

**Министерство образования Российской Федерации**  
**Томский политехнический университет**

---

**УТВЕРЖДАЮ**

**Декан ХТФ**

\_\_\_\_\_ **В.М. Погребенков**

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ **2007 г.**

**РАСЧЕТ СТРУКТУРНОЙ ФОРМУЛЫ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ**

**Методические указания**

**к лабораторному практикуму и самостоятельной работе по дисциплине «Физико-химические основы технологии керамики и огнеупоров» студентов 5 курса ХТФ направления 240100 «Химическая технология и биотехнология» специальности 240304 «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» очной формы обучения**

**ТОМСК 2007**

**УДК 666.3/7.001.24 (031)**

## **Расчет структурной формулы глинистых минералов**

**Методические указания** к лабораторному практикуму и самостоятельной работе по дисциплине «Физико-химические основы технологии керамики и огнеупоров» студентов 5 курса ХТФ направления 240100 «Химическая технология и биотехнология» специальности 240304 «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» очной формы обучения

**Составители:** д.т.н., доцент Вакалова Т.В.  
к.т.н., ассистент Ревва И.Б.

**Рецензент:** д.т.н., профессор Хабас Т.А.

**Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию методическим семинаром кафедры технологии силикатов протокол № 74 от 30.08.2007г.**

**Зав. кафедрой ТС,**  
д.т.н., профессор

**Верещагин В.И.**

**Председатель методической комиссии ХТФ**  
к.т.н., доцент

**Ушева Н.В.**

## ВВЕДЕНИЕ

Лабораторный практикум по дисциплине «Физико-химические основы технологии керамики и огнеупоров» с объемом аудиторных занятий 54 час. и самостоятельной работы – 135 час. является обязательной составной частью учебного процесса подготовки инженера специальности 240304 (250800) «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов».

Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе по дисциплине «Физико-химические основы технологии керамики и огнеупоров» предназначены для студентов 5 курса химико-технологического факультета очной формы обучения.

Основной целью методических указаний по выполнению лабораторного практикума и самостоятельной работы студента является закрепление знаний по основным теоретическим положениям лекционного курса и получение практических навыков исследования глинистого сырья, оценки пригодности его для технологии керамических материалов.

Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе по дисциплине «Физико-химические основы технологии керамики и огнеупоров» содержат теоретические положения по тематике лабораторной работы, методики выполнения работ, перечень вопросов для коллоквиума, правила оформления и защиты отчета и варианты индивидуальных заданий для самостоятельной работы.

Отчеты по лабораторной работе составляются каждым студентом индивидуально в последовательности, приведенной в данных методических указаниях с обязательным представлением и обсуждением результатов выполнения лабораторной работы в обработанном виде и выводов.

*Отчет включает:*

- титульный лист (форма ТПУ).
- содержание.
- общие выводы и заключение по теме.
- список используемой литературы.

## **1 Особенности структуры основных глинообразующих минералов**

В результате многочисленных исследований комплексом современных физико-химических методов анализа, установлено, что абсолютное большинство глинистых минералов является кристаллическим и имеет слоистые структуры, и вместе со слюдами, хлоритами и т.п. входит в обширную группу слоистых силикатов, в которых кремнекислородные тетраэдры ассоциированы друг с другом, а иногда с алюмокислородными тетраэдрами, в двумерные плоские

сетки. Эти сетки обычно не существуют в изолированном виде и комбинируются с сетками из октаэдров, вершинами которых являются анионы  $O^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$  внутри которых находятся катионы  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  и т.д., образуя силикатные слои.

## 1.1 Классификация глинистых минералов

Приводимая ниже классификация глинистых минералов основана на имеющихся в настоящее время данных об их строении и составе (таблица 1.1).

Таблица 1.1 - Классификация глинистых минералов

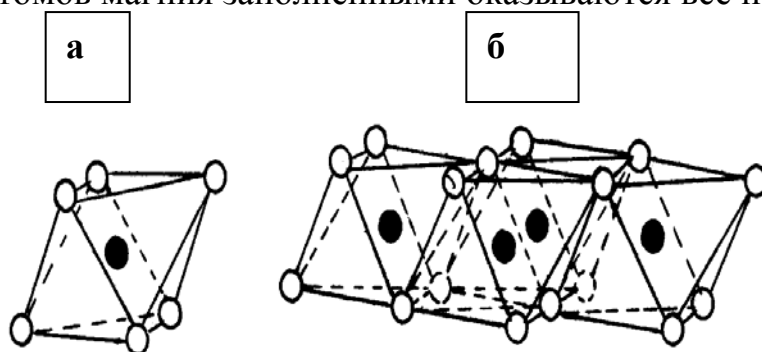
Тип минерала	Группа
1. Аморфные	группа аллофана
2. Кристаллические минералы: 2.1. Двухслойный тип (слоистые структуры состоят из пакетов, содержащих один слой кремнекислородных тетраэдров и один слой алюмокислородогидроксильных октаэдров).	а) изометрические: группа каолинита (каолинит, накрит, диккит); б) удлиненные: группа галлуазита
2.2. Трехслойный тип (слоистые структуры, состоящие из 2-х слоев кремнекислородных тетраэдров и одного алюмокислородогидроксильного октаэдра, расположенного между ними)	1. Разбухающая решетка: а) изометрические: группа монтмориллонита (монтмориллонит, соконит), вермикулит; б) удлиненные: группа монтмориллонита (нонtronит, сапонит, гекторит); 2. Неразбухающая решетка: группа иллита
2.3. Правильные смешаннослоистые типы (упорядоченно расположенные пачки слоев различных типов)	группа хлорита
2.4. Типы цепочечных структур (роговообманковые цепочки кремнекислородных тетраэдров, которые соединены друг с другом посредством октаэдрических групп состоящих из $Al^{3+}$ и $Mg^{2+}$ и окруженных кислородом $O^{2-}$ и гидроксидом $OH^-$ )	группа аттапульгита, сепиолита, палыгорскита

Предложенная классификация основывается на структурных особенностях глинистых минералов.

В основе строения атомных решеток большинства глинистых минералов лежат два структурных элемента.

