторождения относительно чистых полевых шпатов довольно редки. Они известны главным образом в Норвегии, Швеции, СССР и США. Гораздо шире распространены горные породы, в состав которых входят полевые шпаты и другие щелочные минералы. Прежде всего в этом смысле следует помнить о гранитах и пегматитах, в которых тесно ассоциируются полевой шпат, слюда и кварц. Пегматиты иногда используют в качестве флюса, но граниты обычно слишком загрязнены вредными примесями и часто плохо поддаются обогащению. В юго-западной и северо-западной частях Англии и в Шотландии развиты значительные массы гранитов, потенциально пригодные для использования в керамическом производстве, однако до сих пор в этих целях они не применялись.

В качестве флюса интенсивно использовались измененные граниты Сент-Остеллского массива в Корнуолле, известные под названиями китайского камня и корнуолского камня. Однако в последние годы

их в значительной мере начал вытеснять импортный полевой шпат. Китайский камень — промежуточный продукт изменения гранитов под воздействием горячих кислых газов, в результате чего образовался в конечном счете каолин. Главная ценность китайского камня в качестве флюса заключается в малом содержании железа. Однако в нем присутствуют и вредные примеси фторсодержащих минералов, особенно вреден флюорит  $\text{CaF}_2$ . От примеси флюорита освобождались путем флотации. Помимо полевого шпата в китайском камне присутствуют кварц и слюда, которые, однако, не влияют вредно при использовании этого материала в качестве флюса. Корнуольский камень добывают в карьерах с применением взрывных работ (фиг. 67).



Фиг. 67. Карьер по добыче корнуольского камня близ Сент-Остелла.

## НЕФЕЛИНОВЫЕ СИЕНИТЫ

Нефелиновые сиениты — горная порода, в составе которой помимо натрового или калиевого полевого шпата и акцессорных минералов доминирует нефелин  $\text{Na}(\text{AlSi})\text{O}_4$ , минерал, о кристаллической структуре которого говорилось выше. Эта порода, распространенная преимущественно в США и Скандинавии, несколько обогащается перед поступлением на рынок. В табл. 34 приведен химический состав типичного норвежского нефелинового сиенита. Необходимо отметить высокое содержание в нем щелочей ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) и малое количество окиси железа.

Таблица 34  
Химический состав  
некоторых норвежских нефелиновых сиенитов,  
вес. %

№ обр.	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	П.п.п.
1	6,87	7,07	1,20	52,3	—	2,60
2	7,36	8,80	2,10	53,01	—	1,60
3	7,42	8,20	2,32	53,6	—	1,02
4	7,90	9,08	2,25	52,7	—	1,87
5	8,14	8,75	2,13	52,6	—	1,79
6	7,36	8,80	1,68	53,0	—	1,21

## ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Граниты и пегматиты — очень твердые зернистые породы, которые с трудом поддаются дроблению и помолу. Обычно они светлые, с оттенками, зависящими от химического состава. Например, обогащенные железом граниты бывают красновато-бурыми или розовыми.

Корнуолский камень значительно мягче гранита. Твердость его меняется в зависимости от степени изменения исходных гранитов. Железа в нем очень мало, чем и объясняется его чисто белая окраска. В некоторых разновидностях под микроскопом можно видеть фиолетовые включения флюорита. По степени изменения различают четыре главных типа корнуолского камня: а) твердый фиолетовый; б) мягкий фиолетовый; в) твердый белый; г) мягкий белый. Фиолетовые разновидности богаче щелочами, следовательно, как флюс они представляют большую ценность. Содержания флюорита уменьшаются в приведенном выше порядке. С целью получения керамической массы с допустимыми пределами спекания приходится нередко смешивать несколько разновидностей. В табл. 35 приведен химический состав нескольких избранных образцов корнуолского камня.

Таблица 35

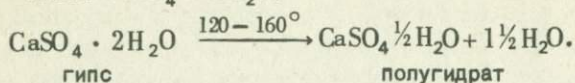
Химический состав разновидностей корнуолского камня, вес. %

Разновидность	№ обр.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	П.п.п.	F
Твердый фиолетовый	1	71,9	15,4	0,2	Сл.	1,8	0,4	4,1	4,2	Сл.	1,4	1,0
	2	71,8	15,0	0,2	0,2	1,9	0,2	3,3	4,6		1,6	1,0
	3	71,6	15,8	0,1	0,2	2,4	0,1	3,6	3,7		1,7	1,2
	4	71,6	15,8	0,2	0,2	2,1	0,1	3,2	4,3		1,9	1,3
Мягкий фиолетовый	1	72,3	15,4	0,3	0,2	1,7	0,2	3,4	4,1		1,5	0,9
	2	72,9	15,5	0,4	0,1	0,8	Сл.	0,9	6,9		1,7	0,3
	3	72,3	16,1	0,1	0,1	1,8	0,1	5,2	2,1		1,8	0,8
	4	71,9	16,0	0,2	0,1	2,1	0,2	3,1	4,1		1,8	1,5
	5	72,3	15,4	0,2	0,2	2,1	0,2	2,9	3,9		2,1	1,1
Твердый белый	1	73,1	16,8	0,2	0,2	0,9		1,2	4,7		2,5	0,3
Мягкий белый		72,8	17,0	0,2	0,2	0,9		2,7	3,8		2,3	0,7



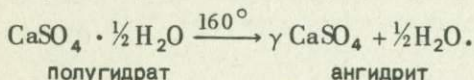
## ГИПС

Полугидрат  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  получают путем нагревания до  $120 - 160^\circ$  гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :



Гипс — широко распространенный минерал, образующийся в природе при выпаривании морской воды. В Великобритании гипс развит в юрских, триасовых и пермских отложениях. Он встречается в виде тонкозернистой разновидности — алебастра или в прозрачных крупных волокнистых кристаллах, называемых селенитом.

