

УДК 666.32(571.56)

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ ЯКУТИИ

Ушницкая Н.Н., Местников А.Е.

*ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова», Якутск,  
e-mail: mestnikovae@mail.ru*

В статье приводятся результаты физико-химических исследований структуры и свойств глинистого сырья Якутии. В связи с развитием предпринимательства актуальной задачей является поиск и разработка керамических масс для творчества и коммерции из местных сырьевых ресурсов. Основным исходным материалом для исследования было выбрано глинистое сырье из известных карьеров для производства керамзита, керамического и тугоплавкого кирпича на территории Центральной Якутии. Установлено, что красножгущиеся глины с относительно малым содержанием глинистых минералов в природном виде малопластичны и не пригодны для изготовления сложных керамических изделий. Однако они подходят для изготовления кирпича низкого качества. Пригодными для изготовления керамических изделий бытового и художественно-декоративного назначения являются беложгущиеся глины, отличающиеся высокой пластичностью и повышенным содержанием глинистых минералов. Среди глинистых минералов наибольшее распространение имеет каолинит. Установлено, что на кривой дифференциальной сканирующей calorиметрии для светложгущихся глин острая вершина эндотермического эффекта при температурах больше 570 °С характеризует интенсивный процесс образования муллита за счет кристаллизации каолинита. А более плавная кривая эндотермического эффекта с вершинами в 500 °С и 519,4 °С показывает наличие каолинита с плохой кристаллизацией.

**Ключевые слова:** глинистое сырье, методы физико-химического анализа, глинистые минералы, элементный состав, микроструктура, термическая диаграмма глин

## PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS OF CLAY RAW MATERIALS OF YAKUTIA

Ushnitskaya N.N., Mestnikov A.E.

*North-Eastern Federal University named M.K. Ammosov, Yakutsk, e-mail: mestnikovae@mail.ru*

The article presents the results of physico-chemical studies of the structure and properties of the clay raw materials of Yakutia. In connection with the development of entrepreneurship, an urgent task is the search and development of ceramic masses for creativity and commerce from local raw materials. The main source material for the study was selected clay raw materials from well-known quarries for the production of expanded clay, ceramic and refractory bricks in Central Yakutia. It has been established that red-burning clays with a relatively low content of clay minerals in their natural form are low-plastic and are not suitable for the manufacture of complex ceramic products. However, they are suitable for making low-quality bricks. Suitable for the manufacture of ceramic products for household and artistic and decorative purposes are white-burning clays, characterized by high plasticity and an increased content of clay minerals. Among clay minerals, kaolinite is the most widespread. It was found that on the curve of differential scanning calorimetry for light-melting clays, the sharp tip of the endothermic effect at temperatures greater than 570 °C characterizes the intensive process of mullite formation due to the crystallization of kaolinite. And a smoother curve of the endothermic effect with vertices of 500°C and 519.4 °C shows the presence of kaolinite with poor crystallization.

**Keywords:** clay raw materials, methods of physico-chemical analysis, clay minerals, elemental composition, microstructure, thermal diagram of clays

Основным сырьем для лепной и гончарной керамики являются пластичные глины природного происхождения. Несмотря на общепринятое мнение о том, что глины имеются везде, поиск месторождения глин и их добыча представляют непростую задачу как для творческих людей, так и для промышленных предприятий. По информации сайтов керамистов России, для творчества в основном применяют импортную керамическую массу из Испании, Италии, Германии и др. Поэтому актуальной задачей является поиск и разработка керамических масс для творчества и коммерции из местных сырьевых ресурсов.