Первый структурный элемент состоит из двух слоев плотноупакованных атомов кислорода или гидроксильных групп, между которыми в октаэдрической координации расположены атомы алюминия Al, железа Fe или магния Mg так, что они равноудалены от 6 кислородов или гидроксидов (рисунок 1.1). Если в этих положениях находятся атомы алюминия, они заполняют лишь 2/3

всех возможных положений, чтобы уравновесить структуру, которая в этом случае является структурой гидрагиллита и имеет формулу  $Al_2(OH)_6$ . При наличии атомов магния заполненными оказываются все положения, уравновешенная структура является в этом случае структурой брусита с формулой  $Mg_2(OH)_6$ . Это так называемый октаэдрический слой.

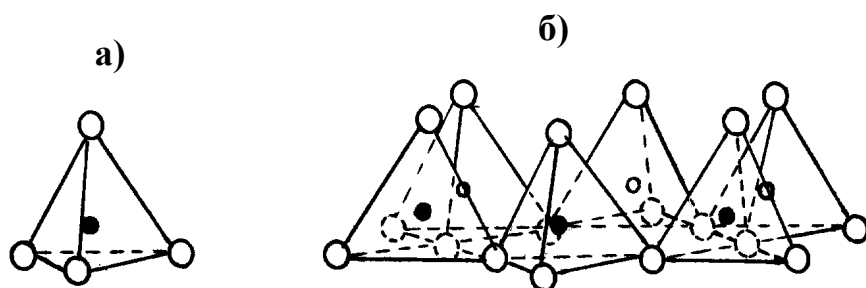


**Рисунок 1.1 - Схематическое изображение отдельного октаэдра (а) и октаэдрической сетки структуры (б):**  $\circ$   $\circ$  – гидроксилы,  $\bullet$  – катионы алюминия  $Al^{+3}$ , магния  $Mg^{+2}$  и т. д.

Второй элемент структуры построен из кремнекислородных тетраэдров. В каждом тетраэдре атом кремния равноудален от четырех атомов кислорода или гидроксильных групп в зависимости от требований баланса структуры, образованной тетраэдрами с атомами кремния в их центрах. Это тетраэдрический слой (рисунок 1.2).

Структура этого элемента подобна структуре слоя из кремнекислородных тетраэдров в слоистых минералах с тем лишь отличием, что она имеет бесконечную протяженность только в одном направлении. Цепи связаны

вместе атомами алюминия или магния, расположенными так, что каждый из них окружен шестью "активными" атомами кислорода. Активными являются те атомы кислорода, которые имеют лишь одну связь с кремнием и, следовательно, находятся на краях цепей и в вершинах тетраэдров.



**Рисунок 1.2 - Схематическое изображение кремнекислородного тетраэдра (а) и сетки тетраэдров, расположенных по гексагональному мотиву (б):**  $\circ$ ,  $\circ$  - атомы кислорода,  $\bullet$ ,  $\bullet$  - атомы кремния

Тетраэдры расположены так, что вершины каждого из них направлены в одну и ту же сторону, а основания находятся в одной и той же плоскости. В структуре этого слоя можно выделить три уровня. На первом уровне в виде ажурной сетки находятся атомы кислорода. На втором уровне находятся атомы кремния, каждый из которых лежит в выемке, образованной тремя соприкасающимися атомами кислорода первого уровня, вследствие чего они в совокупности образуют гексагональную сетку. На третьем уровне находятся гидроксильные группы, причем каждый гидроксил расположен в вершине тетраэдра

Тетраэдры расположены так, что вершины каждого из них направлены в одну и ту же сторону, а основания находятся в одной и той же плоскости. В структуре этого слоя можно выделить три уровня. На первом уровне в виде ажурной сетки находятся атомы кислорода. На втором уровне находятся атомы кремния, каждый из которых лежит в выемке, образованной тремя соприкасающимися атомами кислорода первого уровня, вследствие чего они в совокупности образуют гексагональную сетку. На третьем уровне находятся гидроксильные группы, причем каждый гидроксил расположен в вершине тетраэдра

Тетраэдры расположены так, что вершины каждого из них направлены в одну и ту же сторону, а основания находятся в одной и той же плоскости. В структуре этого слоя можно выделить три уровня. На первом уровне в виде ажурной сетки находятся атомы кислорода. На втором уровне находятся атомы кремния, каждый из которых лежит в выемке, образованной тремя соприкасающимися атомами кислорода первого уровня, вследствие чего они в совокупности образуют гексагональную сетку. На третьем уровне находятся гидроксильные группы, причем каждый гидроксил расположен в вершине тетраэдра

прямо над атомом кремния. Нецентрированная гексагональная сетка может рассматриваться как образованная тремя системами рядов атомов кислорода, пересекающихся под углом в  $120^\circ$ . Расстояние  $O-O$  в тетраэдрическом слое равно  $0,255$  нм, а пространство, доступное для иона, в тетраэдрической координации имеет размер примерно  $0,055$  нм. Толщина этого структурного элемента в структурах глинистых минералов  $0,493$  нм; каждый из них имеет расстояние от центра до центра примерно  $0,21$  нм.

Как в тетраэдрическом, так и в октаэдрическом слое имеют место изоморфные замещения. В октаэдрическом слое каолинита ион алюминия  $Al^{3+}$  может быть частично замещен ионом железа  $Fe^{2+}$  и даже галлия, что наблюдается в некоторых пресноводных глинах. Наиболее часты изоморфные частичные замещения в сочетаниях слоев  $2:1$ . Так ион кремния  $Si^{4+}$  может быть замещен ионом алюминия, а ион алюминия в октаэдрическом слое ионами железа, магния, цинка, никеля и др. Замещение иона алюминия, например, ионом магния может быть двойным:

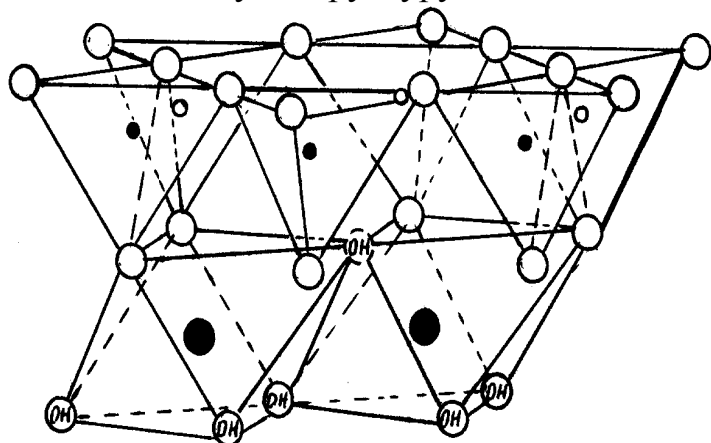
- а) один ион алюминия - на один ион магния ( $1Al^{3+} \rightarrow 1Mg^{2+}$ )
- б) два иона алюминия - на три иона магния ( $2Al^{3+} \rightarrow 3Mg^{2+}$ )

В первом случае не все октаэдрические позиции окажутся замещенными, и тетраэдрический слой будет касаться своими вершинами  $2/3$  кислородных вершин оснований октаэдров. Во втором случае все октаэдрические позиции окажутся замещенными.