На первой стадии нагревания гипса температуру поднимают за возможно короткий срок примерно до  $128^\circ$ , и смесь вскипает вследствие быстрого выделения воды. При этой температуре смесь выдерживают до окончания первой, быстро протекающей реакции, получившей название "первого осаждения". Дальнейшее нагревание сопровождается вторым, более коротким периодом "кипения", сменяющимся вторым спокойным периодом, называемым "вторым осаждением". На этой стадии содержание связанной воды, наверное, становится ниже  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  и, кроме того, здесь присутствует некоторое количество  $\gamma$ -ангидрита, образующегося в результате полной дегидратации:



Нагреванием выше  $163^\circ$ , а затем до  $800^\circ$   $\gamma$ -ангидрит превращают в  $\beta$ -ангидрит, или намертво обожженный гипс. Этим промышленным процессом получают так называемый  $\beta$ -гипс. Под воздействием пара в автоклаве и при температуре  $120 - 130^\circ$  или кипячением в 30%-ном водном растворе хлорида кальция получают  $\alpha$ -гипс — трудностабилизирующийся тонкозернистый продукт.

## СХВАТЫВАНИЕ ГИПСА

В присутствии воды как полугидрат, так и  $\gamma$ -ангидрит можно регидратировать, превратив их в гипс. В результате этого процесса тонкоизмельченные маловодные формы в смеси с избытком воды в виде гомогенной пасты схватываются с образованием твердой массы высокой прочности. Первичный механизм схватывания связан с регидратацией обожженного гипса, однако повышенная прочность после схватывания обусловлена главным образом спутанной структурой агрегата игольчатых кристаллов гипса. Для получения форм типичные смеси обожженного гипса с водой должны состоять из 78 — 90 частей воды на 100 частей обожженного гипса. Схватывание обожженного гипса — экзотермическая реакция. На последних стадиях схва-

тывания происходит небольшое увеличение объема, порядка 0,2 – 0,3 линейного процента. Это нельзя объяснить химической реакцией, так как плотность образующегося при схватывании гипса несколько больше, чем плотность полугидрата. Очевидно, увеличение объема обусловлено некоторым отталкиванием граней кристаллов друг от друга при схватывании. Как и все массы, образующиеся в результате уплотнения порошка, схватившийся гипс имеет высокую пористость. Эти поры заполняются воздухом по мере того, как испаряется вода на последней стадии схватывания. Именно эта пористость и сообщает гипсу возможность использования его в качестве формовочного материала. Мелкие каналы пористости захватывают воду из формируемой массы в результате проявления капиллярных сил.

В отличие от других форм  $\beta$ -ангидрит регидратируется очень медленно и не способен схватываться.

### КОНТРОЛЬ СВОЙСТВ

Скорость схватывания обожженного гипса зависит от количественных соотношений полугидрата,  $\beta$ - и  $\alpha$ -ангидрита, естественных загрязняющих примесей и размера частиц. Эти факторы плохо контролируются, в связи с чем последовательные замесы обожженного гипса сильно отличаются друг от друга по времени схватывания, расширению и прочности схватившегося гипса. Однако как время схватывания, так и степень расширения в значительной мере можно изменять введением соответствующего электролита. К числу ускорителей схватывания относятся сульфат калия и сегнетова соль, а также почти все другие сульфаты и хлориды щелочных металлов. Замедлители схватывания представлены бурой, различными солями уксусной и лимонной кислот, желатином и другими органическими коллоидами. Установлено, что как ускорители, так и замедлители весьма заметно уменьшают величину расширения гипса при схватывании. Это свойство благоприятно в тех случаях, когда гипсовые формы должны быть строго определенного размера. Имея целью уменьшение расширения, можно комбинировать действие ускорителей и замедлителей. В табл. 36 приведены некоторые результаты, полученные после введения в различном количестве сульфата калия и буры в обожженный гипс. Вместо чистой воды здесь использованы растворы электролитов, содержания которых выражены в процентном отношении веса к объему. Прочерки в последней колонке означают, что расширение было столь незначительным, что оно не поддавалось измерению. В результате добавки сульфата калия, буры или обоих этих реагентов можно в широких пределах изменять время схватывания и величину расширения. При этом эффект обоих реагентов в смеси остается грубо аддитивным.

Таблица 36

Введение электролитов в смесь обожженного гипса  
с водой (100 : 60)

Бура, %	K <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , %	Время схватывания, мин	Линейное расширение, %
0,0	0,0	10,0	0,29
0,0	1,0	3,5	0,15
0,0	4,0	1,0	0,05
0,4	0,0	13,0	—
1,0	0,0	37,0	—
0,4	1,0	5,0	0,05
0,4	4,0	3,0	0,05
1,0	1,0	19,0	—
1,0	4,0	9,0	—

Таблица 37

Влияние отношения гипс/вода  
на время схватывания и прочность  
на сжатие формовочного гипса

Отношение гипс/вода	Время схватывания, мин	Прочность на сжатие, MN·m <sup>-2</sup>	
		2 ч	48 ч
100 : 80	10,5	4,63	8,50
100 : 60	7,25	7,73	13,13
100 : 45	3,25	10,82	26,26

В течение каждого измерения необходимо поддерживать постоянное соотношение обожженный гипс/вода, так как последняя оказывает заметное влияние на время схватывания, расширение, прочность и пористость. В табл. 37 показано влияние отношения гипс/вода на время схватывания. Это отношение особенно сильно влияет на пористость схватившегося гипса: чем оно выше, тем меньше конечная пористость. Таким образом, контроль отношения гипс/вода имеет важное значение при изготовлении форм для керамического производства.

