

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках программы фундаментальных исследований ОНЗ РАН № 8.

Литература

1. Lobach-Zhuchenko S.B., Rollinson H., Chekulaev V.P. et al // Lithos, v.79, 2005.
2. Лобач-Жученко С.Б., Роллинсон Х., Чекулаев В.П. и др // Петрология, № 5, 2007.
3. Kovalenko A.V., Clemens, J., Savatenkov V.M. // Lithos, v.79, 2005.
4. Hofmann A.W. // Treatise on geochemistry. Elsevier Ltd. 2003, 61–101.

Комплексное исследование минерального сырья при получении нефритованных глазурей

Мазура Н.В., Левицкий И.А., Баранцева С.Е.

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, e-mail: keramika@bstu.unibel.by

Актуальной задачей современной керамической промышленности, в частности производства санитарных керамических изделий, является расширение минерально-сырьевой базы, повышение качества продукции и снижение ее себестоимости путем разработки новых составов покрытий, обладающих высоким уровнем эксплуатационных свойств. На сегодняшний день остается нерешенной проблема исключения токсичных компонентов (углекислый барий, цинковые белила) из состава сырьевых композиций, что является одним из важнейших факторов улучшения условий труда рабочих и снижения вредного воздействия указанных компонентов на экологию в целом. Немаловажной задачей является улучшение физико-химических свойств и снижения количества поверхностных дефектов покрытий – наколов.

Целью настоящего исследования являлось получение нефритованных глазурей на основе цирконий-содержащих покрытий для санитарных керамических изделий из экологически безопасных сырьевых композиций.

В качестве исходных компонентов сырьевых композиций для синтеза глазурных покрытий использовались только природные материалы: пегматит, кварцевый песок, мел, волластонит, колеманит, глина огнеупорная, каолин, циркобит (тонкомолотый циркон $ZrSiO_4$ с удельной поверхностью $13854 \text{ см}^2/\text{г}$), химический состав которых приведен в табл. 1.

Таблица 1. Усредненный химический состав применяемых сырьевых материалов

Наименование компонента	Содержание оксидов, мас. %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	ZrO ₂	ппп
Пегматит чупинский КПШМ 0,20–2 (ГОСТ 7030–75)	69,77	15,59	–	0,64	1,75	0,50	2,96	8,40	–	–	0,39
Мел шебекинский ММС–1 (ГОСТ 12085–88)	0,30	0,68	0,06	0,16	54,62	0,61	0,06	–	–	–	43,51
Песок кварцевый новоселовский молотый (ГОСТ 9077–82)	99,22	0,24	–	0,016	0,044	–	–	–	–	–	0,15
Циркобит МО (сертификат качества, Италия)	32,27	1,54	0,12	0,15	–	–	–	–	–	65,44	–
Волластонитовый концентрат ВП–25 ТУ 5726–001–50889697–01	50,0	–	–	0,16	45,2	–	–	–	–	–	0,61
Колеманит (Турция)	5,66	0,35	–	0,07	23,49	2,61	0,30	–	36,54	–	30,98
Глина веселовская «Веско-Гранитик» (ТУ 14.2–00282049–001–2002)	53,03	32,20	1,41	0,91	1,10	0,50	0,60	2,10	–	–	8,15
Каолин глуховецкий КН–82 (ГОСТ 21285–75)	46,35	36,2	0,77	0,46	0,43	0,32	0,12	0,82	–	–	14,53

Из используемых сырьевых материалов нетрадиционными для синтеза нефритованных глазурей являются волластонитовый концентрат (далее волластонит) и колеманит.

Сведения о систематических исследованиях по использованию волластонита для получения нефритованных глазурных покрытий и его влиянию на их свойства в литературе практически отсутствуют. Рекомендательным фактором для его использования при синтезе в нефритованных глазурах является отсутствие газообразных составляющих, которые, выделяясь при обжиге, вызывают один из наиболее распространенных в производстве санитарной керамики дефектов – наколы.

