

УДК 691.4; 553.61
DOI: 10.18799/24131830/2025/6/4764
Шифр специальности ВАК: 2.1.5, 1.6.10
Научная статья

Характеристика и сырьевая база кремнисто-карбонатных пород как сырья для производства синтетического волластонита

В.Д. Котляр, Ю.В. Терехина[✉], К.А. Лапунова, И.В. Мальцева

Донской государственный технический университет, Россия, г. Ростов-на-Дону

[✉]yuliya-2209@mail.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования обусловлена необходимостью организации производства синтетического волластонита – $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, являющегося ценным материалом для многих отраслей промышленности, так как запасы природного волластонита в России очень ограничены, и он всегда загрязнён посторонними примесями, в связи с чем запросы различных отраслей не могут быть удовлетворены. Перспективным направлением для организации производства синтетического волластонита является использование опаловых кремнисто-карбонатных пород с малым содержанием оксидов железа. **Цель:** получить на основе опаловых кремнисто-карбонатных пород синтетический волластонит, который по своему составу и свойствам будет востребован во многих отраслях промышленности и прежде всего в производстве строительной керамики светлой окраски и высокой степени спекания. **Объекты:** месторождения и крупные проявления опаловых кремнисто-карбонатных пород с содержанием оксидов железа менее 2 % и небольшим содержанием глинистых минералов и кварца. **Методы:** методики количественного химического анализа опаловых кремнисто-карбонатных пород, рентгенофазовые исследования, оптическая и электронная микроскопия, электронно-зондовые исследования, обеспечивающие возможность проведения элементного анализа в широком диапазоне, методики проведения технологических исследований по получению синтетического волластонита: механическая активация, термическая обработка, физико-механические испытания. **Результаты.** Выделены и охарактеризованы месторождения опаловых кремнисто-карбонатных пород юга России, пригодные для получения синтетического волластонита. Проведены технологические испытания по получению волластонита. Выявлены минеральные и фазовые преобразования, происходящие в процессе обжига сырьевых смесей при получении волластонита. С использованием синтетического волластонита разработаны составы керамических масс для получения клинкерной керамики с водопоглощением менее 0,5 %, пределом прочности при сжатии более 150 МПа и пределом прочности при изгибе более 50 МПа, что позволяет планировать производство широкого ассортимента строительной керамики высокой степени спекания – керамогранитной плитки, дорожного клинкерного кирпича, сейсмостойкого кирпича, ригельного кирпича, ступеней, бордюров, клинкерных термопанелей и других изделий.

Ключевые слова: волластонит, минералы, кремнисто-карбонатные породы, минеральный состав, обжиг, керамические изделия, прочность, технология

Для цитирования: Характеристика и сырьевая база кремнисто-карбонатных пород как сырья для производства синтетического волластонита / В.Д. Котляр, Ю.В. Терехина, К.А. Лапунова, И.В. Мальцева // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2025. – Т. 336. – № 6. – С. 84–95. DOI: 10.18799/24131830/2025/6/4764

UDC 691.4; 553.61
DOI: 10.18799/24131830/2025/6/4764
Scientific paper

Characteristics and raw material base of siliceous carbonate rocks as raw materials for synthetic wollastonite production

V.D. Kotlyar, Yu.V. Terekhina[✉], K.A. Lapunova, I.V. Maltseva

Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russian Federation

[✉]yuliya-2209@mail.ru

Abstract. Relevance. The need to organize the production of synthetic wollastonite – $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, which is a valuable material for many industries, because the reserves of natural wollastonite in Russia are very limited, and it is always contaminated with exogenic inclusion. In this relation the needs of various industries can not be met. A promising direction for the organization of production of synthetic wollastonite is the use of opal siliceous-carbonate rocks with low iron oxide content. **Aim.** To obtain synthetic wollastonite based on opal siliceous-carbonate rocks, which in its composition and properties will be in demand in many industries, primarily in the production of light-colored construction ceramics and a high degree of sintering. **Objects.** Deposits and large occurrences of opal siliceous-carbonate rocks with iron oxide content less than 2% and a small content of clay minerals and quartz. **Methods.** Methods of quantitative chemical analysis of opal siliceous-carbonate rocks, X-ray phase studies, optical and electron microscopy, electron-probe studies providing a wide range of elemental analysis, methods of technological studies of synthetic wollastonite production. **Results.** The authors have identified and characterized the deposits of opal siliceous-carbonate rocks in the south of Russia suitable for synthetic wollastonite. They carried out the technological tests to produce wollastonite. Mineral and phase transformations occurring in roasting raw mixes when producing wollastonite were revealed. Using synthetic wollastonite, the authors developed the compositions of ceramic masses for producing clinker ceramics with water absorption less than 0.5%, ultimate compressive strength over 150 MPa and ultimate flexural strength over 50 MPa. This makes it possible to plan the production of a wide range of highly sintered construction ceramics – porcelain tiles, road clinker bricks, earthquake-proof bricks, transom bricks, steps, curbs, clinker thermal panels and other products.

Keywords: wollastonite, minerals, siliceous-carbonate rocks, mineral composition, firing, ceramics, strength, process

For citation: Kotlyar V.D., Terekhina Yu.V., Lapunova K.A., Maltseva I.V. Characteristics and raw material base of siliceous carbonate rocks as raw materials for synthetic wollastonite production. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2025, vol. 336, no. 6, pp. 84–95. DOI: 10.18799/24131830/2025/6/4764

Введение

Волластонит является одним из минералов, который находит применение в различных отраслях промышленности и на который в последние годы наблюдается повышенный спрос. Волластонит как минерал представляет собой силикат кальция – CaSiO_3 . Теоретическое содержание оксида кальция в минерале составляет 48,3 %, диоксида кремния – 51,7 %. Образуется волластонит в основном при контактовом метаморфизме, когда кислые магматические породы внедряются в толщи известняков с образованием волластонитовых скарнов. Форма кристаллов таблитчатая или удлиненно-призматическая. Общее годовое производство волластонита в мире оценивается примерно в 600–1000 тыс. т. Месторождения, имеющие промышленную значимость, достаточно редки. Связано это с тем, что почти всегда волластонит находится в ассоциации с минералами, содержащими оксиды железа, магния, титана, марганца – плагиоклазы, гранаты, пироксены и др. Выделение и обогащение волластонита является достаточно трудоёмким и затратным процессом, в результате чего стоимость волластонита достаточно высока. На мировом рынке 1 т руды волластонита стоит 60–80 долларов. После обогащения стоимость 1 т волластонитового концентрата возрастает до 200–600 долларов. Единственным производителем микроволластонита на территории России является компания АО «Геоком» в Калужской области. На их базе зарубежный природный волластонит проходит модификацию и очистку, поступая в продажу под брендом «МИВОЛЛ». Средняя цена за 1 т составляет 60–77 тыс. р. Стоит отметить, что эта цена является минимальной для российского рынка.

Остальные компании, занимающиеся поставками природного волластонита, преимущественно из Китая, реализуют его от 65 до 212 тыс. р. за т. Наиболее крупными являются компании «ВитаХим», «РоссПолимер» и «Керамгласс» и др. В Китае, США и некоторых других странах волластонит включён в список стратегического сырья, в России же он, согласно распоряжению Правительства РФ от 30 августа 2022 г. № 2473-р «Об утверждении перечня основных видов стратегического минерального сырья», в перечень стратегического сырья не входит [1–6].