В связи с легкостью дегидратации гипса следует соблюдать осторожность при сушке форм, предназначенных для шликерного литья. Рекомендуется производить их сушку при температуре не выше 40°. Гипсовые формы могут также подвергаться воздействию диспергаторов, используемых в шликерном литье. Поскольку эти формы используются многократно, эффект всех этих факторов имеет кумулятивный характер и необходима тщательная очистка форм.

## ПОВЕДЕНИЕ ГИПСА ПРИ НАГРЕВАНИИ

Холдриджу принадлежат детальные термические исследования гипса и различных промышленных продуктов его обжига. Для гипса характерен двойной эндотермический эффект при температуре между  $130$  и  $160^\circ$  и  $\sim 203^\circ$ . На термограмме же обожженного гипса имеется лишь один эндотермический пик с перегибом у  $203^\circ$ , соответствующий превращению полугидрата в  $\gamma\text{-CaSO}_4$ . Это свидетельствует о том, что первый пик должен быть связан с первичной дегидратацией гипса до полугидрата. Вслед за эндотермическим эффектом как в сыром, так и в обожженном гипсе при  $220 - 360^\circ$  проявляется экзотермический эффект, обусловленный превращением  $\gamma$ -ангидрита в  $\beta$ -ангидрит. Интересная особенность этого пика состоит в том, что у  $\beta$ -формы он проявляется при  $360^\circ$  и четко отделен от предшествующего эндотермического эффекта, тогда как у  $\alpha$ -формы экзотермический эффект очень резок и начинается при  $220^\circ$ , непосредственно сменяя второй эндотермический пик. Эти различия, связанные с большей неупорядоченностью структуры  $\alpha$ -формы, помогают определению двух разновидностей ангидрита. Следует, однако, помнить, что часто обе разновидности встречаются совместно, например при обжиге в открытых печах.

## ДОБЫЧА ГИПСА

Гипс в значительном количестве добывается в Великобритании. Залежи его разрабатываются близ Пенрита, Кембрия, в ряде мест Уэстморленда и Йоркшира, между Уттоксетером и Ньюарком в Мидленде, а также у Робертсбриджа в Сассексе. Некоторые месторождения разрабатываются открытым способом, но чаще подземным.

## Список литературы

1. *Jackson G.*, Introduction to Whitewares, Applied Science Publishers, 1969.
2. *Rado P.*, An Introduction to the Technology of Pottery, Pergamon Press, 1969.
3. *Singer F., Singer S.*, Industrial Ceramics, Chapman & Hall, 1963.
4. *Waye B.E.*, Introduction to Technical Ceramics, Applied Science Publishers, 1967.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