Минерал первого вида замещения называют диоктаэдрическим, второго вида замещения - триоктаэдрическим.

## 1.2 Кристаллическая структура каолинитовых минералов

Каолинит и минералы каолинитовой группы (накрит, диккит, галлуазит) имеют слоистую структуру. Каждый из слоев состоит из одной кремнекислородной тетраэдрической сетки и одной



алюмокислородо-гидроксильной октаэдрической сетки, сочлененных в единый слой так, что вершины тетраэдров примыкают к вершинам октаэдров (рисунок 1.3).

**Рисунок 1.3 - Схематическое изображение структуры каолинитового слоя: 1 – анион кислорода  $O^{2-}$ ; 2 – гидроксильная группа  $OH^1$ ; 3 – катион алюминия  $Al^{3+}$ ; 4 - катион кремния  $Si^{4+}$**

Все вершины кремнекислородных тетраэдров направлены в одну и ту же

сторону - по направлению к середине структурного элемента, образованного кремнекислородным и октаэдрическим слоями. Размеры тетраэдрических и октаэдрических единиц в направлениях «*a*», и «*b*» очень близки, поэтому легко образуются сложные октаэдрическо - тетраэдрические слои.

В слое, общем для октаэдрических и тетраэдрических групп, две трети атомов являются общими для атомов кремния и алюминия, причем в этих позициях гидроксилы замещены атомами кислорода. В октаэдрическом листе только 2/3 возможных позиций заняты атомами алюминия. Существуют три возможности правильного заполнения октаэдрического слоя атомами алюминия. Считается, что атомы алюминия должны размещаться таким образом, чтобы два алюминия разделялись гидроксидом сверху и снизу, располагаясь по гексагональному мотиву в одной плоскости в центре октаэдрического листа. Гидроксильные группы расположены таким образом, что каждая группа находится непосредственно ниже отверстия гексагональной сетки кислородных атомов в тетраэдрическом листе.

Минералы каолинитовой группы слагаются листоватыми структурными единицами описанного выше типа, вытянутыми в направлениях «*a*» и «*b*» и расположенными друг над другом в направлении «*c*». Толщина этих структурных единиц составляет около 0,7 нм.

Различия между минералами - членами каолинитовой группы заключаются в способе наложения элементарных слоев друг на друга, а также, вероятно, в том положении среди возможных позиций, которое занимают атомы алюминия в октаэдрических слоях.

Благодаря тому, что плоскости атомов кислорода и гидроксидов в соседних структурных единицах находятся друг против друга, эти единицы связаны довольно прочно межслоевой водородной связью. Плоскость между элементарными слоями является плоскостью спайности. Однако в каолините эта спайность не столь совершенна, как в некоторых других глинистых минералах, где плоскости атомов кислорода образуют границы элементарных структурных единиц таким образом, что здесь отсутствуют водородные связи. Ввиду этого каолинит не очень легко диспергирует в воде на мельчайшие единицы.

Многие исследователи установили факт существования каолинитового минерала, обладающего менее совершенной степенью окристаллизованности, чем описанный выше хорошо окристаллизованный каолинитовый минерал. Бриндли с соавторами детально исследовали некоторые образцы довольно плохо окристаллизованного каолинита. Они установили, что в плохо окристаллизованном каолините структура очень неупорядочена в направлении оси «*b*». По их мнению, существует некоторая беспорядочность в распределении атомов алюминия среди октаэдрических позиций. 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  $Al^{3+}$

на  $Mg^{2+}$  в каолининовых 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. Изоморфные примеси могут быть главной причиной разупорядочения осадочных каолинитов. 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.

*Галлуазит* как представитель каолининовой группы может существовать в двух формах, одна из которых имеет состав  $(OH)_8Si_4Al_4O_{10}$ , а другая –  $(OH)_8Si_4Al_4O_{10} \cdot 4H_2O$ . При относительно низких температурах ( $60^\circ C$ ) последняя форма необратимо дегидратируется и переходит в первую форму. Базальное межплоскостное расстояние дегидратированного галлуазита составляет около 0,72 нм, т.е. примерно равно толщине каолининового слоя, а базальное межплоскостное расстояние гидратированного галлуазита примерно соответствует 1,01 нм. Разница, равная 0,29 нм, приблизительно отвечает толщине одного молекулярного слоя воды.

Галлуазитовые минералы построены последовательными слоями такого же структурного состава, как и слои, слагающие каолинит. Эти слои наложены друг на друга таким образом, что их оси «с» совпадают, а по направлениям «а» и «b» слои беспорядочно смещены относительно друг друга.

Высокогидратированная форма галлуазита состоит из каолининовых слоев, разделенных единичным молекулярным слоем водных молекул. Переход в гидратированную форму вызывается потерей межслоевых водных молекул. По данным Бриндли при низких температурах ( $60 - 75^\circ C$ ) происходит только частичная дегидратация, а для полного удаления межслоевой воды необходима температура порядка  $400^\circ C$ . Межслоевая вода может быть замещена другими полярными молекулами, но не более чем единичным слоем молекул. Кристаллической решетке галлуазита, как и упорядоченного каолинита, в основном не свойственны замещения. На поверхности частиц галлуазита поэтому отсутствуют заряды, возникающие в результате таких замещений.