В настоящее время месторождения волластонита разрабатываются в Китае, Индии и Финляндии. Единственное перспективное российское месторождение волластонита – Слюдянское, не функционирует уже более 10 лет. Связано это с наличием большого количества примесей и большими затратами на обогащение. Основными потребителями волластонита являются: металлургия, производство различных видов керамических изделий, композиционных полимеров, красок, резинотехнических изделий. Положительное влияние ввода волластонита в керамические массы различного назначения известно давно [7–13]. Однако в настоящее время широкого применения волластонит не находит при производстве различных видов керамики по причине его высокой стоимости, хотя именно эта отрасль как никогда ранее нуждается в волластоните. Связано это с несколькими взаимосвязанными причинами. Во-первых, в последние годы существенно вырос спрос на клинкерную керамику – клинкерная плитка, стеновой клинкерный кирпич, дорожный кирпич, утолщённая керамогранитная плитка,

клинкерные ступени, подоконники и др., т. е. керамику с высокой степенью спекания и соответственно с высокой прочностью и низким водопоглощением. Во-вторых, в России наблюдается большой дефицит светложущегося глинистого сырья, что определяет его высокую стоимость и не позволяет производить изделия светлой окраски. К примеру, на юге России разрабатывается лишь одно месторождение светложущихся глин с весьма ограниченными запасами – Владимировское. В-третьих, наблюдается большой дефицит глинистого сырья низкотемпературного спекания – с температурой обжига до 1100 °С. Ввод волластонита в состав керамических масс позволяет в той или иной степени, в зависимости от вида глинистого сырья и поставленных задач, решить эти вопросы.

При производстве керамических материалов и изделий введение в состав шихты около 20 % волластонита приводит к увеличению прочности изделий до 2–2,5 раз, кроме того, существенно снижается огневая усадка и водопоглощение, уменьшается склонность изделий к трещиноватости, за счёт чего ускоряются режимы сушки и обжига. Введение в состав шихты до 40 % волластонита даёт возможность проведения скоростного обжига без потери качества и с экономией энергетических ресурсов. Волластонит является эффективным осветлителем керамического черепка, что весьма востребовано при производстве многих видов керамики. Особо востребованным волластонит является для производства клинкерного стенового и дорожного кирпича, а также кирпича мягкого формования («ручной формовки»). Однако использование природного волластонита для этих целей ограничено его высокой стоимостью, в связи с чем перспективным является его искусственное получение на основе кремнистых разновидностей карбонатных пород, где кремнистая составляющая представлена в основном опалом. Предварительная оценка стоимости показала, что она будет приемлемой для керамической промышленности и прежде всего для производства таких изделий, как кирпич мягкого формования («ручной формовки»), дорожный и стеновой клинкерный кирпич, ригельный кирпич, утолщённая керамогранитная плитка, клинкерные ступени, подоконники.

Материалы и методы исследования

Выявление и выбор крупных проявлений и месторождений для проведения исследований осуществлялся по литературным данным, фондовым материалам территориальных фондов геологической информации, а также по материалам наших предыдущих работ по изучению опаловых и карбонатных пород. Обследование крупных проявлений и месторождений кремнистых разновидностей карбонатных пород с отбором проб не менее 100 кг

для проведения исследований осуществлялось непосредственно авторами статьи. Наиболее перспективными для производства синтетического волластонита по технико-экономическим соображениям на данное время признаны эксплуатируемые месторождения кремнистых разновидностей карбонатных пород Ростовской области – Белокалитвенское месторождение.

Применяемые нами методы изучения минерального и химического составов, методы изучения структуры, приборы и оборудование представлены на схеме исследования (рис. 1). Количественное определение минерального состава проводили методом корундовых чисел и путём петрохимических пересчётов. Используемые нами приборы аттестованы и поверены в соответствии с требованиями по их эксплуатации.

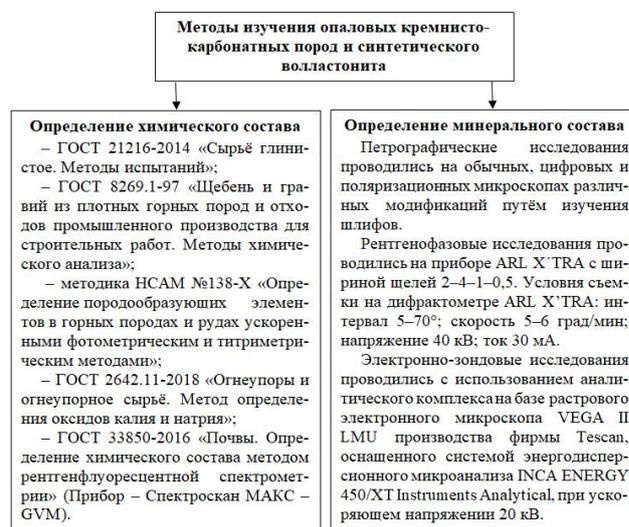


Рис. 1. Методы изучения опаловых кремнисто-карбонатных пород и синтетического волластонита

Fig. 1. Methods for studying opal siliceous-carbonate rocks and synthetic wollastonite

Для получения волластонита использовалось два технологических способа: механический, заключающийся в дроблении исходной породы, выделении фракции от 5 до 20 мм с её последующим обжигом; пластический, заключающийся в измельчении породы в шаровой мельнице до фракции менее 0,05 мм, ее увлажнении с последующей грануляцией, подсушкой и обжигом гранул. Режим обжига для двух способов был установлен одинаковый.

Определение формовочных свойств масс с добавлением волластонита и физико-механических свойств обожжённых образцов осуществлялось в соответствии с ГОСТ 21216-2014 «Сырьё глинистое. Методы испытаний» и общепринятыми методиками

с учётом того, что опаловые кремнисто-карбонатные породы являются камневидным сырьём и начинают проявлять пластические и связующие свойства только при тонком измельчении. Интерпретация и анализ полученных данных выполнялись с использованием общепринятых рекомендаций.

Результаты и их обсуждение

Получение синтетического волластонита в настоящее время осуществляется по нескольким технологиям. Традиционным способом является обжиг через расплав тонкоизмельчённой смеси, состоящей из чистого кварцевого песка и чистых известняков с соотношением диоксида кремния (SiO_2) 52 % и оксида кальция (CaO) 48 % с вводом или без ввода минерализаторов и сильных плавней при температурах обжига выше 1400–1500 °С. По такой технологии расплав должен медленно охлаждаться, так как из расплава вначале образуется псевдоволластонит, который при дальнейшем охлаждении переходит в волластонит. Также известны гидротермальные способы получения волластонита при температурах 300–700 °С и давлениях до 200 атмосфер [13–21]. Данные способы являются достаточно дорогостоящими, и выпускаемый волластонит находит ограниченное применение. Кроме того, в процессе синтеза, помимо собственно низкотемпературного волластонита, под которым мы понимаем минерал

с кристаллической структурой триклинной сингонии, устойчивый при температурах ниже 1125 °С, образуется и псевдоволластонит. Полиморфная трансформация волластонита в псевдоволластонит происходит при температуре 1125 ± 10 °С. При этом скорость инверсии в значительной степени зависит от температуры. Так, при температурах 1140–1160 °С этот процесс занимает 40–60 часов, а при температурах 1125–1135 °С – несколько суток. Поэтому очень часто искусственный волластонит, полученный вышеуказанными способами, содержит в своём составе псевдоволластонит и другие силикаты кальция – ларнит, шантонит, ранкинит, а учитывая наличие примесей алюминия, магния, железа и других оксидов, спектр присутствующих минералов значительно расширяется, так как многие из этих минералов по своему составу и структуре являются твёрдыми растворами, когда в одном типе кристаллической решётки отмечается присутствие различных элементов и точная диагностика таких минералов является достаточно трудной задачей. К примеру, на рис. 2 приведена рентгенограмма волластонита АО «Геоком», на рис. 3 – рентгенограмма искусственного волластонита, полученного нами из чистого кварцевого песка и мелоподобного известняка при температуре 1350 °С при стехиометрическом соотношении SiO_2 – 52 % и CaO – 48 %.

