

Аршинников Д. І.,
Свідерський В. А.

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ МІНЕРАЛОГІЧНОГО СКЛАДУ ПРИРОДНОЇ КРЕЙДИ РОДОВИЩ УКРАЇНИ

Реалізація потенціальних можливостей родовищ карбонатів кальцію важлива при умові досконального вивчення їх мінералогічного складу. Особливо актуальна вказана задача на фоні широкого використання імпортованих карбонатних матеріалів в складі оздоблювальних матеріалів українського виробництва. Представлена кількісна оцінка з використанням методу ІЧ-спектроскопії та РФА природної крейди різних регіонів України в порівнянні з турецькими кальцитами.

Ключові слова: карбонат кальцію, кальцит, доломіт, арагоніт, кварц, ІЧ-спектроскопія, смуга поглинання, інтенсивність.

1. Вступ

Широке використання карбонатів кальцію в складі оздоблювальних матеріалів різного функціонального призначення зумовлено цілою низкою обставин. До останніх в першу чергу слід віднести оптимальне поєднання фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей різноманітних видів цих матеріалів, зокрема природних і хімічно осаджених. Зважаючи на практично необмежені поклади та значні обсяги видобування, найбільш перспективними в Україні для застосування в складі композитів є карбонати кальцію на основі природної осадової крейди.

Вони характеризуються стабільністю хімічного складу, високою дисперсністю, наближеною до сферичною формою часток, простою регулювання розміру останніх, легкістю розподілу в складі більшості полімерів, здатністю зменшувати усадку при формуванні, відносно низькою жорсткістю композицій, нетоксичністю, стабільністю перерахованих властивостей в широкому інтервалі температур.

Переважає більшість відмічених властивостей визначаються особливостями хімічного і мінералогічного складів карбонатів.

В значній мірі це стосується інтенсифікації їх переробки в складі різних полімерних композитів. Процеси суміщення, змочування диспергування і адсорбції зв'язуючого суттєвим чином визначаються енергетичним станом та фізико-хімічними властивостями поверхні карбонатних наповнювачів [1]. Особливої уваги заслуговують матеріали з використанням малоактивних в хімічному відношенні полімерів, зокрема кремнійорганічних [2]. Тому для ефективного реалізації в складі оздоблювальних композитів різноманітного цільового спрямування карбонатів вітчизняних родовищ, в т. ч. і осадової крейди, необхідна детальна інформація відносно їх фізико-хімічних властивостей. Значну увагу слід акцентувати на порівняльній з імпортованими наповнювачами аналіз останніх з метою достовірної оцінки ефективності застосування.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

До карбонатних відносяться породи, які складаються головним чином з кальциту і доломіту, зазвичай з тими або іншими домішками піщаних або глинистих часток.

В основі їх класифікації за мінеральним складом лежить відносний вміст головних мінералів — кальциту і доломіту, а також нерозчинних в соляній кислоті залишків. Останні утворюють піщану, алевритову і глинисту частини низки змішаних порід.

Природний карбонат кальцію (Ground Calcium Carbonate — GCC) має саме широке застосування практично в усіх галузях промисловості і поділяється на три види: природна крейда, вапняк, кальцит [3].

Природна крейда — мінеральна осадова порода, біогенного походження (утворилась з залишків раковин молюсків і скелетних частин мікроорганізмів). Вік, приблизно, 80–110 млн. років. Важливіша характеристика крейди — наявність залишкових раковин. Вапняк — більш ущільнена мінеральна осадова порода (складається з раковин). Вік, приблизно, 110–150 млн. років. Кальцит — щільно зцементовані перекристалізована крейда і вапняк, сформований під дією високого тиску і температури. У природній крейді карбонат кальцію має мікрокристалічну будову, а у кальциті — крупнокристалічну [4].

Згідно DIN 55918, кальцит (карбонат кальцію типу С) являється природним карбонатом кальцію, що має тригональну кристалічну структуру. Індивідуальні частки розмеленого кальциту складаються з одиничних кристалів або їх фрагментів.

Від кальциту арагоніт відрізняється відсутністю спайності, формою кристалів і підвищеною твердістю. В природних карбонатах вказаний мінерал зустрічається рідко.