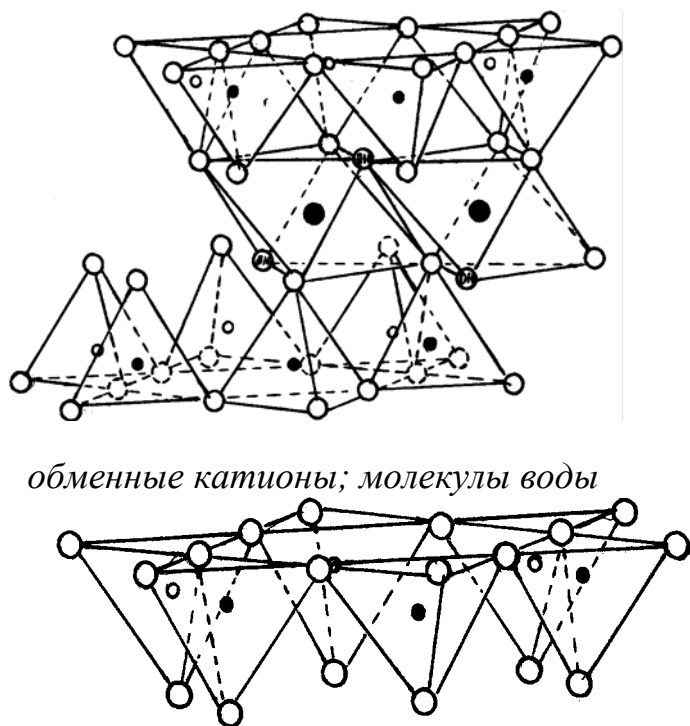
### ***1.3 Кристаллическая структура монтмориллонитовых минералов***

Структура монтмориллонита слагается двумя слоями кремнекислородных тетраэдров, разделенными в центре октаэдрическим алюмокислородногидроксильным слоем. Все вершины тетраэдров повернуты в одном направлении к центру слоя. Тетраэдрические и октаэдрические слои связаны так, что вершина тетраэдров каждого кремнекислородного слоя и один из гидроксильных слоев



октаэдрического слоя образуют общий слой. Общими атомами для тетраэдрического и октаэдрического слоев являются атомы кислорода вместо гидроксидов. Эти слои бесконечны в направлениях «а» и «b» и накладываются друг на друга в направлении «с».

При наложении таких кремнекислородно - алюмокислородно-кремнекислородных структурных единиц кислородные слои каждой структурной единицы находятся рядом с кислородами соседних структурных единиц, вследствие этого между ними существует очень слабая связь и совершенная спайность. Характерная особенность монтмориллонитовой структуры заключается в том, что молекулы воды и других полярных жидкостей могут входить в межслоевые пространства, вызывая набухание решетки в направлении оси «с». В противоположность галлуазиту межслоевые слои полярных молекул у монтмориллонита могут иметь толщину в несколько молекулярных слоев. Параметр монтмориллонита по оси «с» не имеет постоянной величины и изменяется от 0,96 нм (при отсутствии полярных молекул между элементарными слоями) до почти полного разделения слоев в некоторых случаях (рисунок 1.4).



**Рисунок 1.4-** Схематическое изображение структуры монтмориллонита :  $\circ$  – кислород  $O^{2-}$ ;  $\circ$  – гидроксил  $OH^1$ ;  $\bullet$  – алюминий  $Al^{3+}$ ;  $\circ \bullet$  – кремний  $Si^{4+}$

Между силикатными слоями находятся обменные катионы, и межплоскостные расстояния по оси «с» полностью дегидратированного монтмориллонита в некоторой степени зависят от размеров межслоевых катионов: чем крупнее катионы, тем это расстояние больше. Толщина водных слоев между силикатными слоями также зависит от природы обменных катионов при данном давлении паров воды. В обычных условиях монтмориллонит с натрием в качестве обменного иона часто имеет один молекуляр-

ный слой молекул воды и его межплоскостное расстояние в направлении оси «с» составляет около 1,25 нм; в случае присутствия обменного кальция монтмориллонит обычно имеет два слоя водных молекул и межплоскостное расстояние по оси «с» около 1,55 нм. Способность к набуханию – свойство обратимое, тем не менее, структура полностью сжимается при удалении всех межслоевых полярных молекул. В этом случае, однако, трудно и даже невозможно

придать структуре способность вновь набухать.

Химическая формула монтмориллонита имеет вид:  $(OH)_4Si_8Al_4O_{20} \cdot nH_2O$ , а теоретический состав без межслоевого материала:  $SiO_2$  – 66,7%,  $Al_2O_3$  – 28,3%,  $H_2O$  – 5%. Монтмориллонит всегда отличается от приведенной теоретической формулы в результате замещений в его кристаллической решетке: кремний в тетраэдрической координации замещается алюминием и, возможно, фосфором, или в октаэдрическом слое алюминий замещается магнием, железом, цинком, никелем, литием и т.д.

В тетраэдрическом слое замещение  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$  ограничено, по-видимому, 15-тью процентами. Замещение  $Al^{3+}$  на  $Mg^{2+}$  может идти как при замене одного атома  $Al^{3+}$  одним атомом  $Mg^{2+}$ , так и путем замены двух атомов  $Al^{3+}$  тремя атомами  $Mg^{2+}$ . В пределах октаэдрического слоя количество замещений может широко варьировать от небольшого числа до почти полного замещения алюминия.

Если  $Mg^{2+}$  полностью заполняет октаэдрические позиции, минерал называется сапонитом, при полном замещении алюминия железом – нонтронитом, хромом – волконскоитом, цинком – соконитом. Радиус иона  $Mg^{2+}$  равен 0,065 нм, а иона  $Fe^{3+}$  – 0,067 нм. Эти ионы слишком велики, чтобы строго соответствовать решетке монтмориллонита; в результате монтмориллонитовые минералы со значительными замещениями этими ионами подвержены направленным напряжениям, проявляющимся в удлинённой щепкоподобной или игольчатой форме частиц.

Следующая причина, по которой монтмориллониты всегда отличаются от теоретической формулы, состоит в том, что кристаллическая решетка этого минерала вследствие указанных замещений всегда неуравновешенна. Такая несбалансированность может обуславливаться замещениями ионов разной валентности как в тетраэдрической, так и в октаэдрической сетках. Неуравновешенность в одной из этих сеток может компенсироваться частично (но лишь частично) замещениями в других сетках структурного слоя. Так, замещение  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$  могут быть частично скомпенсированы за счет заполнения более 2/3 октаэдрических положений. Компенсация может также происходить благодаря замещениям атомов кислорода октаэдрического слоя на ОН - группы. Существенно, что замещения в решетке монтмориллонита совместно с внутренними компенсирующими замещениями всегда вызывают почти один и тот же результирующий отрицательный заряд решетки. Согласно данным многих анализов, такой заряд равен примерно 0,66 на элементарную ячейку. Результирующий отрицательный заряд уравнивается обменными катионами, адсорбированными между структурными слоями и вокруг их краев, и равен примерно 2/3 единицы на элементарную ячейку. Для его достижения требуется, например, замещение каждого шестого  $Al^{3+}$  на  $Mg^{2+}$  или каждого шестого  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$ .