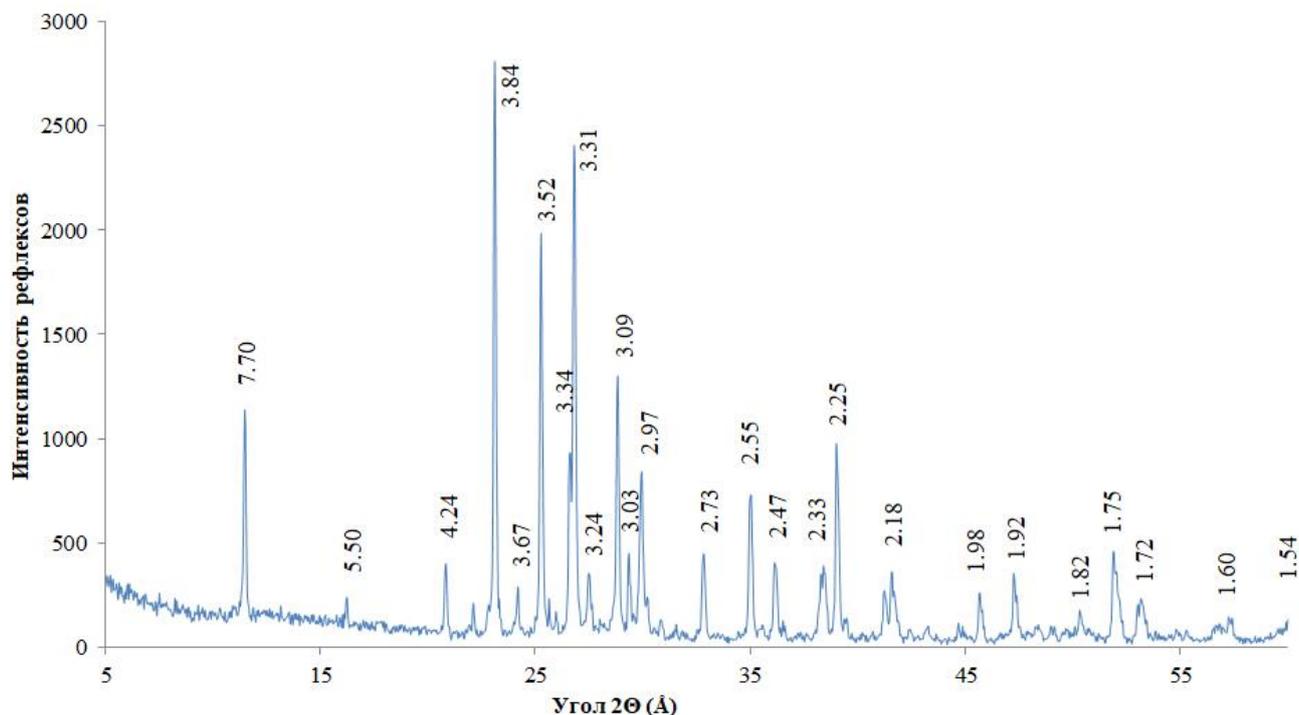


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма волластонита производства АО «Геоком»
Fig. 2. X-ray diffraction pattern of wollastonite produced by JSC «Geocom»

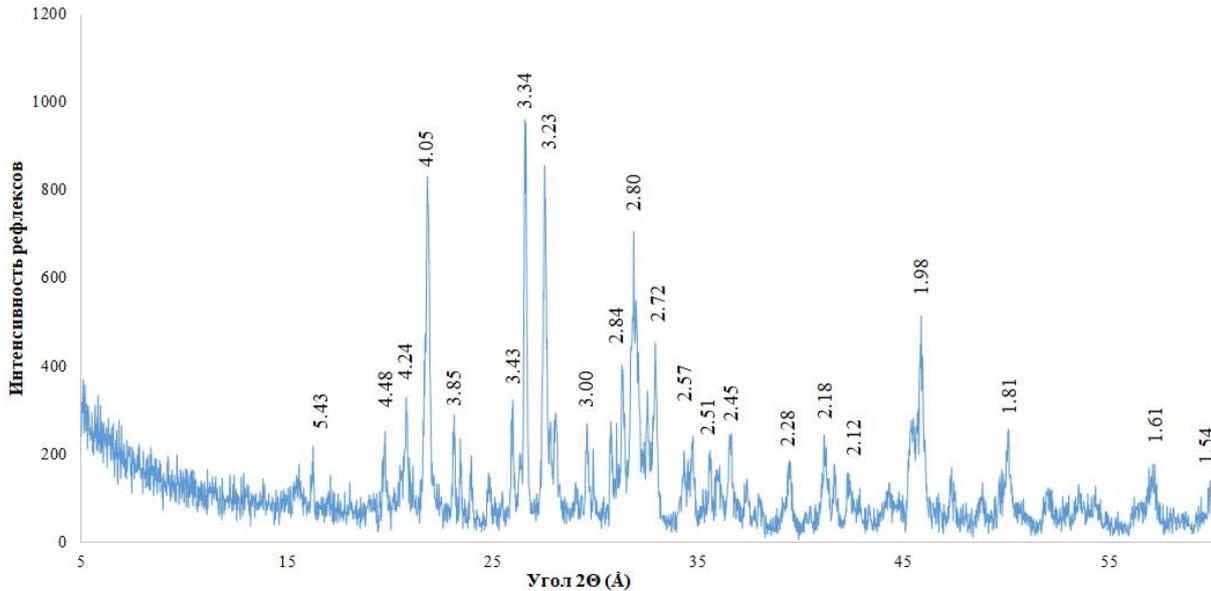


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма синтетического волластонита на основе кварцевого песка и известняка
Fig. 3. X-ray diffraction pattern of synthetic wollastonite based on quartz sand and limestone

Как видно на рентгенограммах, основные рефлексы низкотемпературного волластонита – 2,96; 3,30; 1,70; 2,16; 1,59; 3,88; 2,32; 1,82 Å, получение которого и является целью, слабо проявлены, что говорит о его небольшом содержании. При этом присутствуют рефлексы высокотемпературного волластонита (волластонит-2М, псевдоволластонит, имеющий кольцевую микроструктуру, а не цепочечную), шаннонита, ранкинита, геденбергита, кварца, кристобалита и других минералов, которые представляют небольшой интерес для их ввода в керамические массы. При этом в керамическом производстве наличие таких минералов, как мелилит и геленит, в подчинённом количестве, помимо волластонита, не является отрицательным моментом, так как они также оказывают положительное влияние на многие свойства керамических изделий. Для керамики пригодным можно считать искусственный волластонит с наноигольчатой и нано-табличатой формой частиц светлой окраски с небольшим содержанием вышеуказанных минералов, что позволяет при введении его в керамические массы достичь комплексных результатов. Основной задачей при вводе синтетического волластонита в керамические массы является получение:

- керамики светлой окраски;
- клинкерной керамики;
- керамики с повышенной прочностью;
- керамики низкотемпературного спекания;
- керамики с минимальной усадкой (воздушной, общей);
- керамики с повышенной ударной прочностью.

Учитывая вышеперечисленные факторы, нами для получения синтетического волластонита для его

использования в керамической промышленности были выбраны переходные разновидности между кремнистыми опал-кристобалитовыми и карбонатными породами – кремнистые известняки с небольшим содержанием глинистых минералов, в которых кремнезём представлен в основном опалом.

Смешанные кремнисто-карбонатные породы относятся к широко распространённым образованиям, по возрасту относящимся к меловому и палеогеновому периоду. Их образование связано с постепенным изменением условий осадконакопления, когда наряду с жизнедеятельностью растительных и животных организмов с карбонатной функцией жизненный процесс характерен и для растительных и животных организмов с кремнистой функцией. Чаще всего для таких пород наблюдается постепенный фациальный переход и переход от чисто карбонатных пород – известняков, до кремнистых пород – опок, без чередования слоёв разного вещественного и гранулометрического состава. Это происходит в результате совместного накопления остатков диатомовых водорослей и кокколитофорид.