По кристаллохимической структуре волластонит относится к подгруппе пироксеноидов, сложенных цепочками тетраэдров SiO_4 , основания которых даже приблизительно не располагаются в одной плоскости, а ориентированы по-разному таким образом, что наблюдается повторение в строении цепочки через каждый третий тетраэдр. Различают две модификационные формы волластонита – $\alpha\text{-CaSiO}_3$ (псевдоволластонит) и $\beta\text{-CaSiO}_3$ (собственно волластонит), которые тесно связаны друг с другом [1]. Псевдоволластонит кристаллизуется в псевдогексагональной сингонии, а волластонит – в триклинной. При температуре 1125°C волластонит необратимо переходит в псевдоволластонит с незначительным изменением объема. Температура плавления его составляет 1540°C , твердость по Моосу 4,5–6. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) α -волластонита составляет $118 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, β -волластонита – $65 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Форма кристаллов волластонита игольчатая, встречаются также волокнистые и таблитчатые кристаллы [1].

Природный колеманит в настоящее время практически не используется в керамической промышленности, поэтому большой интерес представляло его комплексное исследование и выявление его роли в процессе получения нефритованных глазурных покрытий.

Колеманит ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$) [2] представлен различными морфологическими образованиями: кристаллами от коротко- до длинностолбчатых; жеодами от зернистых до сплошных агрегатов белого, серого либо желтоватого цвета. Характеризуется стекляннным блеском; твердостью 4,0–4,5; плотностью $2420\text{--}4200 \text{ кг/м}^3$; совершенной спайностью; при нагревании растворяется в соляной кислоте, в воде нерастворим.

Кристаллохимическая структура колеманита (рис. 1) представлена бесконечными цепочками из связанных между собой $[\text{BO}_3]$ -треугольников и $[\text{BO}_4]$ -тетраэдров. Одно звено цепочки имеет состав $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]^{-2}$ и построено из двух тетраэдров $[\text{BO}_4]$ и одного треугольника $[\text{BO}_3]$, которые соединяются общими вершинами, образуя замкнутое кольцо; между цепочками находятся атомы кальция и молекулы воды. Каждый атом кальция расположен в середине полиэдра неправильной формы, образованного четырьмя кислородами (или гидроксильными группами) и одной молекулой воды. Атомы кальция связывают отдельные борокислородные цепочки в слои. Эти атомы вместе с гидроксильными группами и молекулами воды соединяют соседние слои друг с другом [2].

Данные дифференциально-термического анализа (рис. 3) показали, что в интервале температур $310\text{--}420^\circ\text{C}$ на термограмме наблюдается двухступенчатый эндотермический эффект с минимумами при 360 и 380°C , при этом общая потеря массы составляет 23,0%. Дальнейшее повышение температуры сопровождается появлением экзотермического эффекта с максимумом при 710°C .

С целью объяснения природы вышеуказанных эффектов, проведен рентгенофазовый анализ и ИК-спектроскопия исходного колеманита и термообработанного при температурах 400 , 800 и 1200°C с расшифровкой результатов согласно [3].

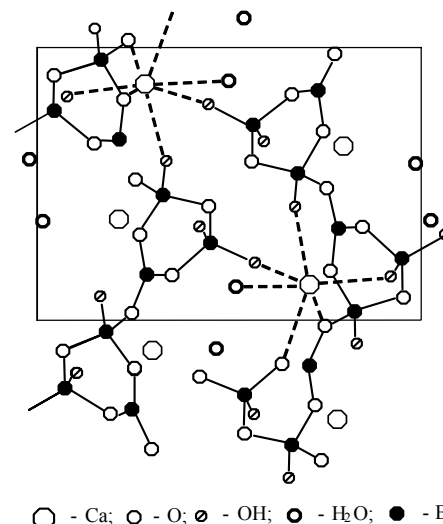


Рис. 1. Кристаллохимическая структура колеманита

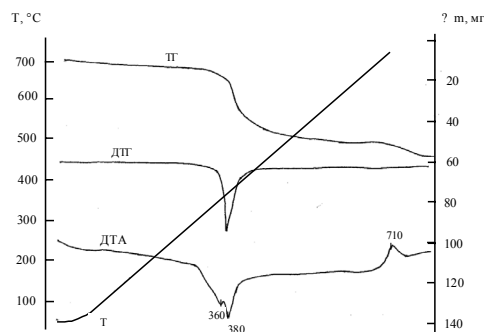


Рис. 2. Дериватограммы колеманита

Динамика фазовых превращений исследуемого материала при нагревании (табл. 2) позволила сделать вывод о том, что исходный сырьевой компонент представлен в основном минералом колеманитом, в незначительном количестве фиксируется наличие кальцита. В процессе термообработки происходит ряд превращений: при температуре до 400 °С полностью разрушается структура колеманита, что сопровождается его переходом в аморфное состояние при сохранении первоначального количества CaCO_3 ; при 710 °С происходит образование кристаллического соединения – метабората кальция, чем объясняется соответствующий экзотический эффект на термограмме (рис. 2); при 1200 °С материал рентгеноаморфен.