**Абсорбция** 182, 183

— атомная 183

**Адсорбции необратимой мера предела** 123

— эффект 122

**Адсорбция** 122

— глинами газов 126—128

— — жидкостей 126—128

— — физическая 122—126

— из неводных растворителей 145—126

— изотермическая концепция Фрейндлиха 111

— кислых красителей 124—125

— монтмориллонита 147

— ориентировка молекул нормальная 126

— — — обращенная 126

— физическая 122, 125

**Алифатический одноатомный радикал (алкил)** 116

**Альбит** 51

**Амфиболовая цепочка** 36

**Амфиболы** 35, 36

**Анатаз** 179

**Андалузита физические свойства** 206

**Аноксит** 41—42

**Анортит** 51

**Антигорита группа** 38

**Антрациты** 58

**Апертурное число** 199

**Аргиллиты** 78

**Ариловая группа (арил)** 116

**Аспидные сланцы** 58

**Атомы промежуточной электроотрицательности** 16

— электроотрицательные 15

— электроположительные 15

**Аттапульгит** 50

**Бадделлит** 215

**Базальное межплоскостное расстояние** 191, 192

**Базальный рефлекс** 192, 193

**Базальты** 56

**Базовая (нулевая) линия** 193

**Бейделлит** 44

**Бентонит** 65, 95, 96

— неразбухающий 95

**Берилл** 35

**Бериллия окись** 10

**Бемит** 203

**Бингемовские константы** 147

**Биотит** 47, 49, 50, 180, 193

**Боклеи** 67

**Бокситы** 203

**Броуновское движение** 100, 102, 140

**Брусит** 37

**Бруситовые слои** 37, 42, 49, 50

**Буровые растворы** 169

**Буровых растворов реологические свойства** 169

**Вандерваальсовы силы** 19, 42, 52, 122, 163, 176

**Вермикулиты** 50—51, 52

**Вискозиметр конусно-пластинчатый** 136, 141, 152

— рационный 136, 141

— торсионный 136

**Водородной связи резонанс** 18

**Водородные связи** 18, 39, 129, 176

**Водосодержание естественное** 170

— критическое 173—175, 176

— — определяющие факторы 175—176

— начальное 176

**Волластонит** 219

**Волновое число** 197

- Вспучивание 51  
 Выделение глинистых минералов 184—185  
 — — метод осаждения 184  
 Вязкого течения градиент скорости 134  
 — — пластического механизм 139, 140  
 Вязкое течение 157  
 — — бингемовское 137  
 — — закон Ньютона 134, 135, 137  
 — — ламинарное 133, 134  
 — — не подчиняющееся закону Ньютона 137—151, 168  
 — — пластическое 137—138, 143, 157  
 — — предельное напряжение сдвига 138, 139, 141, 143—146, 151, 153, 156, 157, 159, 160, 163—166, 168  
 — — придонная кривизна 143, 144, 147, 152, 153, 164  
 — — точка разрушения 155  
 — — турбулентное 133  
 — — упругое 157  
 — — фактический предел напряжения сдвига 143  
 Вязкости измерения 134—136  
 — зависимость от концентрации твердого вещества 144—146  
 — закон Ньютона 109  
 — коэффициент 134  
 Вязкость абсолютная 138, 143, 144, 146  
 — влияние ионного обмена 146—149  
 — кажущаяся 138, 139, 144  
 — определение 132—134  
 — суспензии, влияние суспендированных частиц 144  
 — эффект электровязкости 144  
 Газы инертные 14  
 Галлуазит 37, 39, 40, 179, 192, 195, 200  
 Галлуазита пластичность 165  
 Галогены 15, 16  
 Ганистер 5  
 Гекторит 43, 44  
 Гели 10  
 Гиббсит 37, 203  
 Гиббситовый слой 37—39, 42, 45  
 Гидратация ионов 105, 106  
 Гидрослюды 19  
 Гидросфера 104  
 Гидрофобность 116, 121, 126  
 Гипогенные изменения осадков 56  
 Гипс 85, 179, 224—227  
 — добыча 227  
 — контрольные свойства 225—226  
 — при нагревании 227  
 — схватывание 224—225  
 $\alpha$ -гипс 224  
 $\beta$ -гипс 224  
 Гистерезиса эффект 141, 142  
 Глина огнеупорная, определение 75  
 — определение 9  
 Глинистая суспензия флокулированная 150  
 Глинисто-водные пасты 137, 138  
 — системы 97, 132, 138  
 — суспензии 138, 146  
 — — фильтрование под давлением 165—168  
 — — флокулированные 143  
 — — флюидность 148, 149  
 Глинистые минералы 37—51  
 — — почв 171—172  
 — — чистые 177—179  
 — породы Великобритании 54—55  
 — почвы 171  
 — суспензии 137—141, 146, 148—150, 152  
 Глинистых минералов пластичность 164, 165  
 — суспензий старение 149—151  
 Глинозем 10, 65, 76, 77, 79, 83, 93, 102, 139, 187  
 — свободный 203  
 — технический 203  
 $\alpha$ -глинозем 180  
 $\gamma$ -глинозем 180  
 Глинозема распространение 203  
 — структура 202—203  
 — физические свойства 204  
 — химические свойства 204—205  
 Глины аллювиальные 86, 87  
 — алюминиевые 130  
 — аминизированные 117  
 — Бартон 86  
 — бокситовые 203  
 — валунные 87, 92, 93  
 — в бумажной промышленности 170, 171  
 — вельдские 85  
 — в лакокрасочной промышленности 170  
 — водородные 82, 118, 119, 129—131  
 — вспучивание 84  
 — главные продукты обжига 179

- Глины главные продукты обжига, кварц 179
- — — кристобалит 179
- — — муллит 179
- — — стекло сложное 179
- голоценовые 86, 87
- грубокерамические 95
- изменение при нагревании 177—178
- иллит-каолиновые 7
- кальциевые 118, 161—164
- каолиновые 126, 129
- кирпичные 79, 85—94
- высокожелезистые 93
- гранулярный состав 88, 90
- диспергация 88, 89
- добыча 94
- известковистые 93
- маложелезистые 93
- месторождения 85—87
- Мидлендские 50
- огневая усадка 92
- рабочее водосодержание 89, 92
- рациональный анализ 87
- физические свойства 90, 91
- химический состав 87—89
- цвет черепка 92—94
- классификация 61—96
- комовые 52, 58, 60, 61, 65—75, 79, 85, 115, 120, 153
- — — главные минералы 186
- — — гранулярный состав 71—73
- — — диспергация 73, 74
- — — катионообменные свойства 74
- — — месторождения 68
- — — метод добычи 69
- — — пластичность 75
- — — прочность 73
- — — растворимые соли 74
- — — спекание 75
- — — удельная поверхность 73
- — — усушка (усадка) 73
- — — химический состав 69—71
- — — — типичный 186
- — — цвет черепка 74, 75
- Корнуолла 61, 62
- кремнеземистые 69
- Лондонские 86
- магниевые 161
- мера пластичности 158
- моноионные 112
- монтмориллонитовые 162, 169
- надугольные 77
- натровые 130, 163, 164
- неогнеупорные 85, 95
- неэнтонские 77
- огнеупорные 58, 61, 73, 75—85, 115, 153, 180, 186, 201
- — — гранулярный состав 79—82
- — — диспергация 82
- — — добыча 78
- — — критическое водосодержание 82
- — — месторождения 76—78
- — — пластичность 85
- — — прочность 82
- — — состав 79—81
- — — спекание 84
- — — степень флокуляции 82
- огнеупорность 83
- оксфордские 86
- олигоценые 86
- осадочные 61
- остаточные 61—67
- "память" 157
- плавкость 92
- пластичные 157, 159, 160, 163, 173
- плейстоценовые 86, 87
- плиоценовые 86
- подугольные 76, 85
- предельные частицы 73, 82
- примеси 58
- распространение 61—96
- сушка 173—181
- — — период падения скорости 174
- — — постоянной скорости 174
- трубочные 95
- усадка 83, 84
- химические анализы 182—190
- эоценовые 86
- Глиняных изделий прочность 176, 177
- Горизонт Миклем 76
- Гражданское строительство 169, 170
- Граниты 56, 219, 221
- Корнуолла 56
- Граница Штерна 105
- Грануметрический анализ 184, 185
- Грунтов показатель жидкостности 170
- Девитрификация 29
- Дегидратация монтмориллонитов 180
- слюд 180
- Дзета-потенциал 104—110, 118, 119, 146, 161, 163
- Диаспор 203
- Диккит 37, 39, 40, 179, 192, 195, 200
- пластичность 165