Доломіт (магнезійний шпат) іноді містить домішки FeCO_3 і MnCO_3 . Сингонія — тригональна, кристали — ромбодричні. В тригонально-ромбічній кристалічній ґратці доломітів половина іонів Ca^{2+} заміщена іонами Mg^{2+} . Властивості їх і кальциту значно співпадають, але доломіти трохи твердіші і менш чутливі до кислот.

Окрім згаданих основних мінералів, в складі природних карбонатів у вигляді домішок зустрічаються піщано-алеєвритовий матеріал, глинисті мінерали, а також кремнезем. Іноді вони містять сидерит, оксиди та гідрооксиди заліза, гіпс, сірчані мінерали та органічну речовину [4].

Наявність в складі карбонатів різних породоутворюючих мінералів, що суттєво відрізняються за своєю структурою, та низки домішок може значно впливати

на їх властивості, що, в свою чергу, визначає фізико-хімічні та технологічні особливості застосування цих матеріалів [5].

Наявна інформація не дозволяє в повному об'ємі і достовірно оцінити внесок карбонатних наповнювачів в процеси взаємодії з синтетичним зв'язуючим [6]. Особливо актуальна ця проблема по відношенню до карбонатів природного походження. В залежності від походження та технології переробки в їх складі можуть бути присутні всі модифікації карбонату кальцію [7]. Причому в залежності від ступеня дисперсності в крейді одного і того ж родовища фіксується різна кількість кальциту, арагоніту і доломіту [8].

Значний інтерес в технологічному відношенні представляє використання хімічно осадженої крейди, властивості якої можливо регулювати в процесі синтезу [9].

Таким чином, для повного і об'єктивного врахування відмічених особливостей в процесах переробки та застосування природної осадової крейди дуже важливим являється кількісна оцінка їх мінералогічного складу. Це, з одного боку, сформулювати засади їх застосування, а з іншого – оцінити потенційні можливості на фоні хімічно осадженої крейди та імпорتنих карбонатних наповнювачів на прикладі турецьких кальцитів. Вказані задачі і визначають наукову та практичну доцільність таких досліджень.

3. Об'єкти, мета та задачі дослідження

Об'єктами дослідження виступали вітчизняні та імпорتنі карбонати різних родовищ і походження.

Мета дослідження – встановити особливості мінералогічного складу природної з різних регіонів України та хімічно осадженої крейди в порівнянні з імпортними кальцитами (Туреччина).

Для досягнення мети було поставлено наступні завдання:

- 1) з використанням ІЧ-спектроскопії та РФА дослідити основні види карбонатних матеріалів (природна та хімічно осаджена крейда, кальцити);
- 2) із застосуванням методів кількісної ІЧ-спектроскопії оцінити основні параметри характеристичних смуг поглинання карбонат-аніона;
- 3) встановити особливості мінералогічних складів природної і хімічно осадженої крейди та турецьких кальцитів.

4. Матеріали та методи дослідження складу карбонатів

В якості карбонатних матеріалів обрано вітчизняні осадові крейди різних регіонів і марок ВАР «Суми-агропромбуд», ЗАТ «Новгород-Сі-

верський завод будівельних матеріалів», ВАР «Слов'янський крейло-вапняний завод», ЗАТ «Волчяровський завод карбонатних наповнювачів», Здолбунівська, хімічно осаджена ТОВ «Реактив» та турецькі Nigcal та Normcal.

Інфрачервоні спектри карбонатів здійснювались на спектрометрі Avatar 370 РТ-ТР з Фур'є перетворенням в діапазоні 400–4000 см⁻¹, а дифрактограми – ДРОН-ЗМ, CuK α – випромінювання [10].

5. Результати дослідження складу карбонатів

Аналіз інфрачервоних спектрів досліджуваних карбонатів в частині структуроутворюючих елементів (карбонат – аніон) дозволяє констатувати наявність смуг поглинання різної інтенсивності. Серед останніх переконаливо фіксуються досить інтенсивні в діапазоні 712,0–712,7, 874,6–875,4 см⁻¹ і меншої при 1797 та 2511,9–2513,6, а також ще меншої інтенсивності при 2615. Особливий інтерес представляє і широка смуга поглинання карбонат-аніона в інтервалі 1417,0–1456,2 см⁻¹ для природних карбонатів і 1494,9 см⁻¹ для хімічно осаджених (рис. 1).