Таблица 2. Динамика фазовых превращений колеманита при нагревании

Температурная термообработка, °С	Кристаллические фазы		
	колеманит	кальцит	метаборат кальция
Исходный материал	+	+	–
400	–	+	–
800	–	–	+
1200	–	–	–

В области 3650–3200 cm^{-1} на спектре исходного материала присутствуют сравнительно узкие полосы 3605 cm^{-1} и 3520 cm^{-1} , отвечающие валентным колебаниям относительно свободных ОН-групп, и широкая интенсивная полоса 3310–3235 cm^{-1} , обусловленная валентными колебаниями ОН-групп, связанных достаточно прочными водородными связями. Деформационным колебаниям H_2O отвечает полоса при 1627 cm^{-1} (рис.3). В интервале 1500–1400 cm^{-1} проявляются полосы поглощения, отвечающие валентным и деформационным колебаниям связей В–О. Большое количество полос в этой области обусловлено как низкой симметрией кристаллической решетки колеманита (моноклинная сингония), так и наличием трех- и четырехкоординированного бора. Кроме того, на ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения при 1415, 1433, 711 cm^{-1} , отвечающие валентным и деформационным колебаниям связей С–О в анионе $[\text{CO}_3]^{2-}$. Это согласуется с данными рентгенофазового анализа, свидетельствующими о присутствии кальцита (CaCO_3) в исходном колеманите (табл. 2).

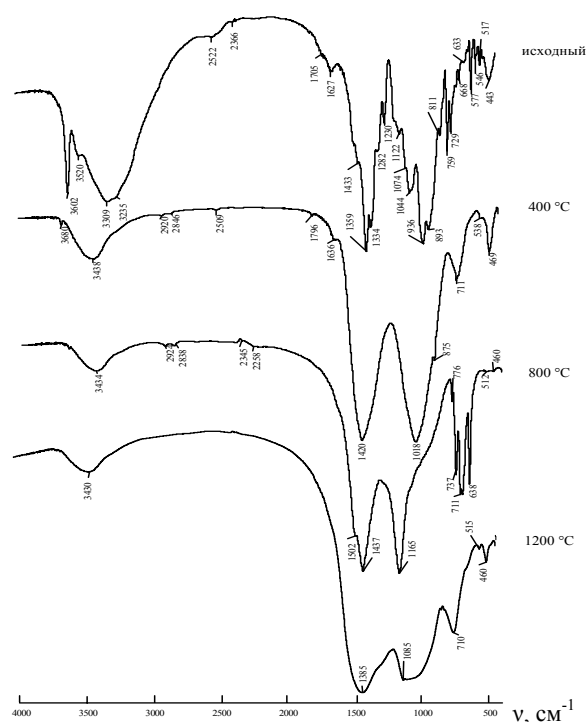


Рис. 3. ИК-спектры исходного колеманита и продуктов его термообработки

этом последняя перекрывается полосой деформационных колебаний связей В–О. Полосы валентных колебаний аниона $[\text{CO}_3]^{2-}$ перекрываются интенсивной полосой валентных колебаний группы $[\text{BO}_2]$ в интервале 1600–1300 cm^{-1} .

При 400 °С на ИК-спектре поглощения имеются широкие полосы, характерные для аморфизированной структуры. Группировки в виде треугольников и тетраэдров бора, соответствующих координации его по кислороду 3 и 4, в которых присутствует ОН-группа, разрушаются, что свидетельствует о появлении полиборатной аморфной фазы. Широкая интенсивная полоса поглощения при 1420 cm^{-1} характерна для валентных ассиметричных колебаний групп $[\text{BO}_2]$. Эти полосы смещены в высокочастотную область по сравнению с колебаниями связей В–О в группах $[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$. Аморфный характер образующейся при этих температурах промежуточной метаборатной фазы подтверждается данными РФА (табл. 2), согласно которым единственной кристаллической фазой в образцах, термообработанных при 400 °С, является кальцит. На ИК-спектре поглощения проявляются полосы деформационных колебаний $[\text{CO}_3]^{2-}$ (875 и 711 cm^{-1}), при

Дальнейшее повышение температуры термообработки колеманита до 800°C приводит к формированию кристаллического полибората – метабората кальция. Полосы поглощения 1420 и 1018 см⁻¹ сужаются, их максимумы смещаются в высокочастотную область – 1427 и 1165 см⁻¹ соответственно.