Во многих регионах, и особенно юге России, смешанные кремнисто-карбонатные и глинисто-кремнисто-карбонатные породы имеют широкое распространение и характерны в основном для среднего палеогена, в частности киевского яруса (рис. 4).

В силу различных причин геологи мало обращают внимание на смешанные кремнисто-карбонатные породы. Поэтому они мало изучены и часто неправильно квалифицированы, что вносит путаницу и создаёт определённые трудности при определении направлений их использования.

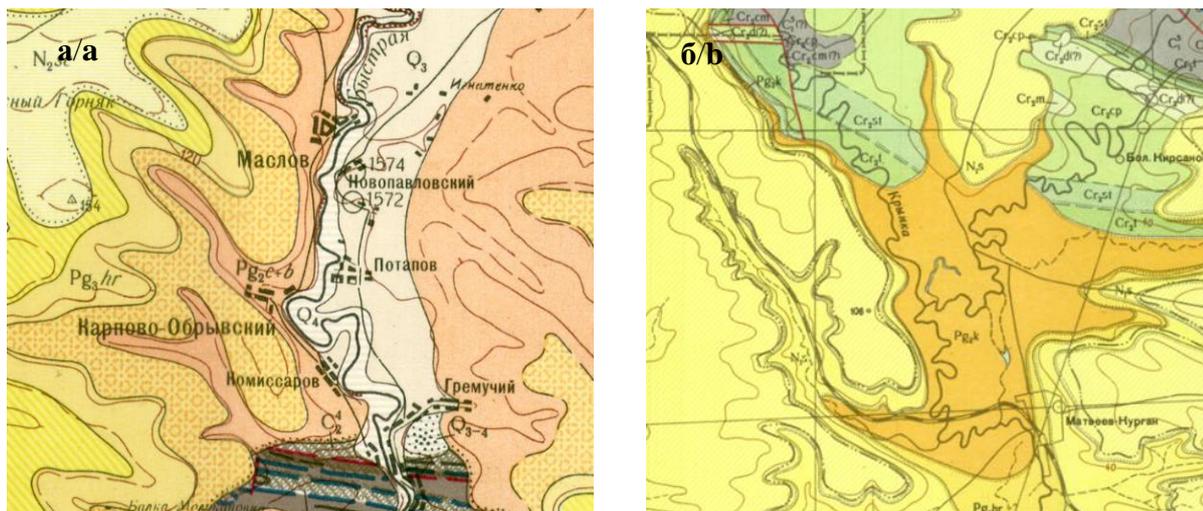


Рис. 4. Фрагменты геологических карт масштаба 1:200000. **Pg_{3k}** – Верхний эоцен, Киевский ярус – район распространения кремнисто-карбонатных пород на северо-востоке (а) и юго-западе (б) Ростовской области

Fig. 4. Fragments of geological maps at a scale of 1:200000. **Pg_{3k}** – Upper Eocene, Kievan Stage – area of distribution of carbonate-opal rocks in the northeast (a) and southwest (b) of the Rostov region

На юге России они изучались и разведывались для получения стенового камня, как сырьё для производства цемента, различных видов заполнителей и т. д. Часто даже в отчётах по детальной разведке они квалифицируются как мергель, что не совсем точно, хотя в их составе всегда в небольшом количестве присутствуют глинистые минералы преимущественно из группы гидрослюд.

Учитывая стехиометрическое соотношение в составе волластонита оксида кремния (SiO_2) – 51,7 % и оксида кальция (CaO) – 48,3 %, для получения волластонита на наш взгляд подойдут кремнисто-карбонатные породы с содержанием кальция 58–62 % и кремнезёма 38–42 % по массе. Небольшое превышение по содержанию кремнезёма обусловлено исключением возможности образования двухкальциевых силикатов, которые обладают вяжущими свойствами и нежелательны по ряду причин в керамических массах. Кроме этого, при поисковых работах на сырьё для получения волластонита для его использования при производстве строительной керамики надо исходить из следующих условий.

Во-первых, так как одной из задач ввода волластонита в керамические массы является получение керамического камня светлой окраски, весьма желательно, чтобы в исходной породе содержание оксида железа Fe_2O_3 не превышало 2 %, так как именно такое содержание оксида железа классифицирует глинистое сырьё на светлоглазое и тёмноглазое. Однако известно, что оксид кальция, обычно вводимый в виде кальцита CaCO_3 , помимо других задач в керамическом камне выполняет и осветляющую функцию, которая зависит от темпе-

ратуры обжига, дисперсности компонентов керамических масс и их состава, а также количества оксида кальция. Многими поколениями керамиков установлено, что при соотношении CaO и Fe_2O_3 2,5:3 цвет керамического камня приближается к розовому, при соотношении 3:3,5 цвет приближается к жёлтому, при соотношении 3,5:5 цвет будет светло-жёлтым, светло-бежевым. Поэтому содержание оксида железа может быть и большим в зависимости от требуемого цвета синтетического волластонита и керамических изделий.

Во-вторых, так как кремнисто-карбонатные породы всегда в своём составе содержат глинистые минералы, количество которых в основном определяется количеством оксида алюминия Al_2O_3 , в процессе синтеза волластонита за счёт наличия последнего образуется анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, геленит $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, мелилит $2\text{CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}, \text{SiO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 2\text{SiO}_2$. Данные минералы, по сути, являются твёрдыми растворами и не являются вредными примесями при использовании волластонита в керамике, так как их кристаллиты имеют таблитчатую, призматическую, игольчатую форму, что способствует повышению прочности, а содержание кальцита способствует осветлению керамического камня. Однако при высоком содержании Al_2O_3 возможно образование однокальциевого алюмината, который быстро гидратируется с образованием цементного камня высокой прочности, что недопустимо для синтетического волластонита. Поэтому, на наш взгляд, содержание оксида алюминия в исходной породе для получения волластонита не должно превышать 5 %, что соответствует примерно 15 % глинистых минералов.

В-третьих, это содержание опалового кремнезёма, который в сравнении с кварцем является гораздо более реакционноспособным и благодаря которому именно при относительно низких температурах обжига – 1000–1150 °С – образуется волластонит. Содержание опалового кремнезёма в таких породах определяют путем выщелачивания в растворе гидроксида натрия. Чем больше содержится в породе опалового реакционноспособного кремнезёма и меньше кварца, тем больше будет выход волластонита при относительно низких температурах обжига. Поэтому, учитывая, что кварц всегда присутствует в таких породах в виде терригенной примеси, для большего выхода волластонита его содержание не должно превышать 20 % от общего количества кремнезёма, а опалового кремнезёма, соответственно, должно быть не меньше 80 %. При этом надо иметь ввиду, что кремнезем также входит в состав глинистых минералов и участвует в образовании алюмосиликатов кальция – геленита и мелилита.

Учитывая вышесказанное, нами для получения искусственного волластонита были выделены и опробованы несколько месторождений и крупных проявлений кремнисто-карбонатных пород юга России с подходящим химико-минеральным составом. Для примера базовым месторождением, с учётом его расположения, степени изученности, горнотехнических условий и степени освоённости,

было выбрано Белокалитвенское месторождение в Ростовской области. Усреднённый химический состав проб данного месторождения представлен в таблице.

Минеральный состав пород данного месторождения характеризуется преобладанием кальцита, который находится в виде тонкодисперсных зёрен. Вторым по значимости является опаловый кремнезём в количестве около 22–24 %. Количество глинистых минералов составляет около 10 %. Количество кварца – 6–9 %. В небольшом количестве присутствуют цеолиты и полевые шпаты (рис. 5).