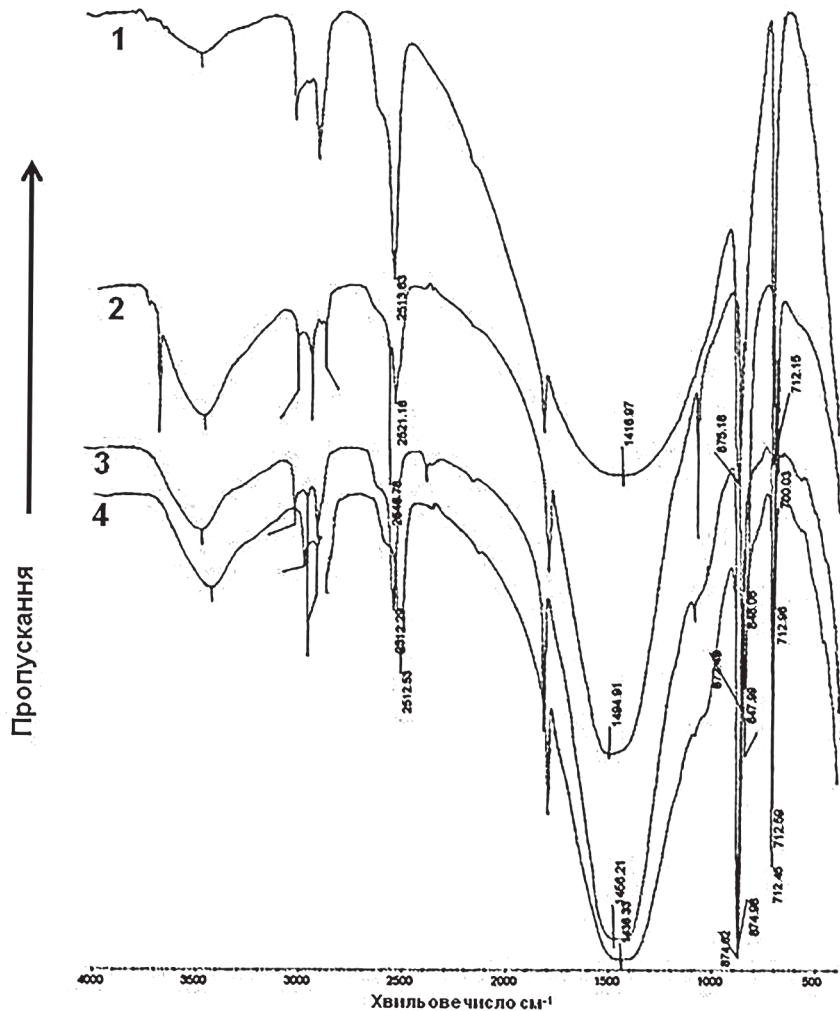


Рис. 1. ІЧ-спектри карбонатів: 1 — Nigcal 20; 2 — хімічно осаджена ТОВ «Реактив»; 3 — ММС-1 Новгород-сіверського ЗБМ; 4 — ММС-1 Волчяровського крейдового кар'єру

Смуги поглинання першої і другої груп присутні в складі ІЧ-спектрів всіх досліджених матеріалів і зумовлені наявністю мінералу кальциту. Малоінтенсивна смуга при 2605 см^{-1} належить доломітозатовому кальциту. Окрім відмічених модифікація карбонату кальцію зафіксовано також і присутність арагоніту (малоінтенсивні смуги поглинання при 1060 і 848 см^{-1}).

Стосовно інших мінералів слід відмітити, що тільки в складі вітчизняних карбонатів присутні кисневі сполуки кремнію (слабкі смуги поглинання при 1070 – 1087 см^{-1} , відповідальні за валентні коливання зв'язку Si-O).

Провести оцінку смуг поглинання, відповідальних за коливання доломітозатового кальциту (для 2605 см^{-1}), кальциту (1797 см^{-1}), арагоніту (1060 , 848 см^{-1}) та кварцу (1080 – 1087 см^{-1}) не представляється можливим внаслідок їх слабкої інтенсивності.

Відносно смуги в діапазоні $2511,3$ – $2513,6\text{ см}^{-1}$ (кальцит) зроблено порівняння відношень їх інтенсивностей (J_0/J). Встановлено, що цей показник для турецьких кальцитів складає в рамках від $0,22$ (Normcal 2) до $0,97$ (Nigcal 20) (табл. 1).