- Диполи 17, 19, 104
- Дипольный момент молекулы 17
- Диспергатор полиэлектролитный, диспекс 118
  - колгон 83, 89, 110, 118
- Диспергаторы 118, 148, 166, 171, 176, 177, 205, 226
  - влияние на тиксотропию 167
  - — — флюидность
- Диспергации метод 118
- Диспергация 127, 146, 147, 166, 184, 185
  - глины 118—122
- Диспергированные системы 175—177
  - суспензии 121, 146
- Дисперсная фаза 98
- Доломит 179
- Доломита физические свойства 212
- Железа окислы** 179
- Жидкостный предел Аттерберга 128
- Закон Бингема** 138, 143, 146, 152
  - Гука 155, 156
  - Стокса 184
- Зеркальная плоскость симметрии 12
- Измерение соотношений напряжение — деформация** 154—159
- Изумруд 35
- Иллит 49, 52, 75, 87, 115, 171, 180, 188, 196, 201
  - определение 47
- Иллита группа 47—49
- Иллитов состав 48, 49
  - структура 48, 49
- Индексы Миллера 14
- Инфракрасная спектроскопия 197—199
  - — монтмориллонитов 198
  - — слюды 198
  - — типа иллита 198
- Инфракрасный спектр каолинита, а-полоса 198
- Ионные радиусы 19, 20
- Ионный обмен 123, 169
- Каллоиды, непрерывная фаза** 98
- Кальцит 179, 184
- Каменная соль 85
- Каолин 56, 64, 65, 67, 74, 85, 141, 153, 170, 171, 220
  - Каолина диспергация 66
    - катионообменные свойства 66
    - мера пластичности 158
  - месторождения 62, 63, 67
  - необожженного прочность 66
  - огневая усадка 67
  - пластичность 65
  - размер частиц 65
  - состав 65
  - спекание 67
  - тип грубокерамический 66
  - — — костяной 66
  - — санитарная керамика 66
  - — фарфоровый 66
  - химический состав 62
  - цвет 66
- Каолины Корнуолла 62, 66
- Каолинит 9, 37, 39, 40, 48, 49, 58, 62, 65, 69, 111, 112, 114, 117, 124, 127—129, 140, 160, 165, 171, 179, 186—188, 192, 195, 200, 201, 223
  - Каолинита группа 37, 39, 40, 112, 114, 179
    - — параметры минералов 192
    - — — галлаузита 192
    - — — диккита 192
    - — — каолинита 192
    - — — накрита 192
  - дегидратация 177, 178
  - инфракрасная спектроскопия, показатель степени кристалличности 198
- Каолинит водородный 130, 131
  - неупорядоченный 40, 41, 74, 75, 79, 87, 113—116, 165, 178, 188, 190, 192, 195, 199, 200
  - чистый 177
- Каолиниты кальциевые 160, 161
  - натровые 160, 161
- Катионного обмена емкость 7, 113—116
  - — — определение 113, 114
- Катионный обмен глинистых минералов 171
- Катионообменные реакции 110—112
- Катионы обменные 122, 123, 127—129
- Кварц 23, 25, —27, 29, 30, 56, 64, 65, 69, 71, 75, 79, 82, 83, 87, 115, 139, 175, 179, 184—186, 219, 200
  - высокотемпературный 26
  - низкотемпературный 26
- Кварца температурные инверсии 27
  - термическое расширение 30, 31
- Кварциты 6, 33

- Керамическая масса спеченная 83  
 Кианита физические свойства 206  
 Китайский камень 56, 153, 219, 220  
 Китита плотность 31  
 Ковалентная связь 16, 17  
 Коллоидные растворы 97  
 Коллоидных суспензий стабильность 118  
 Коллоидов приготовление 99  
 — — методы диспергационные 99  
 — — — конденсационные 99  
 — общие свойства 99, 100  
 — стабильность 102—107  
 — электрокинетические свойства 100—102  
 Коллоиды 97—99  
 — лиофильные 99, 100  
 — лиофобные 99, 100  
 Контроны 101—103, 105, 107, 109, 110, 112, 116—118  
 Координационное число 19—21  
 — — алюминия 38  
 — — кремния 38  
 Коордерит 35, 208  
 Корнуольский камень 219, 220  
 Корнуольского камня главные типы 221  
 — — химический состав 222  
 Корунд 203, 204  
 Кости, как керамическое сырье 223  
 — — — — костяной пепел 223  
 Костяного сырья минеральный состав 223  
 Коусит 29, 31  
 Коусита плотность 31  
 Красители основные 124  
 Краситель диметиловый желтый 125  
 — метиленовый голубой 122—124  
 Кремь 32, 36, 97, 139  
 Кремнезем 9, 22, 23, 25, 26, 28—31, 34, 49, 65, 77—79, 187, 203  
 — кристаллический 31  
 — свежесажженный 31  
 Кремнезема главные кристаллические модификации 23—30  
 — линейное термическое расширение 30, 31  
 — модификации, китит 29  
 — — коусит 29  
 — — кремнезем W 29  
 — — стишовит 29  
 — распространение 32, 33  
 — — ганистер 32  
 — — кварциты 32, 33  
 — — — Финдлигс 33  
 — — кремь 32  
 — — песчаники Пенсильвании 33  
 — — силкрет 33  
 — обратимые превращения модификаций 26—28  
 — физические свойства 30, 31  
 — химические свойства 31  
 Кремнеземистого стекла термическое расширение 30, 31  
 Кремнекислородные слои 37, 38, 45, 114, 127, 207  
 — — монтмориллонита 124  
 Кремнекислородный тетраэдр 22, 23  
 Кристаллическая решетка 10—12, 19  
 — — простейшая 10  
 Кристаллические оси 11, 13, 14  
 Кристаллов симметрия 12, 13  
 — химические связи 14—21  
 Кристобалит 23, 29, 30, 31, 32, 178, 179  
 — высокотемпературный 26  
 — низкотемпературный 26  
 — D 27  
 — — высокотемпературный 27  
 — — низкотемпературный 27  
 — W 27  
 — — высокотемпературный 27  
 — — низкотемпературный 27  
 Кристобалита термическое расширение 30, 31  
 Крутящий момент 135, 154, 158  
 — — данные Уиттекера 156  
 Кулоновские силы 123, 128  
 Лепидолит 47, 219  
 Лигнин 59, 60, 71  
 Лигнит 58, 59, 68—71  
 Линия Бингема 143  
 Лиосфера 104  
 Лиотропный ряд 110  
 Леофильные группы молекул 126  
 Леофобные группы молекул 126  
 Магма 53  
 Магнезии химический состав 210  
 Магнезия морской воды 209, 210  
 Магнетита природного химический состав 210  
 Магния окиси физические свойства 211  
 — — химический состав 211