Рефлексы 3,03; 2,49; 3,85; 2,09; 1,91; 1,87 Å на рентгенограмме говорят о наличии кальцита в большом количестве. Широкое гало в области углов 18–25 градусов говорит о присутствии опала, у которого, судя по небольшому рефлексу кристобалита 4,05 Å, начался процесс раскристаллизации. Рефлексы 3,34; 4,25 Å говорят о наличии кварца. За счёт высокой степени кристалличности кварца даже при небольшом содержании его рефлексы хорошо проявляются. Рефлексы 9,97; 9,02; 3,18 говорят о присутствии гидрослюд, цеолитов и полевых шпатов. Структура опал-карбонатной породы данного месторождения может быть охарактеризована как камневидная пелито-алевритистая, глобулярная, биоморфная, где частично зёрна кальцита и кварца имеют алевритистую размерность, а зёрна опала и глинистых минералов – пелитовую размерность.

Таблица. Усреднённый химический состав опал-карбонатных пород, % по массе

Table. Average chemical composition of opal-carbonate rocks, % by weight

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ общ.	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	nnn/loss on ignition
36,15	4,11	1,78	35,1	0,43	0,06	0,9	0,5	0,12	0,5	20,35

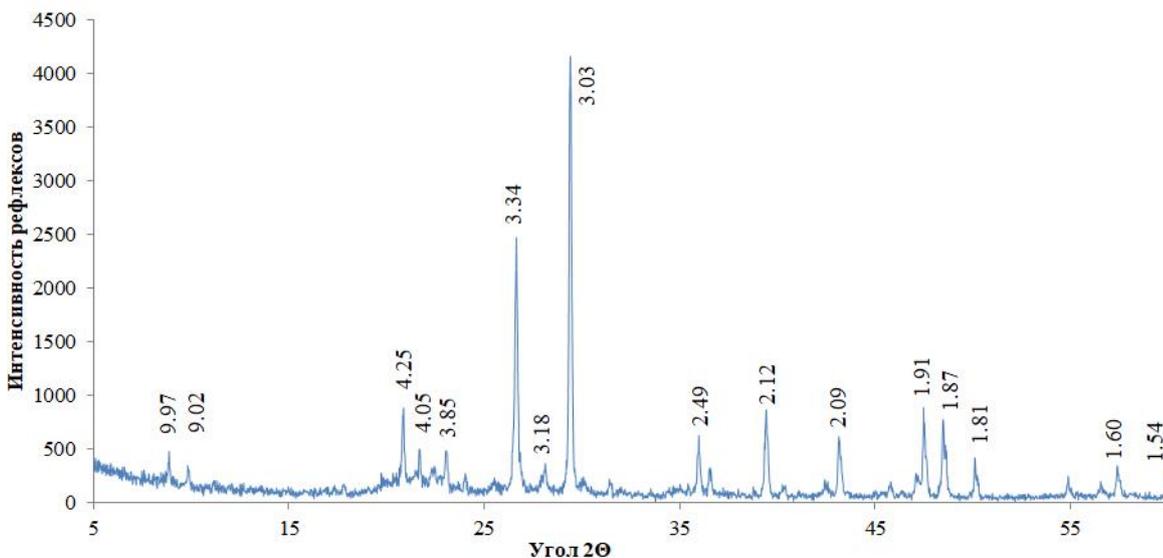


Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма кремнисто-карбонатной породы

Fig. 5. X-ray diffraction pattern of siliceous-carbonate rock

Наши исследования по получению синтетического волластонита на основе кремнисто-карбонатных пород проводились двумя способами. Первый способ – по упрощённой схеме, с дроблением породы и выделением фракции от 5 до 20 мм и её последующим обжигом. Второй способ – по более сложной схеме, с измельчением породы в шаровой мельнице до фракции менее 0,05 мм с последующей грануляцией, подсушкой и обжигом гранул. Обжиг в обоих случаях проходил по одному и тому же режиму: нагрев до конечной температуры в течение 120 минут, выдержка при конечной температуре (1000, 1050, 1100 и 1150 °С) в течение 120 минут, охлаждение до комнатной температуры в течение 120 минут.

Первый способ, несмотря на упрощённую технологию, не позволил получить максимальный выход волластонита. Связано это с тем, что около 30 % зёрен кальцита имеют алевритистую размерность (в основном это скопления остатков организмов с карбонатной функцией – кокколито-

фориды, фораминиферы), и за счёт относительно большого размера зёрен кальцита образующийся при обжиге оксид кальция не в полной мере вступает в реакцию с опаловым кремнезёмом, кварцем и другими компонентами. Это хорошо видно под микроскопом, где участки с повышенным содержанием CaO имеют более светлую окраску (рис. 6), а также на рентгенограмме (рис. 7), где основными минералами, судя по рефлексам, являются ларнит (2,78; 2,75; 2,61; 2,19 Å и др.), не вступивший во взаимодействие кварц (3,34; 4,24; 1,82; 2,45; 2,28 Å и др.), мелилит (2,85; 2,45; 3,07; 2,03; 1,93; 3,69 Å), волластонит (2,96; 3,30; 1,70; 2,16; 1,59; 3,88; 2,32; 1,82 Å), геленит (2,85; 3,07; 2,43; 2,41 Å и др.). Весьма нежелательным минералом в этом списке является ларнит – $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (β-модификация двухкальциевого силиката), так как он вступает в реакцию с водой, что неприемлемо в технологии керамики. По этой причине промышленное получение волластонита по первому способу является неперспективным.

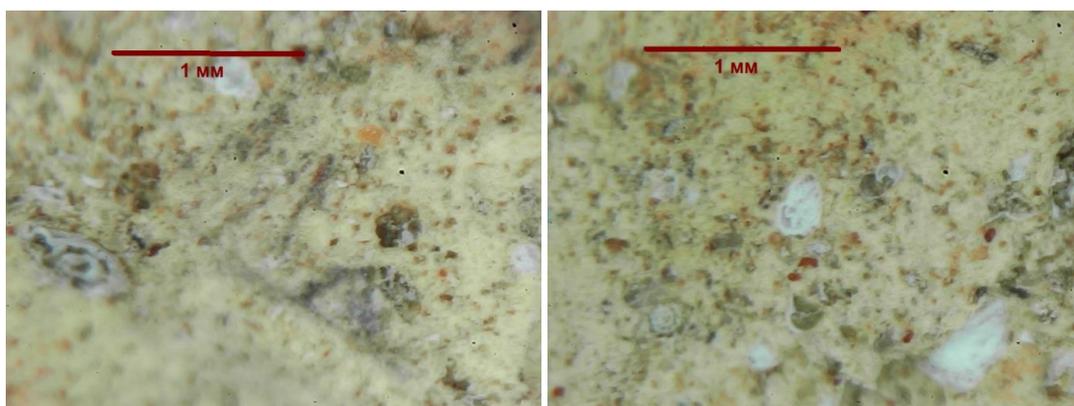


Рис. 6. Снимок неизмельчённой обожжённой при 1100 °С кремнисто-карбонатной породы
Fig. 6. Photograph of unground siliceous-carbonate rock fired at 1100°C