Таблиця 1

Параметри основних смуг поглинання карбонату кальцію (модифікація кальцит)

Карбонат кальцію (вид)	Частота поглинання, см^{-1}	Напівширина смуги ($\Delta\nu_{1/2}$), см^{-1}	Відношення інтенсивностей J_0/J
Nigcal 20	712,2	11,9	6,00
	875,2	47,6	16,50
	2513,6	—	0,97
Normcal 20	712,1	6,0	2,14
	875,3	41,7	2,91
	2513,2	—	0,62
Normcal 2	712,3	6,0	0,71
	875,4	23,8	4,31
	2512,9	—	0,22
Волчяярвський ММС-1	712,4	5,8	2,89
	874,6	23,5	13,20
	2512,5	—	0,49
Волчяярвський КН-5	712,7	6,0	2,60
	874,9	23,8	14,67
	2511,9	—	0,45
Новгород-Сіверський ММС-1	712,6	5,8	2,22
	875,0	23,2	14,78
	2512,3	—	0,41
Сумаагропромбуд МТД	712,5	5,8	2,45
	875,0	23,2	14,11
	2512,6	—	0,46
Сумаагропромбуд ММС-1	712,5	6,0	2,84
	875,0	23,8	17,12
	2512,4	—	0,50
Слов'янський ММС-2	712,5	5,8	2,27
	874,8	23,2	14,00
	2512,3	—	0,42
Здолбунівський	712,0	—	0,58
	875,0	33,3	4,54
	2513,3	—	0,34
Хімічно осаджений ТОВ «Реактив»	713,0	12,6	1,69
	872,5	34,9	8,93
	2521,2	—	0,27

Вітчизняні крейди мають значення J_0/J переважно на рівні $0,41$ – $0,50$, а мінімуми зафіксовано для хімічно осадженого матеріалу ($0,27$ при зміщенні смуги поглинання до $2521,2\text{ см}^{-1}$).

Більш повну кількісну інформацію відносно кальциту отримано з використанням даних по смугах поглинання при 712 та 875 см^{-1} . Так, у першому випадку відношення інтенсивностей складає $0,7$ – $6,0$ для імпортованих карбонатів і $0,58$ – $2,89$ для українських. Напівширина цієї смуги складає відповідно $6,0$ – $11,9$ та $5,8$ – $6,0\text{ см}^{-1}$ (для природної крейди і $11,6\text{ см}^{-1}$ для хімічно осадженої).

Смуга поглинання при 875 см^{-1} характеризується більш високим рівнем відмічених показників. Відношення її інтенсивностей становить $2,91$ – $16,50$ для матеріалів Nigcal і Normcal та $4,54$ – $17,12$ – природної і хімічно осадженої крейди, а напівширина $23,8$ – $47,6$ та $23,2$ – $34,9\text{ см}^{-1}$.

Аналіз основної смуги поглинання карбонат-аніону в діапазоні частот $1417,0$ – $1497,9\text{ см}^{-1}$ дозволяє диференціювати представлені вище дані в частині мінералогічного складу. Встановлено, що до складу турецьких наповнювачів входить переважно доломітозований кальцит. Доказом слугує значна перевага параметрів смуг поглинання в інтервалі $1417,0$ – $1429,4\text{ см}^{-1}$ перед їх аналогами для кальциту. Так, відношення інтенсивностей складає $10,58$ – $45,33$, а напівширина 562 – 1047 см^{-1} (табл. 2).

Таблиця 2

Параметри смуг поглинання карбонатів кальцію в інтервалі $1417,0$ – $1494,9\text{ см}^{-1}$

Карбонат кальцію (вид)	Частота поглинання, см^{-1}	Напівширина смуги ($\Delta\nu_{1/2}$), см^{-1}	Відношення інтенсивностей J_0/J
Nigcal 20	1417,0	1047	21,85
Normcal 20	14,25,4	938	45,33
Normcal 2	1421,6	562	10,58
Волчяярвський ММС-1	1436,3	703	35,25
Волчяярвський КН-5	1456,2	484	26,80
Новгород-Сіверський ММС-1	1456,2	516	47,33
Сумаагропромбуд МТД	1429,3	594	32,25
Сумаагропромбуд ММС-1	1456,1	570	34,25
Слов'янський ММС-2	1436,9	578	35,25
Здолбунівський	1436,0	440	30,50
Хімічно осаджений ТОВ «Реактив»	1494,9	530	35,25

Серед українських крейд переважаючий вміст доломітозованого кальциту зафіксовано для МТД Сумаагропромбуд. Смуга поглинання при $1429,3\text{ см}^{-1}$ з параметрами: відношення інтенсивностей – $32,55$, напівширина – 594 см^{-1} .