Самыми распространенными разновидностями монтмориллонита, встречающимися в природе, являются диоктаэдрические глиноземистые монтмориллониты, в которых только очень небольшая часть алюминия замещена магнием или железом, а замещение кремния алюминием в тетраэдрах обычно совсем незначительно.

## 1.4 Кристаллическая структура иллитовых (гидрослюдистых) минералов

Основной структурной единицей гидрослюдистых минералов является слой, сложенный из двух слоев кремнекислородных тетраэдров с октаэдрическим слоем между ними (рисунок 1.5).

Вершины всех тетраэдров в каждом кремнекислородном слое повернуты к центру структурной единицы и связаны с октаэдрическим слоем в элементарный слой путем соответствующего замещения гидроксидов атомами кислорода. Эта структурная единица идентична структурным единицам, слагающим структуру монтмориллонита, за исключением того, что некоторая часть атомов кремния здесь всегда замещена алюминием, а образовавшийся недостаток зарядов сбалансирован ионами калия.

Во многих хорошо окристаллизованных слюдах 1/4 часть атомов кремния замещена атомами алюминия. Элементарный слой в направлениях «а» и «b» бесконечен; слой накладывается друг на друга в направлении «с». Ионы калия

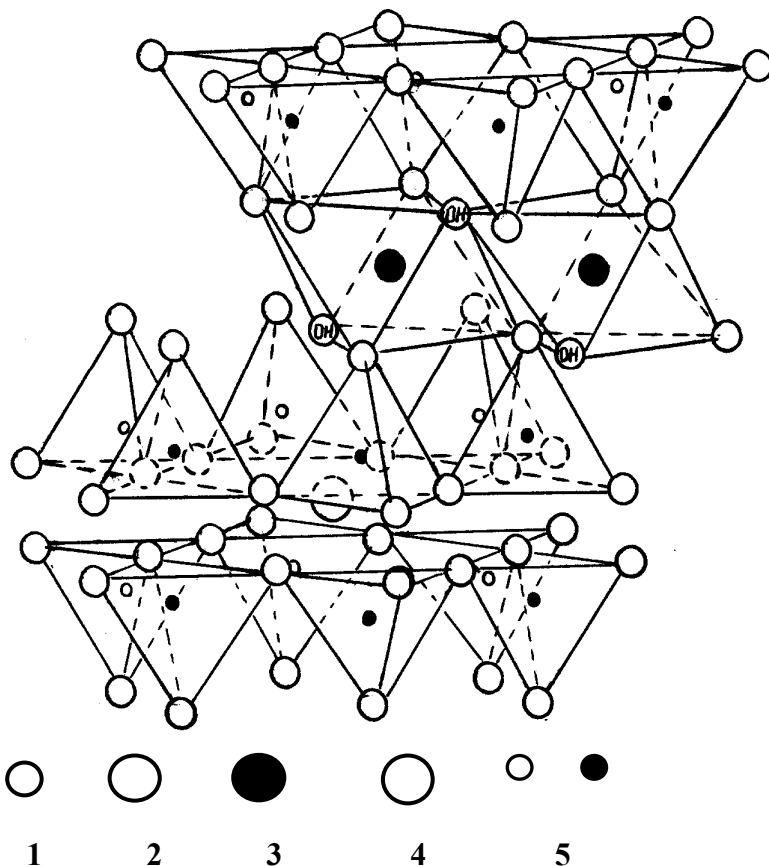


Рисунок 1.5- Схематическое изображение структуры гидрослюды: 1 – кислород  $O^{2-}$ ; 2 – гидроксил  $OH^{-1}$ ; 3 – алюминий  $Al^{+3}$ ; 4 – калий  $K^{+}$ ; 5 - кремний  $Si^{+4}$

располагаются между элементарными слоями, где они помещаются точно в гексагональных пустотах поверхности кислородного слоя. Соседние слои накладываются друг на друга таким образом, что ион калия отстоит на равных расстояниях от 12 атомов кислорода, по шести в каждом слое. Толщина этого силикатного элементарного слоя составляет приблизительно 1,0 нм.

Слюды могут быть диоктаэдрическими или триоктаэдрическими; кроме того, существуют большие различия в характере заселения октаэдрических позиций; возможны также различия в способе наложения одного силикатного слоя на другой.

Так, мусковит является диоктаэдрической слюдой со структурной формулой  $(OH)_4 K_2 (Si_6 Al_2) Al_4 O_{20}$ , а биотит - это триоктаэдрическая слюда, в которой октаэдрические позиции заня-

ты преимущественно магнием и железом. Существует большое число полиморфных модификаций биотита в зависимости от количества силикатных слоев в элементарной ячейке и способа наложения их друг на друга.

*Иллитовые глинистые минералы*, по-видимому, отличаются от хорошо окристаллизованных слюд относительно меньшим замещением кремния алюминием в тетраэдрах, меньшим содержанием калия и некоторой беспорядочностью в наложении силикатных слоев. Кроме того, между силикатными слоями иллитовых минералов может присутствовать небольшое количество воды.

Структура иллита отличается от структуры монтмориллонита несколькими важными особенностями. Дефицит заряда у иллита, вызванный замещениями в пределах элементарного слоя, составляет примерно 1,30 - 1,50 по сравнению с приблизительно 0,65 у монтмориллонита. Этот дефицит заряда у иллита локализован, главным образом, в кремнекислородном слое и, следовательно, расположен близ поверхности элементарных слоев, в то время как в монтмориллоните дефицит заряда часто, а возможно и почти всегда, связан с октаэдрическим слоем, расположенным в центре элементарного слоя. В иллите катионом, балансирующим недостаток заряда в элементарных слоях, является главным образом калий, располагающийся между элементарными слоями. Благодаря этим различиям положение элементарных слоев в структуре иллита более или менее фиксировано так, что полярные ионы не могут внедряться между ними и вызывать набухание. Кроме того, межслоевые уравнивающие катионы необменные, за исключением тех, которые находятся на краях слоев.

В воде частицы плохо окристаллизованного иллита сильно дезагрегируются, а частицы хорошо окристаллизованных разновидностей иллитов дезагрегируются слабее. Эта дезагрегация осуществляется по спайности между силикатными элементарными слоями.