Основной объем глинистого сырья на территории Якутии представляют красножгущиеся легкоплавкие глины, редкими являются светложгущиеся тугоплавкие глины. В советский период был проведен большой объем геологоразведочных работ по поиску и исследованию пригодности глинистого сырья для производства керамического кирпича и керамзита [1]. Из 19 месторождений керамзитового сырья, подготовленных к промышленному освоению, эксплуатировались только 4 месторождения: Мархинское, Уулахское, Сытыганское и Юлегирское. По минералогическому составу использованное глинистое

сырье относится к монтмориллониту с гидрослюдой со следующими характеристиками: температура обжига 1150–1250 °С, коэффициент вспучивания 2,3, марка керамзита по средней насыпной плотности 500, предел прочности при сжатии 3,2 МПа [2]. Значительный объем подготовленного к промышленному освоению глинистого сырья составляют легкоплавкие глины и суглинки для изготовления кирпича. Из них эксплуатировались месторождения только на территории Центральной Якутии для обеспечения сырьем кирпичного цеха Мархинского завода строительных материалов и Покровского кирпичного завода. Однако поисковые научно-исследовательские работы по изучению пригодности глинистого сырья для бытовой и художественно-декоративной керамики не проводились.

Народные мастера, создающие предметы быта и художественные изделия, по своей инициативе сами находят подходящее глинистое сырье. Научно-практический интерес представляют результаты археологических исследований древней керамики на территории Центральной Якутии [3]. Найденные фрагменты (черепки) древней керамики предположительно относятся к железному веку. Люди в то время обладали достаточными знаниями и навыками, чтобы подобрать оптимальные составы для изготовления тонкостенных керамических изделий с рисунками и орнаментами высокой художественной выразительности.

Цель исследования – изучение пригодности глинистого сырья Якутии для изготовления керамических изделий бытового, художественно-декоративного и строительного назначения.

#### Материалы и методы исследования

На территории Центральной Якутии осадочные породы представлены четвертичными отложениями, которые перекрывают почти сплошным чехлом различные

по возрасту коренные породы. Наибольшим распространением пользуются аллювиальные осадки, слагающие террасы крупных водных артерий и их многочисленных притоков, самым крупным из которых является Ленский бассейн. Они представлены преимущественно песками, галечниками, супесями, суглинками и глинами [1, с. 8].

Для исследования были отобраны образцы глинистого сырья из известных месторождений, разведанных для производства керамзита, керамического и тугоплавкого кирпича на территории Центральной Якутии (рис. 1). Образцы исходного сырья подразделены на светложгущиеся (Амгинская, Намцырская, Кильдямская, Мархинская) и красножгущиеся (Усть-Алданская, Санниковская) глины.

В работе использовались стандартные и современные физико-химические методы исследования, приборы и оборудование лабораторий строительных материалов и центра коллективного пользования Арктического инновационного центра СВФУ (РЭМ – растровый электронный микроскоп «JEOL JSM-7800F», рентгеновский порошковый дифрактометр ARL X'TRA).

В исследованиях использованы два метода физико-химического анализа глинистых минералов: рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) и термический анализ с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Рентгеноспектральный микроанализ с электронным зондом объединяет два метода исследования вещества: рентгеновской спектроскопии и электронной микроскопии. Высокая локальность, возможность качественного и количественного определения состава прицельно выбираемых микрообъемов в сочетании с неразрушающим действием пучка электронов открыли широкие перспективы применения РСМА в самых разнообразных областях науки и техники, в том числе в области строительного материаловедения [4].



Рис. 1. Образцы глинистого сырья: а – светложгущиеся, б – красножгущиеся

Сущность термического анализа заключается в изучении превращений, происходящих в условиях нагревания в системах или индивидуальных соединениях при различных физических и химических процессах, по сопровождающим их тепловым эффектам [5].

#### Результаты исследования и их обсуждение

Рентгеноспектральный микроанализ глинистого сырья проводили с помощью растрового электронного микроскопа «JEOL JSM-7800F». Результаты количественного анализа образцов исследуемых глин показаны в таблице.

Электронные изображения исходного глинистого сырья, полученные с использованием РЭМ, показаны на рис. 2. Исходное сырье Мархинской глины представлено в кусковом виде, остальные в пластичном состоянии.

Термический анализ с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили с использованием рентгеновского порошкового дифрактометра ARL X'TRA.

Результаты термического анализа приведены на рис. 3 и 4.