Кальцит переважає в складі волчяярвської ММС-1, слов'янської ММС-2 та здолбунівської крейд. Смуги поглинання в інтервалі $1436,0$ – $1436,9\text{ см}^{-1}$ мають параметри $J_0/J = 30,50 \div 35,25$; $\Delta\nu_{1/2} = 440 \div 703\text{ см}^{-1}$.

В складі всіх інших матеріалів фіксується арагоніт ($1456,2\text{ см}^{-1}$, $J_0/J = 26,80 \div 47,33$; $\Delta\nu_{1/2} = 484 \div 570\text{ см}^{-1}$). Особливо слід відмітити хімічно осаджену крейду. Основна смуга поглинання зміщується до $1494,9\text{ см}^{-1}$ при $J_0/J = 35,25$, а $\Delta\nu_{1/2} = 530\text{ см}^{-1}$.

Експериментальні дані, отримані з використанням методу ІЧ-спектроскопії, підтверджені і результатами

рентгенофазового аналізу (РФА) основних видів осадової крейди (рис. 2–4).

Застосування методу РФН, який є менш чутливим порівняно з ІЧ-спектрографією, дозволяє кількісно

оцінити мінералогічний склад крейди за інтенсивністю відповідних рефлексів на рентгенограмах. Встановлено, що вміст кальциту коливається в межах від 94,8 (волчярівська крейда) до 97,6 мас. % (здолбунівський), а доломіту від 1,1 (волчярівська) до 1,6 мас. % (новгород-сіверська). За вмістом домішок чільне місце по кварцу належить волчярівській крейди (1,8 мас. %), а каолініту – новгород-сіверській (3,3 мас. %). Вміст гідроксидів заліза в досліджуваних матеріалах становить в кількості 0,1–0,2 мас. %.

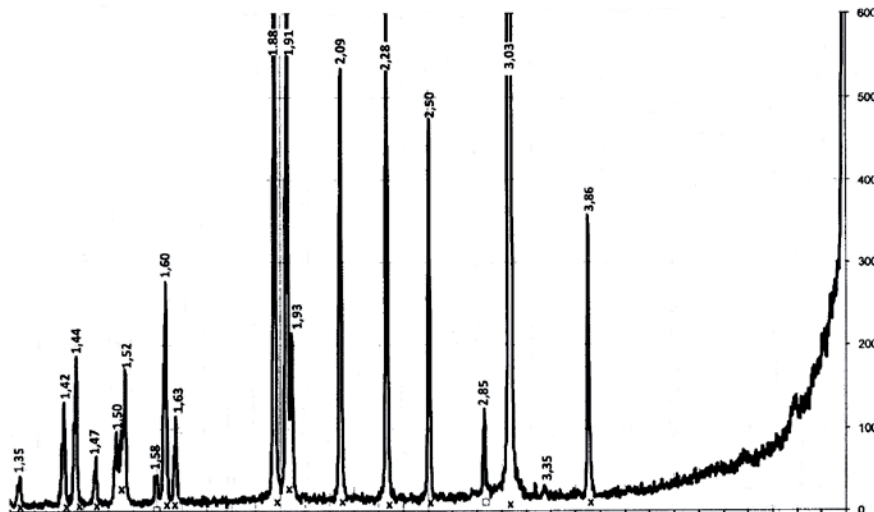


Рис. 2. Дифрактограма новгород-сіверської крейди: x — кальцит, v — кварц, □ — доломіт