## **2 Расчет структурной формулы основных глинистых минералов (монтмориллонита, каолинита, гидрослюды)**

Химическая формула является постоянной минерала и отражает его кристаллохимическую природу. Однако, как известно, химический состав минерала может меняться в широких пределах при анализе различных проб даже одного минералогического состава. Поэтому химическая формула анализируемого образца должна быть написана так, чтобы в каждом отдельном случае можно было отразить как изменчивость и непостоянность химического состава, так и неизменности его кристаллохимической структуры. В этом и состоит отличие минерала от простого химического соединения, которое имеет всегда постоянный химический состав.

Необходимо отметить, что, в общем случае, расчеты кристаллохимических формул глинистых минералов являются довольно трудной задачей, поскольку:

- трудно получить мономинеральную фракцию глинистого минерала, часто ее невозможно выделить в чистом виде, тогда перед расчетом необходимо

установить с помощью комплекса физико-химических методов анализа (ДТА, РФА, ИКС, петрографии) качественный минералогический состав глинистой фракции;

- глинистые смеси обычно состоят из минералов, имеющих одинаковый химический состав, поэтому при расчете их кристаллохимических формул в большинстве случаев не приходится исходить из содержания какого-либо элемента, характерного только для одного из минералов смеси;

- все глинистые минералы содержат много воды и точно определить так называемую конституционную воду  $H_2O^+$  не всегда представляется возможным.

## **2.1 Методика расчета кристаллохимической формулы глинистых минералов**

Как уже отмечалось, для расчета структурных формул по данным химического анализа необходимо привлечение данных, которые бы указывали, к какому структурному типу относится данный минерал.

Для частного случая расчета достаточно исходить из того, что “анионный каркас” по своему строению и составу постоянен для силикатных слоев всех глинистых минералов определенной группы. Для *слюд*, *гидрослюд*, и *монтмориллонитов* он пропорционально задается формулой  $[O_{10}(OH)_2]^{22-}$ , для минералов *каолинитовой группы* - формулой  $[O_5(OH)_4]^{14-}$ . Числа катионов получаются из атомных количеств, вычисленных обычным образом, умножением на такой множитель, при котором суммарная валентность всех катионов была пропорциональна 22 или 14. После чего катионы помещаются в формуле с учетом тех особенностей строения силикатных слоев, которые определяют характер и число ионов, занимающих тетраэдрические и октаэдрические положения в слоистых силикатах.

### **2.1.1 Расчет структурной формулы монтмориллонита**

В основу расчета формулы *монтмориллонита* по Борнеман - Старынкевич положена сумма ионов тетраэдрической и октаэдрической координации, равная шести - для диоктаэдрического типа и семи - для триоктаэдрического.

*Пример расчета:*

Исходный химический состав глинистой пробы (фракции мельче 0,001 мм):  $SiO_2$  – 37,47 %;  $Al_2O_3$  – 15,40 %;  $Fe_2O_3$  – 2,56 %;  $MgO$  – 0,33 %;  $CaO_{обм}$  -2,00 %;  $MgO_{обм}$  - 0,23 %;  $Na_2O_{обм}$  -0,24 %;  $H_2O^+$  – 4,40 %;  $H_2O^-$  - 7,68 %., сумма -

Сумма оксидов, принадлежащих основному глинистому минералу в тонких фракциях глин, всегда отличается от 100 %, ввиду полиминеральности глинистого сырья.

Поэтому расчет начинается с приведения исходного химического состава глинистого остатка к 100% и состоит из следующих этапов:

1) *Пересчет исходного состава к 100 %*, т.е. содержание каждого оксида умножается на коэффициент  $K = \frac{100}{\Sigma \text{оксидов}}$ .

2) *Расчет атомных отношений катионов "a"*. Для этого содержание каждого оксида в составе, приведенном к 100 %, делят на молекулярную массу этого оксида и умножают на число катионов в формуле оксида.

Например, для Al:

$$a_{Al} = \frac{21,94 \cdot 2}{102} = 0,4302.$$

Поскольку для оксидов, содержание которых мало, "а" - оказывается очень малой величиной, его увеличивают, умножая на  $10^4$ , т.е. для Al – атомное отношение равно 4302.

3) *Вычисление суммы атомных отношений* для основных катионов минерала (без обменных катионов):  $aSiO_2 + aAl_2O_3 + aFe_2O_3 + \dots = 13760$ .

4) Определяют *делитель*, для чего сумму атомных отношений делят на число катионов в октаэдрическом и в тетраэдрическом слоях (для минералов диоктоэдрического типа оно равно 6):

Делитель равен  $13760 : 6 = 2293$ .

5) *Расчет доли каждого катиона* в формуле путем деления атомного отношения оксида на делитель. Например, доля Al равна  $4302 : 2293 = 1,87$ .

6) *Расчет доли "O" и "OH"*.

Для этого вычисляют сумму валентностей катионов ( $W_k$ ) путем умножения доли каждого катиона на валентность катиона, которая ( $W_k$ ) в формуле всегда равна валентности анионов ( $W_a$ ), например,  $W_{Al} = 1,87 \cdot 3 = 5,61$ .

Так как общее количество кислородов и гидроксидов в структуре монтмориллонита равно 12, т.е.  $(O_x, OH_{12-x})_{12}$ , а их валентность  $W_a = W_k$ , то  $W_k = 2x + (12 - x)$  откуда  $x = W_k - 12$ , где  $x$  - число кислородов,  $(12 - x)$  - число гидроксидов.

Например, пусть  $\Sigma(W_k) = 22,37$ , тогда  $X = W_k - 12 = 22,37 - 12 = 10,37$ , т.е. число кислородов ( $x$ ) равно 10,37, а число гидроксильных групп –  $(12 - 10,37) = 1,63$ .

7) *Расчет доли связанной и межслоевой воды:*

*количество связанной воды* - по количеству  $OH^-$  :

$$OH^- = (12 - x) \times \text{Делитель (Д)}$$

*количество межслоевой воды* - по количеству  $H_2O$ :

$3\text{H}_2\text{O} = 6 \times \text{Д}$ , где 6 - суммарная валентность кислорода.

Все вычисления заносятся в таблицу по прилагаемой форме (таблица 2.1).