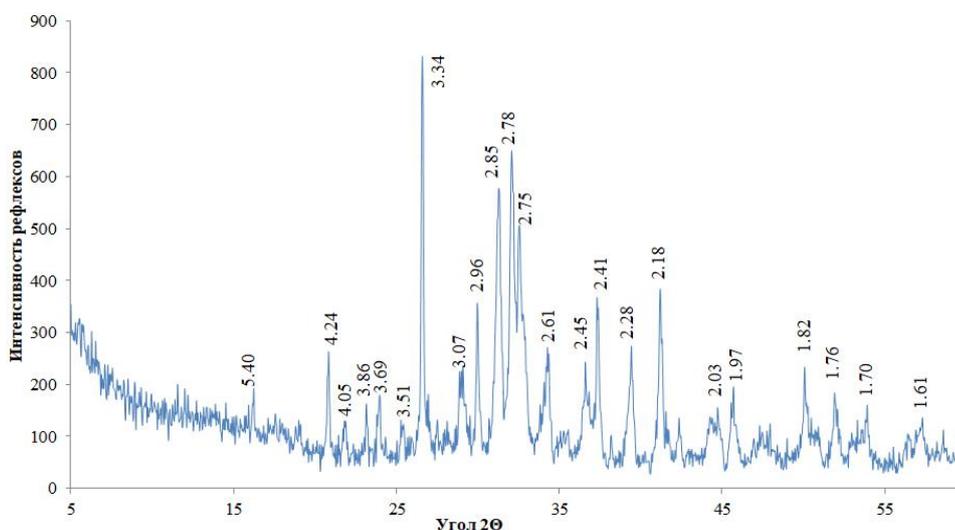


Рис. 7. Рентгеновская дифрактограмма неизмельчённой кремнисто-карбонатной породы, обожжённой при 1100 °С
Fig. 7. X-ray diffraction pattern of unground siliceous-carbonate rock fired at 1100°C

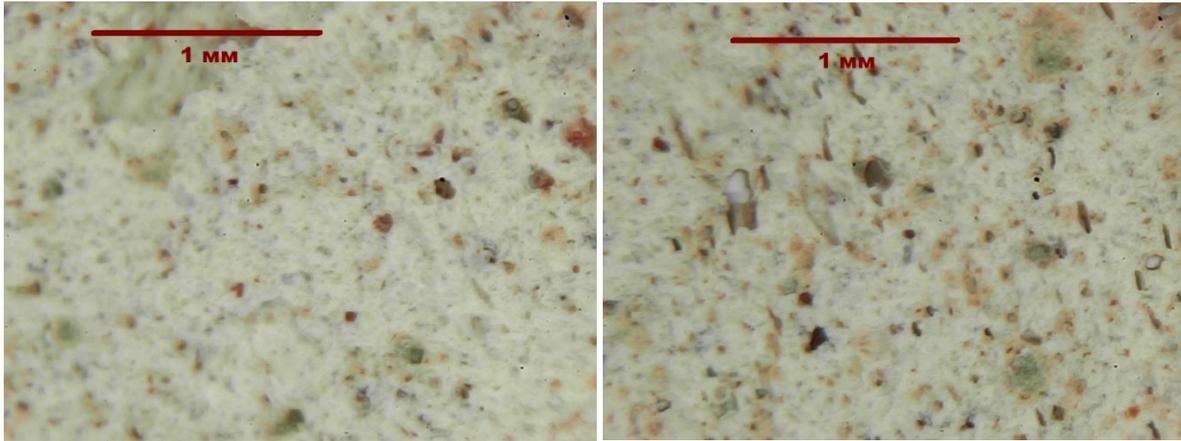


Рис. 8. Снимок измельчённой опал-карбонатной породы, обожжённой при 1100 °С
Fig. 8. Photograph of crushed opal-carbonate rock fired at 1100 °С

Получение волластонита по второму способу, с тонким измельчением исходной породы, даёт больший выход волластонита, что является закономерным, так как увеличение площади контактов между карбонатной и кремнистой составляющей при заданной стехиометрии способствует образованию волластонита. Микроструктура полученного материала при этом является более равномерной, а цвет более светлым. Для примера на рис. 8 показан снимок измельчённой обожжённой при 1100 °С опал-карбонатной породы, сделанный под микроскопом.

Увеличение выхода волластонита на рентгенограммах проявляется увеличением рефлексов волластонита – 2,96; 3,30; 1,70; 1,59; 3,88; 2,32; 1,82 Å (рис. 9), количество которого рассчитанное с помощью методов петрохимических пересчётов составляет от 60 до 70 %. Также, но уже в меньшем

количестве, в сравнении с неизмельчённой породой, присутствуют геленит, мелилит, анортит. Данные минералы, как уже говорилось выше, не являются вредными примесями при использовании волластонита в керамике, так как способствуют увеличению степени спекания и осветлению керамического камня.

Наблюдения синтезированного волластонита под электронным микроскопом показали, что его структура может быть охарактеризована как микропористая нанокристаллическая (рис. 10). Микропористой она является за счёт неполного спекания при синтезе волластонита и может регулироваться в зависимости от температуры обжига и ввода добавок, интенсифицирующих процесс спекания. Форма нанокристаллитов полученного волластонита таблитчатая, чешуйчатая и в меньшей степени удлинённая, игольчатая.

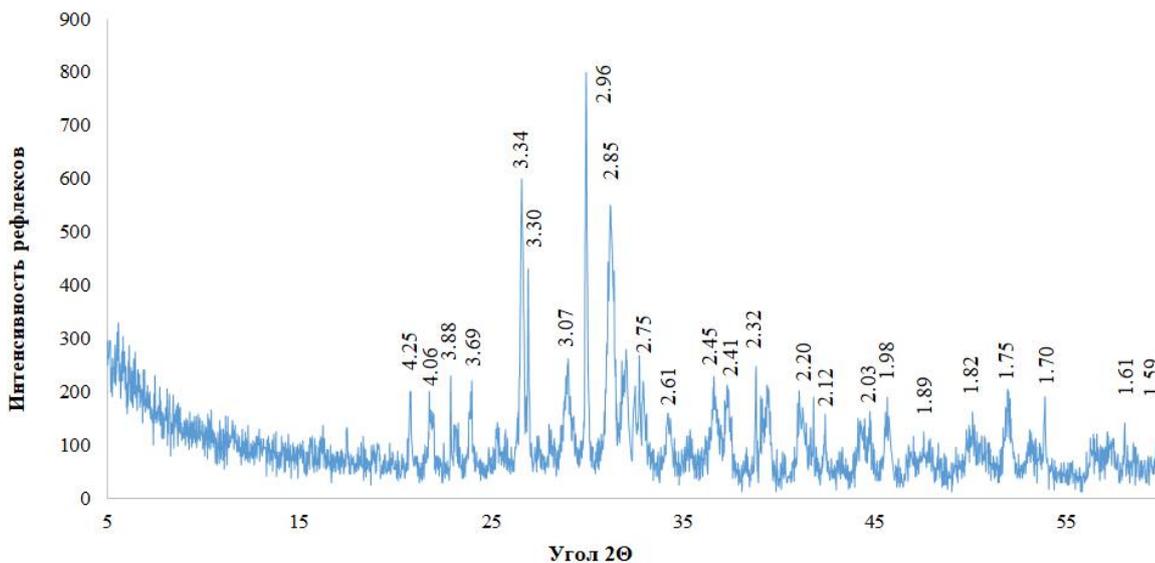


Рис. 9. Рентгеновская дифрактограмма измельчённой кремнисто-карбонатной породы, обожжённой при 1100 °С
Fig. 9. X-ray diffraction pattern of crushed siliceous-carbonate rock fired at 1100 °С