Как следует из общей теории физико-химического процесса обжига керамики,

в начальный период досушки при температуре 80–130 °С происходит испарение физико-химически связанной воды, исходная масса равномерно начинает прогреваться. В интервале температур 200–600 °С происходят выгорание органических примесей и выгорающих добавок, удаление физико-химически связанной и при 500–600 °С химически связанной воды, входящей в состав глинистых и других минералов, что приводит к потере пластичности глины, уменьшению массы, разрушению кристаллической решетки минерала, снижению механической прочности и появлению усадки изделий.

На кривой ДСК красножгущихся глин (рис. 3) при начальном прогреве эндоэффект с минимумом 88 °С и 97,7 °С соответствует удалению межслоевой (адсорбционной) воды из гидрослюдистых минералов, дегидратация которых происходит в температурном интервале 520–580 °С. При этих же температурах происходит разрушение каолинита, эндоэффекты с минимумом 575,6 °С и 575,8 °С соответственно для Усть-Алданской (рис. 3, а) и Санниковской (рис. 3, б) глин. Размытый экзотермический эффект с максимумом 333 °С и 330,5 °С соответствует выгоранию природных органических примесей.

Элементный состав глин, % мас.

CaCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Воластонит/Полевой шпат	Fe
Амгинская глина					
–	72,60	0,68	9,90	0,20/–	0,43
14,80	60,52	0,45	8,91	0,23/–	1,63
17,16	55,03	–	8,28	1,09/–	1,89
36,53	52,93	0,33	3,65	1,11/–	–
Мархинская глина					
–	56,09	–	–	–/7,43	–
–	65,59	–	9,09	–	–
–5,25	60,76	–	9,28	–/7,92	–
5,23	49,79	3,39	6,58	–	21,85
Намцырская глина					
–	59,44	0,93	16,10	–	–
–	66,19	0,88	12,13	–	–
–	53,01	–	3,78	–/1,22	–
–	63,83	0,69	13,32	–	–
–	64,60	0,66	13,56	–/0,65	–
Испанская глина (для сравнения)					
–	50,87	–	10,89	–/4,40	–
–	65,03	–	12,23	–/1,18	–
–	61,78	0,16	16,14	–/2,27	–
–	43,83	0,51	17,80	–/4,86	1,73