Маргарит 46, 47  
Мел 97  
Мергели кейперские 85  
Метакаолин 178, 179  
Метакаолинит 223  
Метаморфические породы 61  
Метод атомной абсорбции 182, 183  
— байеровский очистки бокситовых руд 203, 204  
— магнитной сепарации 185  
— Мура и Эстбери 159  
— определения удельной поверхности (В.Е.Т.) 128  
— пламенной фотометрии 182  
— рентгеновской флюоресценции 183  
— седиментации в водных суспензиях 71  
— спектрофотолометрии 183  
— флотации 185  
— электродиализа 129  
— электростатической сепарации 185  
— Эстбери 157, 158, 159  
Микроскопия оптическая 199  
— электронная 199—201  
Минеральный анализ количественный приближенный 185—188  
— — рациональный 185—188  
Модификации кремнезема 23—25  
— — высокотемпературные стекла 29  
— — кварц 23, 25  
— — кристобалит 23—25  
— — силикагель 28  
— — тридимит 23—25  
Модуль упругости 155  
— Юнга 155  
Монтмориллонит 9, 44, 48, 49, 52, 58, 65, 100, 111, 127, 129, 130, 140, 153, 160, 162, 164, 165, 171, 188, 194, 195, 199—201  
Монтмориллонита группа 42—45  
— мера пластичности 158  
— термическое разложение 180  
— — — глинозем 180  
— — — кордиерит 180  
— — — кремнезем 180  
— — — кристобалит 180  
— — — муллит 180  
— — — периклаз 180  
— — — шпинелевая фаза 180  
— химический состав 189  
Монтмориллонитов эмпирические формулы 44  
Монтмориллонитовые минералы 192

Монтмориллониты калиевые 114, 161  
— кальциевые 95, 96, 161  
— натровые 127, 161  
Муллит 178—180, 195  
Муллита химические свойства 207  
Мусковит 45—49, 62, 180, 188, 193, 196

## Наклеп 155, 157

Накрит 37, 39, 40, 179, 195, 200  
Накрита пластичность 165  
Напряжение сдвига 143  
Нефелин 219  
Нефелиновые сиениты 221  
Нефелиновых сиенитов норвежских химический состав 221  
Нонтронит 44  
Ньютоновская жидкость 134, 168

## Обезвоживание глин 165—168

Обмен анионами 117, 118—125  
— катионами 112, 113, 160  
— — равновесные реакции 112  
— — разорванные связи 112—114, 117  
— — роль зарядов на ребрах частиц 120  
— — ряд Хофмейстера 110  
— — слои Штерна 103—106, 116, 121  
— — у каолинита, соединения с дополнительными компонентами 128, 129  
Обменные реакции с органическими ионами 116, 117

## Оверсвинг 136

Огнеупорное сырье 205—216  
— — андалузит 205, 206  
— — доломит 211, 212  
— — кианит 205, 206  
— — магнезит 208—211  
— — муллит 206, 207  
— — окись циркона 215, 216  
— — рутил 215  
— — силлиманит 205, 206  
— — стеатит 207, 208  
— — хромит 212—215  
— — циркон

## Огнеупоры 9, 10

— глиноземистые 9  
— магнезитовые 9  
— хромитовые 9  
Оливин 56  
Оптический предел разрешения 199  
Ортоклаз 51