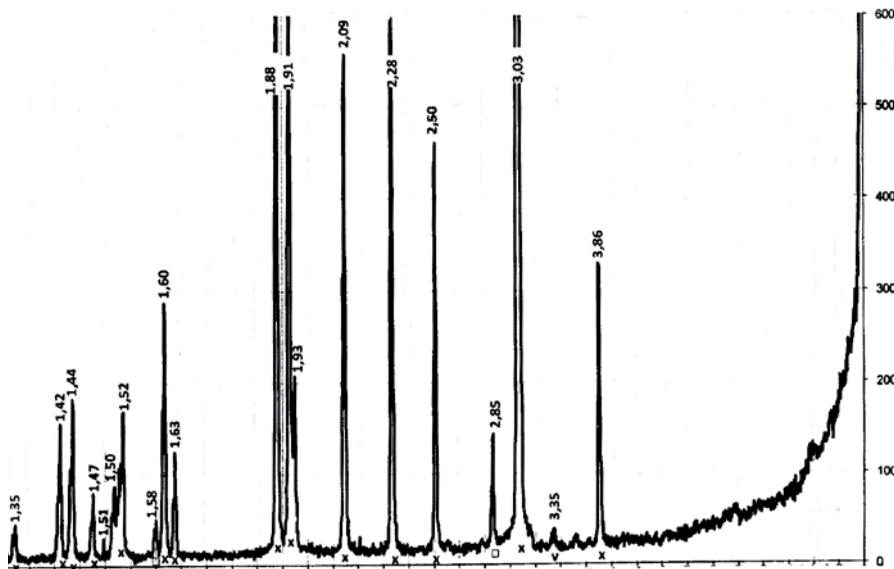


Рис. 3. Дифрактограма волчярівської крейди: x — кальцит, v — кварц, □ — доломіт

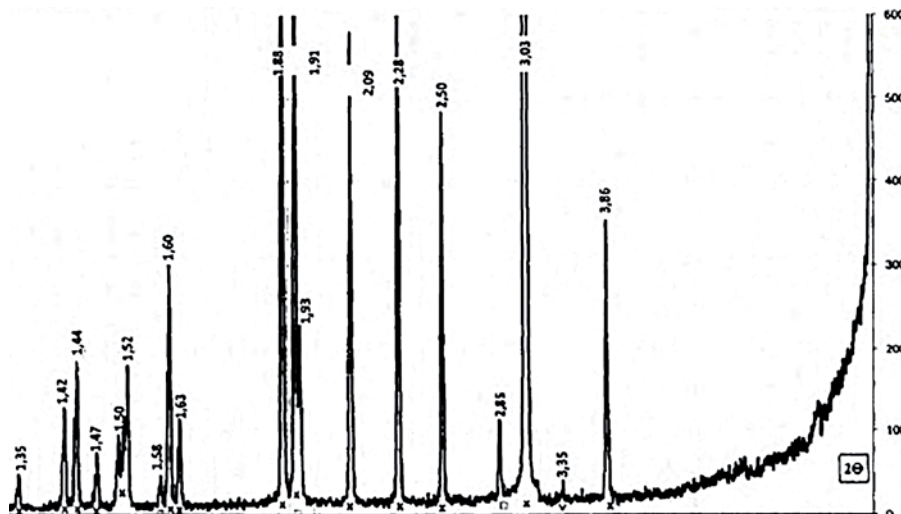


Рис. 4. Дифрактограма здолбунівської крейди: x — кальцит, v — кварц, □ — доломіт

6. Обговорення результатів досліджень мінералогічного складу карбонатів

На основі отриманих даних з використанням незалежних методів фізико-хімічного аналізу, що в складі досліджуваних марок природної осадової крейди можуть знаходитись кальцити, доломітовані кальцити, арагоніти і кисневі сполуки кремнію. Кількість їх визначається особливостями технологічних процесів отримання крейди, родовища та відповідно марки.

Мінералогічний склад імпортованих карбонатів більш однорідний і представлений переважно доломітованими кальцитами. Довказом цього являються більш значимі параметри відповідних характеристикних смуг поглинання (напівширина та відношення інтенсивностей).

Вивчення мінералогічного складу карбонатів дозволяє тільки передбачити основні напрями реалізації їх потенційних можливостей. Для отримання більш повної картини необхідні додаткові дослідження по встановленню зв'язку склад наповнювачів — властивості композиційних матеріалів.

7. Висновки

В результаті проведених досліджень:

1. З використанням методу ІЧ-спектроскопії, як одного

з найбільш чутливих, досліджено одинадцять видів карбонату кальцію (в т. ч. три турецьких кальцити, один — хімічно осажденої і решта природної крейди). Зафіксовано присутність в їх складі мінералів кальциту, доломітозаного кальциту, арагоніту і кисневих сполук кремнію.