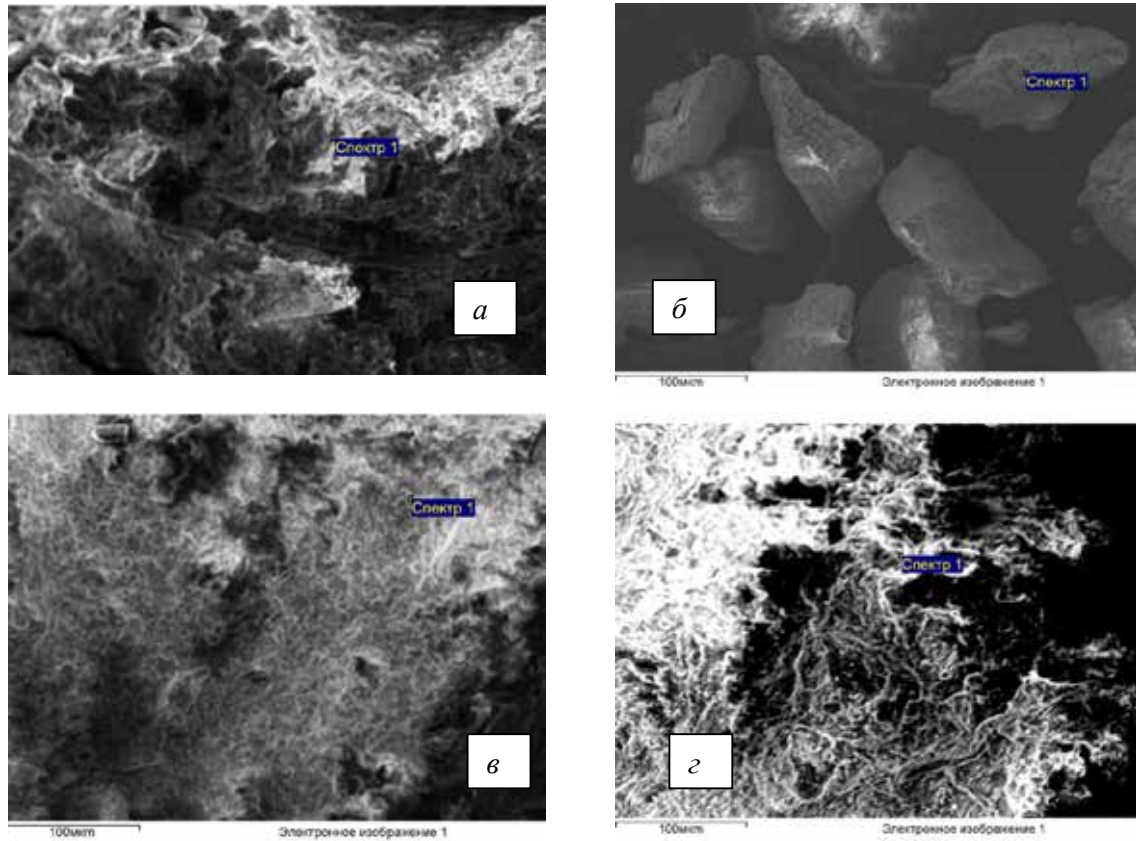


Рис. 2. Микроструктура глинистого сырья (глины):  
 а – Амгинская, б – Мархинская, в – Намцырская, г – Испанская

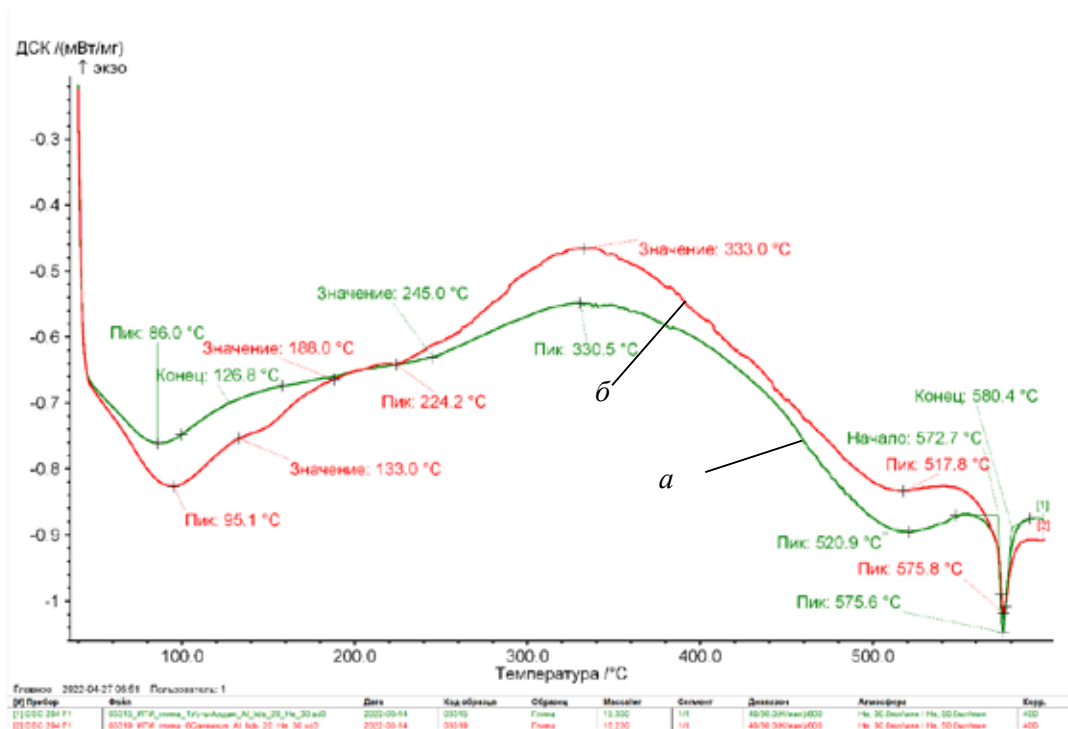


Рис. 3. Термическая диаграмма красножгущихся глин:  
 а (зеленая) – Усть-Алданская, б (красная) – Санниковская