## Пальгорскита группа 50

Парагонит 46, 47, 62

- Пегматиты 219, 221  
 Пески 6, 69, 97  
 Петалит 219  
 Пирит 179, 184  
 Пироксеновая цепочка 36  
 Пироксены 35  
 Пирофиллит 42, 45, 46, 180  
 Пластификатор 162  
 Пластифицирующие добавки в каолин 65  
 Пластическое течение 152—154  
 — — кривые 137  
 — — предел жидкости 160, 161  
 Пластичности глин показатели 159  
 — определение 152  
 — показатели по Аттербергу 159—162, 165, 170  
 — — — Пфедфекорну 162  
 — предел 160—162, 170  
 — теория 162—165  
 Плотнейшая упаковка гексоганальная 25  
 Полевые шпаты 51, 64, 217, 218, 219  
 — — альбит 217, 218  
 — — анортит 217, 218, 223  
 — — ортоклаз 217, 218  
 — — норвежского химический состав 218  
 Полианионы 119  
 Полярные молекулы 17  
 Пород магматических состав 56—58  
 — осадочных состав 58—61  
 Породы магматические 53  
 — метаморфические 53  
 — осадочные 53—56  
 Потенциал Нернста 107  
 — Штерна 103, 105, 107, 110  
 Почва натрово-глинистая 172  
 Правило Брэгга 191  
 — Паулинга 19  
 — стационарной диффузии Фикка 98  
 Прессование керамических масс 168, 169  
 Пространственные группы 13  
 — решетки Бравэ 11  
 Псевдомуллит 179  
 Псевдопластичность 139  
**Р**ентгеновский анализ 190—193  
 — порядок отражений 191  
 Реологические свойства глин, прикладные аспекты 165—172  
 — — пластичных глин 154  
 — — почв 171  
 — — суспензии 171  
 Реологических исследований значение 132—134  
 — свойств пластичных глин коррективировка 149  
 Реология, определение 132  
 Реопексия 144  
 Роговые обманки 36, 49, 56  
 Рубин 204  
 Рутил 10  
**С**апонит 43, 44  
 Сапфир 204  
 Связь атомов, соотношения ионности и валентности 18  
 — в неорганических кристаллах 19  
 — полярности 17, 18  
 Связь алюминий — кислород 18  
 — барий — кислород 18  
 — кремний — кислород 18, 22, 25  
 — кремний — кислород — кремний 23, 25—27  
 — кремний — фтор 18  
 — кремний — хлор 18  
 — магний — кислород 18  
 — натрий — фтор 18  
 — электровалентная (ионная) 14, 15  
 Селенит 224  
 Селикагель 28, 29, 31  
 Сепиолит 50  
 Серпентина группа 38  
 Силлиманит 178  
 Силлиманита физические свойства 206  
 Симметрии определение 12  
 — центр 13  
 Симметрия внутренняя 13  
 — кристалла 12  
 Сингонии 13  
 Сингония гексагональная 13  
 — кубическая 13  
 — моноклиная 13  
 — ромбическая 13  
 — ромбоэдрическая 13  
 — тетрагональная 13  
 — триклинная 13  
 Система глина — раствор глюкозы 128  
 Системы расширяющиеся 138, 139  
 — — по Рейнольдсу 139  
 Скорость сдвига 134—144, 147  
 Слои Барклеземские 86  
 — Гастингсовы 86  
 — Риндинг 86

- Слой Хемпстед 86
- Хидон 86
- Слюда 65, 69, 79, 83, 84, 172 185—188
- 219, 220
- калиевая 187
- натровая 186, 187
- Слюд группа 45—47, 192, 193
- формулы химические 47
- Смектит 45
- Сольвенты 104, 110
- Спекание керамических масс 204
- Сподомен 219
- Стеатит 10
- Стеатита использование 208
- физические свойства 207, 208
- химические свойства 207, 208
- Стекла высококремнеземистые 29
- сложные 179
- Стекло 10, 29, 180
- кварцевое 30
- Стишовит 31
- Стишовита плотность 31
- Структура андалузита 206
- битуминозного каменного угля 60
- глинозема 202, 203
- доломита 212
- "карточный домик" 141, 160
- кварца 23
- кианита 206
- корунда 202
- костяного сырья 223
- кристобалита 23—25
- лигнина 59
- минералов группы серпентина 38
- монтмориллонита 43
- муллита 206, 207
- мусковита 46
- окиси магния 211
- палыгорскита 50
- периклаза 211
- силлиманита 206
- стеатита 207
- тридимита 23—25
- триоктаэдрическая 38
- хромита 213, 214
- целлюлозы 58
- шпинели 213
- электронная атома фтора 14, 15
- шрифотная 128, 141, 160
- Структур силикатов особенности 34—37
- Структуры групповые 34, 35
- диоктаэдрические 38
- каркасные 51, 52
- кольцевые 35
- листовые 36, 37
- островные 34
- смешанослойные 52
- тиксотропные 141—143, 146
- цепочечные 35, 36
- Суглинки 69
- Сушки скорость, определяющие факторы 175
- Тальк 10, 42, 46, 49, 180, 207, 208, 212
- Тальковый пакет 49
- слой 49
- Теория Бакингема и Рейнера 152
- Штерна 103, 107
- Термический анализ глин, влияние минералов-примесей 179
- дифференциальный анализ 193—197
- — — — — второстепенных минералов 196, 197
- — — — — водные окислы 197
- — — — — карбонаты 196
- — — — — кварц 196
- — — — — органическое вещество 197
- — — — — пирит 197
- — — — — галлаузита 195
- — — — — диккита 195
- — — — — каолинита 194, 195
- — — — — неупорядоченного 195
- — — — — монтмориллонитов 195
- — — — — накрита 195
- — — — — слюды 196
- — — — — хлорита 196
- Тетраэдрический слой 38
- Тиксотропии мера степени 142
- причины 140—142
- Тиксотропия 140—144, 148, 149, 151, 169
- красок 170
- суспензии 171
- "отрицательная" 151
- шликера 166, 167
- Тиксотропная система 143
- Тиксотропность 136
- суспензии 136, 140
- Титрования кривые pH 130
- Тория окись 10
- Точечные группы 13
- Тридимит 23—31, 219
- Тридимита термическое расширение 30, 31
- Тридимит M 27, 28