Полученные числа ионов распределяются между тетраэдрическими (квадратные скобки в формуле), октаэдрическими (круглые скобки) и межслойными положениями. При этом следует учесть, что на каждые десять атомов кислорода (О) приходится четыре тетраэдрические положения, которые заселяют все атомы Si (Si может занимать только тетраэдрические положения). Если число атомов Si меньше 4, то оставшиеся незанятые кремнием тетраэдрические положения дополняются до 4 из числа атомов Al. Остальные ионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$  и иногда  $\text{Ca}^{2+}$  помещаются в октаэдрические положения (круглые скобки перед квадратными), а  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  - межслойные положения (ставятся впереди формулы).

Так как катионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Li}^+$  могут занимать межслойные (обменные) положения и входить в октаэдрические слои глинистых минералов, то наиболее точно структурная формула может быть получена при наличии данных о поглощенном комплексе, т.е. о качественном и количественном составе обменных катионов.  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и т.д. будут помещены в структурной формуле не только в октаэдрическом, но и в обменном положении наряду с катионами  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и др.

### ***2.1.2 Расчет структурной формулы каолинита и гидрослюд***

Расчет структурных формул *каолинита и гидрослюд* (таблица 2.2, 2.3), также как и для монтмориллонита, начинается с приведения исходного химического состава глинистого остатка к 100 %, после чего на основании процентного содержания оксидов в химическом составе вычисляются их молекулярные количества, получаемые посредством деления процентного содержания на молекулярные массы (графа 3), и ионные количества катионов, получаемые путем умножения молекулярных количеств на число катионов в молекуле (графа 4). В графе 5 приводятся валентности, соответствующие тем количествам катионов, которые отмечены в графе 4. Они получаются умножением количества катионов на их валентность, после этого вычисляется суммарная валентность всех катионов. Искомые числа ионов, которые следует поместить в структурную формулу, во столько раз больше приведенных в графе 4, во сколько раз валентность анионного каркаса больше найденной суммарной валентности катионов. Поэтому 28 (для каолинита), 22 (для гидрослюд) в зависимости от количества ионов, помещенных в формулу, делятся на суммарную валентность (графа 5), и на найденный множитель (К) умножаются количества катионов (графа 4).

Полученные числа ионов (графа 6) распределяются между тетраэдрическими (квадратные скобки в формуле), октаэдрическими (круглые скобки) и межслойными положениями (таблица 2.2).

Таблица 2.1 – Расчет структурной формулы монтмориллонита

Хим. состав тон- кой фракции	Содержание, мас. %	Состав в пересчете на 100 %	а·10 <sup>4</sup> ·Х, где Х-число катионов	aSiO <sub>2</sub> +aAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + aFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =13760 Делитель = 13760 : 6 = 2293		
				атомные отношения	Доля катиона	валентности катионов (И <sub>к</sub> )
SiO <sub>2</sub>	37,47	53,21	8868	8868	3,87	15,48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,40	21,94	4302	4302	1,87	5,61
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,56	3,64	455	455	0,20	0,60
MgO	0,33	0,54	135	135	0,06	0,12
CaO <sub>обм</sub>	2,00	2,34	507	507	0,22	0,44
MgO <sub>обм</sub>	0,23	0,33	82	82	0,04	0,06
Na <sub>2</sub> O <sub>обм</sub>	0,24	0,34	109	109	0,04	0,04
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	4,40	6,26	6960	3737 <sup>x</sup>		22,37-12=10,37«O»
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	7,68	10,90	12102	13758 <sup>xx</sup>		1,63 «ОН»

<sup>x</sup> – по количеству OH = 1,63 · 2293 = 3747

<sup>xx</sup> – по количеству 3 H<sub>2</sub>O = 6 · 2293 = 13758.

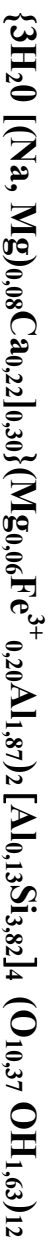




Таблица 2.2 - Расчет структурной формулы каолинита

Оксиды	Содержание, %	Молекулярные количества	Ионные количества	Валентности	Числа ионов при суммарной валентности катионов 28
1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	43,93	0,732	0,732	2,928	3,915
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,29	0,375	0,750	2,250	4,000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,05	0,006	0,012	0,036	0,07
MgO	0,15	0,004	0,004	0,008	0,021
CaO	0,28	0,005	0,005	0,010	0,026
K <sub>2</sub> O	0,16	0,002	0,004	0,004	0,021
Na <sub>2</sub> O	0,38	0,006	0,012	0,012	0,064
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	13,59	0,754	-----	-----	4,030

искомый множитель  $K = \frac{28}{5,248} = 5,35;$

число атомов Si -  $5,35 \times 0,732 = 3,91;$

Al -  $5,35 \times 0,75 = 4,0;$

и т.д.

число молекул H<sub>2</sub>O -  $5,35 \times 0,754 = 4,03.$

Согласно данным пересчета структурная формула *каолинита* имеет вид

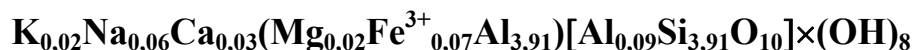


Таблица 2.3 - Расчет структурной формулы гидрослюдь

Оксиды	Содержание, %	Молекулярные количества	Ионные количества	Валентности	Числа ионов и молекул при суммарной валентности катионов 22
SiO <sub>2</sub>	51,40	0,856	0,856	3,4224	3,46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,61	0,222	0,444	1,332	1,80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,91	0,049	0,098	0,294	0,40
FeO	0,76	0,011	0,011	0,022	0,04
MgO	3,07	0,076	0,076	0,152	0,31
CaO	0,48	0,008	0,008	0,016	0,03
K <sub>2</sub> O	5,78	0,061	0,122	0,122	0,50
Na <sub>2</sub> O	0,64	0,010	0,020	0,020	0,08
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	5,96	0,330	-----	5,382	----
в т.ч. H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	-----	0,052	-----	-----	0,21
(OH) <sub>2</sub>	-----	0,252	-----	-----	1,02
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	-----	0,319	-----	-----	1,29

Указанные в таблице 2.3 0,330 “молекулы”  $\text{H}_2\text{O}^+$  представлены в данном случае не только гидроксильными группами “анионного каркаса”, но и катионами гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , которые совместно со щелочными катионами осуществляют связь между слоями. Действительно, если не предполагать наличия между слоями гидроксония, то для структурной формулы получится не 1 молекула  $\text{H}_2\text{O}$ , что соответствовало бы двум гидроксилам  $(\text{OH})_2$ , а  $\frac{22}{5,382} \times 0,330 = 1,35$  молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , что указывает на избыток атомов водорода, который может быть связан с присутствием гидроксония.