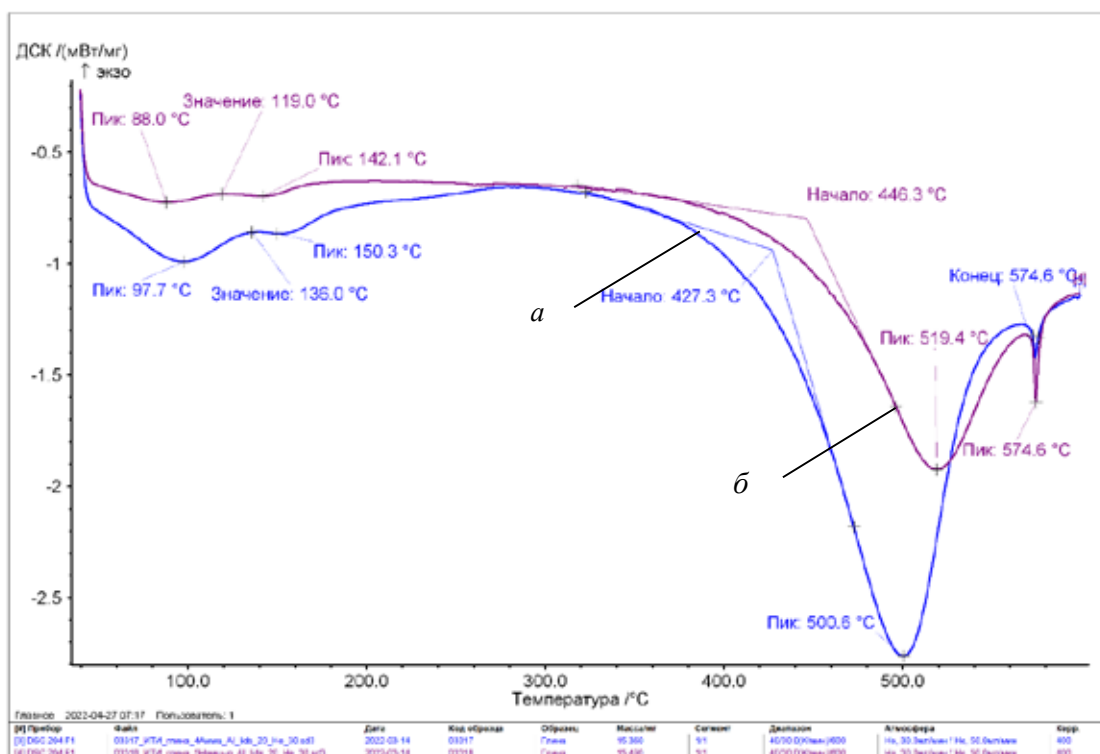


Рис. 4. Термическая диаграмма светложущихся глин:  
а (синяя) – Амгинская, б (красная) – Намцырская

Другая картина наблюдается для светложущихся глин, на рис. 4 приведены кривые ДСК для Амгинской (рис. 4, а) и Намцырской (рис. 4, б) глин, наиболее пластичных и пригодных для лепки и изготовления гончарных изделий. На начальном участке прогрева в обоих случаях наблюдаются слабые последовательные эндоэффекты в интервале температур от 88 °С до 150,3 °С, плавный участок кривой ДСК до 446,3 °С указывает на отсутствие органических примесей. Следующая эндотермическая реакция с четко выраженными максимумами проявляется в интервале 450–560 °С и 570–600 °С. При этом резкий эндоэффект для обоих видов глин имеет разные максимальные значения 500 °С и 519 °С для Амгинской и Намцырской глин соответственно. Последующий эндоэффект имеет одинаковые максимумы в 574,6 °С для обоих видов глин. По всей вероятности, эндоэффекты показывают потери кристаллизационной воды и гидроксила воды, а также аморфизацию минерала при сохранении некоторой степени упорядоченности в виде структуры метакаолинита [6].