2. Представлена кількісна оцінка вмісту (за напівшириною в межах 562–1047 см⁻¹ для імпорتنних кальцитів, 440–703 для осадової крейди і 530 см⁻¹ для ХОК та відношенням інтенсивностей характеристичних смуг поглинання карбонат аніона відповідно 10,58–45,33; 26,80–47,33 та 35,25) основних структуроутворюючих мінералів вказаних різновидів карбонатів.

3. Отримано підтвердження даних ІЧ-спектроскопії методами РФН основних видів природної крейди і наведено кількісний вміст інгредієнтів їх мінералогічного складу. Відмічена більша однорідність мінералогічного складу імпорتنних кальцитів (переважно доломітозаного кальциту).

Література

- Бабаевский, П. Г. Наполнители для полимерных композиционных материалов [Текст] / П. Г. Бабаевский. — М.: Химия, 1981. — 736 с.
- Мережко, Н. В. Властивості та структура наповнених кремнійорганічних покриттів [Текст] / Н. В. Мережко. — Київ: Київ. держ. торг.-екон. ун-т, 2000. — 257 с.
- Брок, Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям [Текст] / Т. Брок, М. Гротеклаус, П. Миньке. — М.: Пэйнт Медиа, 2004. — 548 с.
- Торопов, Н. А. Кристаллография и минералогия [Текст]: учеб. пособие / Н. А. Торопов, Л. Н. Булак. — Л.: Издательство литературы по строительству. — 1972. — 509 с.
- Сухарева, Л. В. Карбонатные наполнители для лакокрасочных материалов [Текст] / Л. В. Сухарева, Е. Н. Костовская, Г. Ю. Гладышев // Лакокрасочные материалы и их применение. — 1988. — № 5. — С. 14–16.
- Шляева, О. Л. Взаимодействие в системе карбонатный наполнитель — полиорганосилоксан [Текст] / О. Л. Шляева, В. А. Свидерский, А. Н. Проценко // Вестник национального технического университета «ХПИ». — 2004. — № 33. — С. 21–24.
- Кудеярова, Н. П. Меловые толщи Белгородской области: состав, структура и свойства [Текст] / Н. П. Кудеярова, В. В. Назарова, В. П. Рожков // Строительные материалы. — 2010. — № 8. — С. 55–57.
- Назарова, В. В. Реология меловых суспензий [Текст] / В. В. Назарова, Н. П. Кудеярова, М. С. Шиманская // Строительные материалы. — 2011. — № 9. — С. 39–42.
- Кривенько, П. В. Будівельне матеріалознавство [Текст] / П. В. Кривенько, К. К. Пушкарьова, В. Б. Барановський. — К.: Ліра, 2012. — 624 с.
- Свидерський, В. А. Фізико-хімічні властивості поверхні каолінів і каолінітвмісних глин та їх водних дисперсій [Текст] / В. А. Свидерський, В. Г. Сальник, Л. П. Черняк. — К.: Знання, 2012. — 168 с.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИРОДНОГО МЕЛА МЕСТОРОЖДЕНИЙ УКРАИНЫ

Реализация потенциальных возможностей месторождений карбонатов кальция важна при условии досконального изучения их минералогического состава. Особенно актуальна указанная задача на фоне широкого использования импортных карбонатных материалов в составе отделочных материалов украинского производства. Представлена количественная оценка с использованием метода ИК-спектроскопии и РФА природного мела разных регионов Украины в сравнении с турецкими кальцитами.

Ключевые слова: карбонат кальция, кальцит, доломит, арагонит, кварц, ИК-спектроскопия, полоса поглощения, интенсивность.

Аршинников Дмитрий Игоревич, здобувач, кафедра хімічної технології композиційних матеріалів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Україна, e-mail: igorlkm@ukr.net.

Свидерський Валентин Анатолійович, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімічної технології композиційних матеріалів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Україна, e-mail: xtum@Dkpi.ua.

Аршинников Дмитрий Игоревич, соискатель, кафедра химической технологии композиционных материалов, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Украина.

Свидерский Валентин Анатольевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии композиционных материалов, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Украина.

Arshynnikov Dmytro, National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Ukraine, e-mail: igorlkm@ukr.net.
Sviderskiy Valentyn, National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Ukraine, e-mail xtum@Dkpi.ua