Спектр поглощения колеманита, прошедшего термообработку при 1200°C и представляющего прозрачное стеклообразное вещество, имеет основные полосы поглощения при 3430, 1385, 710 и 460 см⁻¹, свидетельствующие о существовании преимущественно групп [BO₄], которые при получении глазурных покрытий полностью будут встраиваться в структурную сетку стекловидной фазы.

При использовании колеманита превращение гидробората кальция в метаборат при обжиге сырьевой композиции создает благоприятные условия для более раннего появления легкоплавких эвтектик и, соответственно, способствует образованию необходимого количества стекловидной фазы и усилению эффекта глушения, что подтверждено нами экспериментально.

Использование только природных сырьевых материалов, приведенных в табл. 1 позволило синтезировать белые блестящие глушеные нефритованные глазури, которые по химическому составу могут быть отнесены к системе SiO₂–ZrO₂–Al₂O₃–B₂O₃–CaO–R₂O [4] со стеклокристаллической структурой.

Покрyтия для санитарных керамических изделий оптимальных составов характеризуются высокими показателями основных физико-химических свойств: микротвердость (6750–6800 МПа), блеск (82–85%), белизна (85–89%), значения температурного коэффициента линейного расширения составляют (56,4–57,1)·10⁻⁷ К⁻¹ и хорошо согласуются с аналогичными показателями керамической матрицы, равными (58,0–62,0) ·10⁻⁷ К⁻¹, обеспечивая требуемые характеристики термостойкости и кислотостойкости.

Шихтовая композиция, на основе которой проведен синтез глушеных покрытий, является экологически безопасной, поскольку не содержит токсичных компонентов – углекислого бария и цинковых белил, без которых до настоящего времени получение нефритованных глазурей для санитарных керамических изделий не осуществлялось.

Литература

1. Азаров Г.М., Майорова Е.В., Оборина М.А., Беляков А.В. Волластонитовое сырье и области его применения // Стекло и керамика. 1995. № 9. С. 13–16.
2. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев: Наукова думка, 1966. 547 с.
3. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 2003. Программа идентификации PD Win 2.0.
4. Левицкий И.А., Мазура Н.В., Баранцева С.Е. Взаимосвязь структуры и свойств стеклокристаллических циркониевых глазурных покрытий // Кристаллохимия и рентгенография минералов. М-лы XVI Межд. совещ. Миасс: УрО РАН, 2007. С. 336–338.

Роль биотического фактора в ятулийском седиментогенезе

Макарихин В.В., Медведев П.В., Рычанчик Д.В.

Институт геологии КарНЦ РАН, г. Петрозаводск, e-mail: makarihin@krc.karelia.ru

Образования, традиционно называемые ятулийскими, выделяются в настоящее время в ранге надгоризонта [20, 21, 24 и др.], характеризуюсь возрастными границами в пределах 2.3–2.1 млрд лет. Имея достаточно широкое распространение на территории восточной части Балтийского щита (Карелия, Мурманская обл., Финляндия), они, однако, занимают на геологической карте сравнительно небольшие по площади участки, вытянутые в северо-западном направлении, и слагают, как правило, осевые части или крылья небольших синклиналей. Осадочные породы ятулия представлены, главным образом, песчаниками и карбонатными породами – доломитами, реже известняками. Специфической особенностью карбонатной составляющей ятулия является почти постоянное присутствие в этих породах строматолитов – ископаемых свидетельств древнейших этапов развития биосферы [4]. Предпринятое изучение строматолитовых сообществ дало возможность использовать биостратиграфические методы для расчленения и корреляции нижнепротерозойских образований [2, 3, 7, 12, 13, 15, 19, 23, 28].