Пусть  $X$  - ионное количество гидроксония  $\text{H}_3\text{O}$ . Тогда на «воду» гидроксильных групп  $(\text{OH}^-)$  остается  $(0,330 - \frac{3}{2} \times X)$  молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

Сумма положительных валентностей с учетом гидроксония равна  $(5,382 + X)$ , поэтому коэффициент для получения конечных количеств атомов равен:

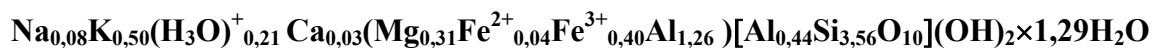
$$K = \frac{22}{5,382 + X}$$

Величина  $X$  должна иметь такое значение, чтобы при пересчете для “воды” гидроксильных групп была бы получена 1 молекула  $\text{H}_2\text{O}$ , т.е.

$$\frac{(0,330 - \frac{3}{2} \cdot X)}{5,382 + X} = 1 \quad X = 0,052;$$

$$K = \frac{22}{5,434} = 4,05$$

В соответствии с этим формула *гидрослюды* имеет вид:



Для минералов – сростков, например, монотермита и бейделлита, методы вычисления структурных формул по химическому составу пока не разработаны.

Необходимо отметить, что расчет структурной формулы несет большую информацию, поскольку позволяет представить характер изоморфных замещений в структуре, выявить качественно состав обменных катионов, что дает возможность прогнозировать поведение анализируемой пробы при ее технологической переработке.

В частности, например, наличие в составе обменных катионов преимущественно катиона кальция  $\text{Ca}^{+2}$  делает породу монтмориллонитовой природы практически ненабухающей; при значительном замещении катиона кремния  $\text{Si}^{+4}$  на  $\text{Al}^{+3}$  при обжиге в качестве одной из высокотемпературных фаз можно ожидать образование шпинели, а не модификаций кварца; изоморфные замещения в октаэдрическом слое  $\text{Al}^{+3}$  на  $\text{Fe}^{+2}$  и  $\text{Mg}^{+2}$ , наличие  $\text{Al}^{+3}$  в четверной координации, а также значительная замена кислорода на гидроксильную группу повышает активность глины при спекании.

Таблица 3.1 – Химический состав глинистой фракции (размером менее 0,005 мм)

Шифр пробы	Содержание оксидов, мас. %										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	MgO <sub>обм.</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>обм.</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>		
проба 1	33,16	13,18	3,81	1,02	2,10	0,15	0,15	4,70	6,33		
проба 2	38,37	13,45	2,65	0,70	1,00	0,41	0,14	5,45	6,80		
проба 3	35,30	13,70	4,28	0,54	1,80	0,25	0,15	5,02	6,60		
проба 4	31,47	14,16	2,63	0,60	2,30	0,16	0,10	4,89	6,97		
проба 5	34,26	11,57	1,96	1,26	1,40	0,12	0,40	4,39	6,20		
проба 6	32,63	13,86	3,55	0,43	1,90	0,80	0,05	4,75	7,03		
проба 7	35,52	16,09	4,29	0,61	2,00	0,19	0,40	5,08	6,94		
проба 8	35,17	17,22	3,24	0,98	3,14	0,14	0,02	2,42	6,00		
проба 9	28,37	28,35	-	0,14	0,10	-	0,13	-	10,82		
проба 10	29,61	27,14	-	0,10	0,10	-	-	-	10,17		
проба 11	28,80	27,48	-	0,25	0,11	-	0,05	-	9,53		
проба 12	22,55	22,55	-	-	-	-	0,93	-	10,46		
проба 13	25,55	14,06	-	0,19	0,22	-	0,82	-	8,66		
проба 14	27,17	22,97	0,37	-	-	-	-	-	9,43		
проба 15	29,23	28,83	-	-	0,30	-	0,73	-	10,12		

Кроме того, наличие в вещественном составе легкоплавких глин и суглинков достаточно большого количества аморфизированной составляющей (до 28 %) определяет их пирохимическую активность как способность слагать механически прочную структуру изделий в результате реакций в твердом состоянии при обжиге ниже температуры спекания (до 600-700 °С), главным образом, с составом и состоянием коллоидов, которые цементируют глинистые частицы и способствуют их припеканию в твердом состоянии.

### **3 Варианты индивидуальных заданий для расчета структурной формулы глинистых минералов**

Расчет структурной формулы глинистого минерала проводится на основе химического состава тонких фракций, приведенных в таблице 3.1.

Для выбора методики расчета необходимо установить тип глинистого минерала (каолинит  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ , монтмориллонит  $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O \cdot nH_2O$  или гидрослюда  $0,2K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,5H_2O \cdot nH_2O$ ), что производится на основании определения мольного отношения  $SiO_2 / Al_2O_3$ .

### **4 Список литературы**

1. Грим Р. Минералогия глин. - М.: Изд-во иностр. лит., 1956. - 454 с.
2. Грим Р. Минералогия и практическое использование глин. - М.: Изд-во иностр. лит., 1967. - 510 с.
3. Вопросы минералогии глин /Под ред. В.П. Петрова - М.: Изд-во иностр. лит., 1962. - 463 с.
4. Уоррел У. Глины и керамическое сырье. - М.: Мир, 1978. - 237с.
5. Августиник А.И. Керамика. - Л.: Стройиздат, 1975. - 590с.

Составители:      доцент кафедры ТС      Вакалова Татьяна Викторовна  
                         ассистент кафедры ТС      Ревва Инна Борисовна

Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе по дисциплине «Физико-химические основы технологии керамики и огнеупоров» студентов 5 курса ХТФ направления 240100 «Химическая технология и биотехнология» специальности 240304 «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» очной формы обучения

Подписано к печати  
Формат 60 x 84/16. Бумага писчая № 2.  
Плоская печать. Усл. печ. л.    Уч. изд. л.  
Тираж 50 экз. Заказ    . Цена свободная, №  
ИПФ ТПУ. Лицензия ЛТ № 1 от 18.07.94.  
Ротапринт ТПУ. 634050, Томск, пр. Ленина, 30