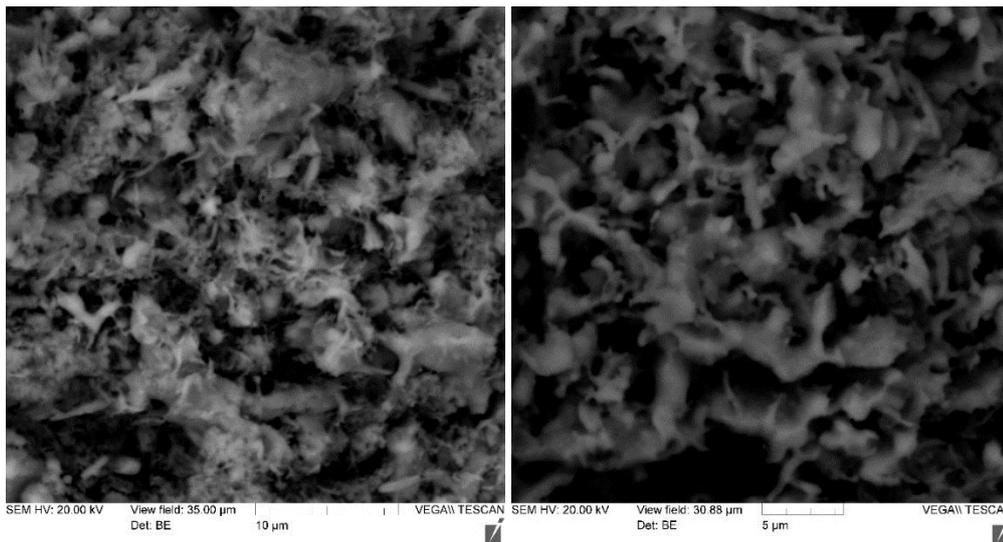


Рис. 10. Снимки синтезированного волластонита, выполненные под электронным микроскопом
Fig. 10. Pictures of synthesized wollastonite made under an electron microscope

Для повышения выхода волластонита игольчатой формы, на наш взгляд, необходимо повышение степени спекания и времени выдержки при обжиге. Это направление наших дальнейших исследований, при которых оптимизация синтеза волластонита будет осуществляться под конкретные направления использования и конкретных потребителей.



Рис. 11. Керамические образцы на основе тёмножгущихся глин с содержанием синтетического волластонита (%): 1 – 0; 2 – 3; 3 – 6; 4 – 9; 5 – 12; 6 – 15
Fig. 11. Ceramic samples based on dark-burning clays with synthetic wollastonite content (%): 1 – 0; 2 – 3; 3 – 6; 4 – 9; 5 – 12; 6 – 15

Технологические испытания по получению клинкерного кирпича мягкого формования светлой окраски на основе тёмножгущегося глинистого сырья показали положительные результаты. Ввод волластонита способствует спеканию, снижению усадки и осветлению керамического камня после

обжига. На рис. 11 показано изменение цвета обожжённых образцов на основе тёмножгущихся глин с содержанием оксидов железа около 7 % при вводе синтетического волластонита от 3 до 15 %.

Заключение

Результаты исследований по получению синтетического волластонита на основе кремнисто-карбонатных пород, являющихся переходными разновидностями между мелоподобными известняками и камневидными опал-кристобалитовыми породами – опоками, показали хорошие результаты. Оптимальными по минеральному составу являются породы с содержанием кальцита 58–62 % и кремнезёма 38–42 %. Однако в природе в составе карбонатно-опаловых пород всегда присутствуют глинистые минералы и зёрна кварца. Исследования показали, что содержание данных компонентов не должно превышать 15 и 10 % соответственно. При увеличении содержания глинистых минералов увеличивается выход различных видов алюмосиликатов кальция, а для синтеза волластонита на основе кварца необходимы повышенные температуры. Целенаправленное выявление и комплексная переоценка запасов карбонатно-опаловых пород с необходимым химико-минеральным составом позволит создать сырьевую базу для получения синтетического волластонита, который весьма востребован в различных отраслях промышленности, особенно в производстве различных видов керамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анализ рынка волластонита в России – 2023. Показатели и прогнозы. – М.: Изд-во «Tebiz Group», 2023. – 109 с.
2. Обзор рынка волластонита (метасиликата кальция) в России, СНГ и мире. – М.: «Инфолайн. Исследовательская группа», 2021. – 133 с.

3. Geology, geochemistry and genesis of the world-class Shizhushan wollastonite deposit, Mengshan area, South China / Jun Mu, Shugao Zhao, M. Brzozowski, Hongbin Li, Changzhi Wu, Weiqiang Li // *Ore Geology Reviews*. – 2023. – Vol. 158. – P. 105469. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105469>
4. Elements and mineral resources / J. Sanz, O. Tomasa, A. Jimenez-Franco, N. Sidki-Rius // *Part of the Springer Textbooks in Earth Sciences, Geography and Environment book series*. – 2022. – P. 399–401. DOI: [10.1007/978-3-030-85889-6_100](https://doi.org/10.1007/978-3-030-85889-6_100).
5. A-wollastonite crystallization at low temperature / R.G. Ribas, T.M.B. Campos, V.M. Schatkoski, B.R. Canuto de Menezes, T.L. do Amaral Montanheiro, G.P. Thim // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46 (5). – P. 6575–6580. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.143>
6. Гусев А.И. Проблемы волластонитового сырья в России // *Успехи современного естествознания*. – 2014. – № 2. – С. 55–59. URL: <https://natural-sciences.ru/ru/article/view?id=33227> (дата обращения 20.02.2024).
7. Августиник А.И. *Керамика*. – Л.: Стройиздат, 1975. – 592 с.
8. Рохваргер Е.Л. *Строительная керамика. Справочник*. – М.: Стройиздат, 1976. – 493 с.
9. Волластонит – уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения / В.А. Тюльнин, В.Р. Ткач, В.И. Эйрих, Н.П. Стародубцев. – М.: ИД «Руда и металлы», 2003. – 144 с.
10. Лисицын А.Е., Остапенко П.Е. *Минеральное сырье. Волластонит: Справочник*. – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1999. – 11 с.
11. Ceramic from chalk and diatomite for refractory heat insulation wollastonite / A.I. Rodin, A.A. Ermakov, V.M. Kyashkin, N.G. Rodina, V.T. Erofeev // *Glass and Ceramics*. – 2022. – Vol. 79. – P. 267–276. DOI: [10.1007/s10717-022-00498-x](https://doi.org/10.1007/s10717-022-00498-x).
12. Formation of porous wollastonite-based ceramics after sintering with yeast as the pore-forming agent / N. Obradović, S. Filipović, J. Rusmirović, G. Postole, A. Marinković, D. Radić, V. Rakić, V. Pavlović, A. Auroux // *Science of Sintering*. – 2017. – Vol. 49 (3). – P. 235–246. DOI: <https://doi.org/10.2298/SOS1703235O>.
13. Characteristics of wollastonite ceramic coatings obtained by pulsed laser deposition / D.-M. Miu, S.-I. Jinga, G. Voicu, F. Iordache // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. – 2021. – Vol. 31. – P. 1601–1607. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01811-3>.
14. Vakalova T.V., Pogrebenkov V.M., Karionova N.P. Solid-phase synthesis of wollastonite in natural and technogenic siliceous stock mixtures with varying levels of calcium carbonate component // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42 (15). – P. 16453–6462. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.060>
15. Novembre D., Pace C., Gimeno D. Synthesis and characterization of wollastonite-2M by using a diatomite precursor // *Mineralogical Magazine*. – 2018. – Vol. 82 (1). – P. 95–110. DOI: <https://doi.org/10.1180/minmag.2017.081.025>.
16. Gineika A., Baltakys K., Dambrauskas T. The application of silica gel waste for the two-step synthesis of wollastonite in temperature range of 200–950 °C // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2019. – Vol. 138 (3). – P. 2263–2273. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08481-5>.
17. Low temperature production of wollastonite from limestone and silica sand through solid-state reaction / R. Abd Rashid, R. Shamsudin, M.A. Abdul Hamid, A. Jalar // *Journal of Asian Ceramic Societies*. – 2014. – Vol. 2 (1). – P. 77–81. DOI: [10.1016/j.jascer.2014.01.010](https://doi.org/10.1016/j.jascer.2014.01.010).
18. Исламова Г.Г. *Технология синтетического волластонита из природных кальций- и кремнийсодержащих соединений: дис. ... канд. техн. наук*. – Казань, 2012. – 150 с.
19. Котляр В.Д., Бондарюк А.Г. Фазовые преобразования при обжиге опок с карбонатными добавками при производстве стеновой керамики // *Строительные материалы*. – 2009. – № 12. – С. 24–28.
20. Properties of porous glass ceramics based on siliceous rocks / V.T. Erofeev, A.I. Rodin, V.S. Bochkin, A.A. Ermakov // *Magazine of Civil Engineering*. – 2021. – Vol. 102 (2). – P. 10202. DOI: <https://doi.org/10.34910/MCE.102.2>.
21. A modified wet chemical synthesis of Wollastonite ceramic nanopowders and their characterizations/ M. Bouatrous, F. Bouzerara, A.K. Bhakta et al. // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46 (8). – P. 12618–12625. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.026>.