Среди глинистых минералов наибольшее распространение имеет каолинит. На кривой ДСК для светложущихся глин (рис. 4, а и б) острая вершина эндотермического эффекта

при температурах больше 570 °С характеризует интенсивный процесс образования муллита за счет кристаллизации каолинита. А более плавная кривая эндотермического эффекта с вершинами в 500 °С и 519,4 °С показывает наличие каолинита с плохой кристаллизацией. Более точную картину наличия глинистых минералов может дать рентгеноструктурный анализ [7].

### Заключение

На сегодня совершенно очевидно, что ранее для изготовления кирпича и керамических изделий бытового назначения применяли доступное малопластичное глинистое сырье [8]. При этом применялись простейшие технологии изготовления, для кирпича – деревянные формы, для посуды – способ выколачивания (грубая керамика). С развитием предпринимательства появилась потребность в хорошей местной пластичной глине с высоким содержанием глинистых минералов, что позволяет использовать разнообразные способы изготовления сложных изделий (например, литье, гончарный круг и др.) и их обжига по заранее заданным тепловым режимам.

Результаты физико-химических исследований глинистого сырья различных ме-

сторождений Якутии позволят подобрать новые составы керамических масс с применением местных сырьевых ресурсов для творчества и бизнеса, а также определить оптимальные параметры тепловой обработки художественно-декоративных изделий на их основе.

#### Список литературы

1. Пояснительная записка к обзорной карте месторождений строительных материалов Якутской АССР масштаба 1:2500000. Т. 1 и 2. М: Объединение «Союзгеолфонд», 1988. 421 с.
2. Местников А.Е. Глинистое сырье для производства керамзита // Современные наукоемкие технологии. 2022. № 3. С. 30–34. URL: <https://top-technologies.ru/ru/article/view?id=39069> (дата обращения: 27.09.2022).
3. Николаев Е.Н. Керамика археологического комплекса Айыы Тайбыт // Молодой ученый. 2014. № 20.2 (79.2). С. 31–33.
4. Быков Ю.А., Карпунин С.Д. Растровая электронная микроскопия. Рентгеноспектральный микроанализ. Аппара-

тура, принцип работы, применение: учебное пособие по курсу «Современные методы исследования структуры материала». М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018. 44 с.

5. Макарова И.А., Лохова Н.А. Физико-химические методы исследования строительных материалов: учеб. пособие. Братск: Изд-во БрГУ, 2011. 139 с.

6. Нгуен Нгюк Нам, Лай Тхи Биск Тхуи, Фам Динь Ан. Оценка эффективности методов рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии при анализе глинистых минералов // Известия Сибирского отделения секции наук о Земле РАЕН. Гидрогеология и инженерная геология месторождений полезных ископаемых. 2019. Т. 42. № 2. С. 221–228. DOI: 10.21285/2541-9455-2019-42-2-221-229.

7. Vostrikov S.S., Borodina V.V. The problems of physicochemical and chemical research of ceramics from archaeological sites of the lower don. The Lower Volga Archaeological Bulletin. 2018. Vol. 17. No. 2. DOI: 10.15688/nav.jvolsu.2018.2.6.

8. Карпова В.Г., Сутакова Э.М. Изучение технологических параметров керамической глазури на основе глин Санниковского и Верхневильюйского месторождений Республики Саха (Якутия) // Естественнонаучные исследования: итоги и перспективы развития. Ч. III. 25-летие химического отделения: сб. науч. трудов респуб. научно-практ. конф. Якутск: Изд-во СВФУ, 2018. С. 212–216.