Тридимит S 27, 28  
Трубка Бертонa 108  
Турбостатический тип разупорядочения 44  
Турмалин 64

**У**гленосная толща 75, 77, 85, 93, 95  
Угли битуминозные 60  
Уголь бурый 58  
— каменный 58  
Ульмины 60  
Упругости предел 155  
Уравнение Бингема 143, 146, 147  
— Гапона 111  
— Гельмгольца — Смолуковского 109  
— Гиббса 125  
— Гудсона 168  
— Дженни 111  
— Ленгмура изотермическое 111  
— Муни 146  
— Мура и Дейвиса 141, 142  
— Нортонa 145  
— Пуазейля 135  
— Фрейндлиха 122, 125  
— Хермана и Катлера 167  
— Эйнштейна 144, 145  
Урана окись 10  
Усадки общей определяющие факторы 175, 176

**Ф**линтклен 78  
Флогопит 46, 47, 50, 180  
Флокулированные системы 103, 175—177  
Флокулирующие агенты 175  
Флокулянты органические 121  
Флокуляции причины 120, 121  
Флокуляция глин 118—122  
— "реброгранная" 119  
Флюидность, определение 132  
Флюорит 64, 220  
Флюсы 217—221  
Формация Гопт 86, 93, 94  
— Зеленых Песков 96  
— Милстоун-Грит 32, 75  
— Уайтмад 68, 78, 87  
— Этрурия 89  
Формула Броньяра 148  
— Мейси 156  
Формул ионных минералов расчет 188—190  
Французский мел 207  
Фуллеровы земли 96, 114

**Ж**емиадсорбция 122  
Хлорит 49, 52, 87, 192

Хлорита группа 49, 50, 192  
Хризотила группа 38  
Хромитов использование 214  
— распространение 214  
— физические свойства 214  
— химический состав 215  
Хромшпинелид 212

**Ц**еллюлоза 58, 59  
Цельзиан 51  
Циркона окись 10

**Ш**амот 83  
Шликера флюидность 166, 167  
Шликерное литье 148, 149, 166  
Шпинели группа 213  
— — магнезиальная шпинель 213  
— — магнетит 213, 214  
— — хромит 213  
Шпинель 180, 202, 203  
— кремнеалюминиевая 178, 179  
— обратная 213—215  
— хромовая 215

**Щ**елочных минералов распространение 219—222

**Э**лектрокинетический потенциал 104, 105

Электролиты 15  
Электронная структура атома фтора 14, 15

"Электронные облака" 19  
Электроотрицательность 15, 16  
Электростатические силы отталкивания 176  
Электрофорез 101  
Эпигенетические агенты 53  
Эффект Тиндала 100

**Я**чейка гексагональная 11

— кубическая 11, 12  
— моноклинная 11  
— ромбическая 11  
— тетрагональная 11  
— триклинная 11, 12  
— элементарная 11, 12, 40  
— — каолинитового типа 37—45  
Ячейки элементарной метаформы 40  
— элементарные трехмерной решетки 11  
Ячеек элементарных главные типы 11

## Оглавление

Предисловие редактора перевода . . . . .	5
Предисловие автора . . . . .	7
Глава 1. Основные сведения о кристаллической структуре . . . . .	9
Глава 2. Кремнезем . . . . .	22
Глава 3. Кристаллическая структура главных гли- нистых минералов . . . . .	34
Глава 4. Геология глин . . . . .	53
Глава 5. Свойства систем глина — вода . . . . .	97
Глава 6. Реология системы глина — вода . . . . .	132
Глава 7. Пластичность глин . . . . .	152
Глава 8. Свойства глин при нагревании . . . . .	173
Глава 9. Методы идентификации и типизации глин . . . . .	182
Глава 10. Огнеупорное сырье . . . . .	202
Глава 11. Вспомогательное сырье . . . . .	217
Предметный указатель . . . . .	228

Уважаемый читатель!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство "Мир".

У. Уоррен

**Глины и керамическое сырье**

Редактор *В. Знаменская*

Художник *А. Жданов*

Художественный редактор *В. Бисенгалиев*

Технические редакторы *Е. Бурмистрова* и *М. Ван Энгеланд*

Подписано к печати 14/ XII-77 г.

Бумага офсетн. № 2 60 × 90  $\frac{1}{16}$  = 7,50 б. л.

Печ. л. 15. Уч.-изд. л. 13,94. Изд. № 5/9443

Цена 2 руб. 10 коп. Зак. 39.

Издательство "Мир"

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Тулская типография Союзполиграфпрома при Государственном  
комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полигра-  
фии и книжной торговли

г. Тула, проспект им. В.И. Ленина, 109

Штах Е., Макковски М., Тейхмюллер М. и др. Петрология углей. Пер. с англ., "Мир", 1978, 40 п. с ил., 6 р. 36 к.

В монографии, написанной известными специалистами в данной области знаний, сделано научное обобщение всех важнейших современных достижений петрологии углей. Рассмотрены генезис углей, их метаморфизм, физические и химические свойства, минеральный состав, методы изучения и применяемая аппаратура, корреляция разрезов угленосных толщ, вопросы обогащения и т.п.

Книга послужит хорошим руководством и справочником для широкого круга специалистов в области геологии горючих ископаемых горных инженеров, угле- и коксохимиков, а также учебным пособием для аспирантов и студентов соответствующих специальностей.

#### УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Заблаговременно оформляйте предварительные заказы на интересующие Вас книги. Заказы принимают магазины, распространяющие научно-техническую литературу. Своевременно оформленный заказ гарантирует приобретение нужной Вам книги.

2р.10к.

2621