Информация об авторах

Владимир Дмитриевич Котляр, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой строительных материалов Донского государственного технического университета, Россия, 344003, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1. diatomit_kvvd@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4074-4464>

Юлия Викторовна Терёхина, старший преподаватель кафедры строительных материалов Донского государственного технического университета, Россия, 344003, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1. yuliya-2209@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8070-8620>

Кира Алексеевна Лапунова, кандидат технических наук, доцент кафедры строительных материалов Донского государственного технического университета, Россия, 344003, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1. keramik_kira@mail.ru

Инна Владиславовна Мальцева, кандидат технических наук, доцент кафедры строительных материалов Донского государственного технического университета, Россия, 344003, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1. malsevai@list.ru

Поступила в редакцию: 03.07.2024

Поступила после рецензирования: 16.09.2024

Принята к публикации: 08.04.2025

REFERENCES

1. *Analysis of the wollastonite market in Russia – 2023. Indicators and forecasts*. Moscow, Tebiz Group Publ., 2023. 109 p. (In Russ.)
2. *Overview of the wollastonite (calcium metasilicate) market in Russia, the CIS and the world*. Moscow, Infomine. Research group Publ., 2021. 133 p. (In Russ.)
3. Jun Mu, Shugao Zhao, Brzozowski M., Hongbin Li, Changzhi Wu, Weiqiang Li. Geology, geochemistry and genesis of the world-class Shizhushan wollastonite deposit, Mengshan area, South China. *Ore Geology Reviews*, 2023, vol. 158, pp. 105469. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105469>
4. Sanz J., Tomasa O., Jimenez-Franco A., Sidki-Rius N. Elements and Mineral Resources. *Part of the Springer Textbooks in Earth Sciences, Geography and Environment book series*, 2022. pp. 399–401. DOI: 10.1007/978-3-030-85889-6_100.
5. Ribas R.G., Campos T.M.B., Schatkoski V.M., Canuto de Menezes B.R., Do Amaral Montanheiro T. L., Thim G.P. A-wollastonite crystallization at low temperature. *Ceramics International*, 2020, vol. 46 (5), pp. 6575–6580. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.11.143
6. Gusev A.I. Problems of wollastonite raw materials in Russia. *Advances of modern natural science*, 2014, vol. 2, pp. 55–59. (In Russ.) Available at: <https://natural-sciences.ru/ru/article/view?id=33227> (accessed 20 February 2024).
7. Avgustinik A.I. *Ceramics*. Leningrad, Stroyizdat Publ., 1975. 592 p. (In Russ.)
8. Rohvarger E.L. *Construction ceramics. Directory*. Moscow, Stroyizdat Publ., 1976. 493 p. (In Russ.)
9. Tyulnin V.A., Tkach V.R., Eyrikh V.I., Starodubtsev N.P. *Wollastonite is a unique multi-purpose mineral raw material*. Moscow, Ruda i metally Publ., 2003. 144 p. (In Russ.)
10. Lisitsyn A.E., Ostapenko P.E. *Mineral raw materials. Wollastonite: A Handbook*. Moscow, ZAO «Geoinformmark» Publ., 1999. 11 p. (In Russ.)
11. Rodin A.I., Ermakov A.A., Kyashkin V.M., Rodina N.G., Erofeev V.T. Wollastonite Ceramic from Chalk and Diatomite for Refractory Heat Insulation. *Glass and Ceramics*, 2022, vol. 79, pp. 267–276. DOI: 10.1007/s10717-022-00498-x.
12. Obradović N., Filipović S., Rusmirović J. Postole, G., Marinković A., Radić D., Rakić V., Pavlović V., Auroux A. Formation of porous wollastonite-based ceramics after sintering with yeast as the pore-forming agent. *Science of Sintering*, 2017, vol. 49 (3), pp. 235–246. DOI: <https://doi.org/10.2298/SOS1703235O>.
13. Miu D.-M., Jinga S.-I., Voicu G., Iordache F. Characteristics of wollastonite ceramic coatings obtained by pulsed laser deposition. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2021, vol. 31, pp. 1601–1607 DOI: <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01811-3>.
14. Vakalova T.V., Pogrebenkov V.M., Karionova N.P. Solid-phase synthesis of wollastonite in natural and technogenic siliceous stock mixtures with varying levels of calcium carbonate component. *Ceramics International*, 2016, vol. 42 (15), pp. 16453–16462. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.060>.
15. Novembre D., Pace C., Gimeno D. Synthesis and characterization of wollastonite-2M by using a diatomite precursor. *Mineralogical Magazine*, 2018, vol. 82 (1), pp. 95–110. DOI: <https://doi.org/10.1180/minmag.2017.081.025>.
16. Gineika A., Baltakys K., Dambrauskas T. The application of silica gel waste for the two-step synthesis of wollastonite in temperature range of 200–950 °C. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, vol. 138 (3), pp. 2263–2273. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08481-5>.
17. Abd Rashid R., Shamsudin R., Abdul Hamid M.A., Jalar A. Low temperature production of wollastonite from limestone and silica sand through solid-state reaction. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2014, vol. 2 (1), pp. 77–81. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2014.01.010>.
18. Islamova G.G. *Technology of synthetic wollastonite from natural calcium and silicon-containing compounds*. Cand. Dis. Kazan, 2012. 150 p. (In Russ.)
19. Kotlyar V.D., Bondaryuk A.G. Phase transformations during firing of flasks with carbonate additives in the production of wall ceramics. *Construction materials*, 2009, no. 12, pp. 24–28. (In Russ)
20. Erofeev V.T., Rodin A.I., Bochkina V.S., Ermakov A.A. Properties of porous glass ceramics based on siliceous rocks. *Magazine of Civil Engineering*, 2021, vol. 102 (2), pp. 10202. DOI: <https://doi.org/10.34910/MCE.102.2>.
21. Bouatrous M., Bouzerara F., Bhakta A.K. A modified wet chemical synthesis of Wollastonite ceramic nanopowders and their characterizations. *Ceramics International*, 2020, vol. 46 (8), pp. 12618–12625. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.026>.

Information about the authors

Vladimir D. Kotlyar, Dr. Sc., Professor, Head of the Construction Materials Department, Don State Technical University, 1, Gagarin square, Rostov-on-Don, 344003, Russian Federation; diatomit_kvd@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-4074-4464>

Yuliya V. Terekhina, Lecture, Don State Technical University, 1, Gagarin square, Rostov-on-Don, 344003, Russian Federation; yuliya-2209@mail.ru <https://orcid.org/0000-0001-8070-8620>

Kira A. Lapunova Cand. Sc., Associate Professor, Don State Technical University, 1, Gagarin square, Rostov-on-Don, 344003, Russian Federation; keramik_kira@mail.ru <https://orcid.org/0000-0003-1283-4638>

Inna V. Maltseva Cand. Sc., Associate Professor, Don State Technical University, 1, Gagarin square, Rostov-on-Don, 344003, Russian Federation; maltsevai@list.ru

Received: 03.07.2024

Revised: 16.09.2024

Accepted: 08.04.2025