

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЕКОМПОЗИЦИИ ИК-СПЕКТРОВ ПРИ АНАЛИЗЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КАОЛИНИТА

Ю. Т. Платов \*, Р. А. Платова, П. Г. Молодкина

УДК 666.9.04:548.75

Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова,  
117997, Москва, Россия; e-mail: Platov.YT@rea.ru

(Поступила 5 мая 2020)

Методом главных компонент проведена декомпозиция ИК-спектров образцов каолина после их обработки в интервале температур 100, 600–1000 °С. Выделены три главные компоненты (ГК) по количеству основных стадий структурно-фазового превращения каолинита в зависимости от температуры обработки: дегидроксилирование каолинита (ГК 1), преобразование метакаолинита (ГК 2), кристаллизация новой фазы (ГК 3). Образцы каолина, согласно их факторным нагрузкам по ГК, разделяются на три группы. Преобразование метакаолинита выявлено по изменению координат частот ИК-спектра по ГК 1 и ГК 3, которым приписывают связи =Al–O в тетраэдрической и октаэдрической координациях и связи ≡Si–O–Si≡ (силоксановый мостик), характерные для аморфной силикатной фазы. Стадии структурно-фазовых превращений каолинита в зависимости от температуры обработки и дисперсности исходных фракций каолина хорошо согласуются с изменением химической активности продуктов термообработки.

**Ключевые слова:** каолин, каолинит, метакаолин, метакаолинит, ИК-спектроскопия.

The decomposition of the IR spectra of kaolin samples after their treatment in the temperature range of 100, 600–1000 °C was carried out by the principal components method. Three main components (PCs) have been identified according to the number of main stages of the structural-phase transformation of kaolinite depending on the processing temperature: dehydroxylation of kaolinite (PC1), transformation of metakaolinite (PC2), crystallization of a new phase (PC3). The samples of kaolin are divided into three groups, according to their factor loads for three PCs. The transformation of metakaolinite was revealed by the change in the coordinates of the frequencies of the IR spectrum for the first and third PCs, to which the bonds (=Al–O) in tetrahedral and octahedral coordination, and the (≡Si–O–Si≡) bonds (siloxane bridge) are attributed. These bonds are characteristic for amorphous silicate phase. The stages of structural-phase transformations of kaolinite, depending on the processing temperature and the dispersion of the initial kaolin fractions, are in good agreement with the change in the chemical activity of the heat treatment products.

**Keywords:** kaolin, kaolinite, metakaolin, metakaolinite, IR spectroscopy.

**Введение.** Каолин — глина белого цвета, состоит главным образом из минералов каолинита  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Структура минерала включает в себя два слоя: тетраэдрический  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  и октаэдрический  $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$ , связанные через вершины атомами кислорода. При термической обработке каолин превращается в метакаолин (МК). Промышленный интерес к МК обусловлен химическими и физическими свойствами промежуточных фаз, полученных в зависимости от температуры обработки. В цементной промышленности МК используется в качестве пуццолановой добавки [1, 2]. В фармацевтической промышленности применяют МК с более высокой температурой обработки, чтобы снизить реакционную способность и повысить белизну, сохраняя низкую абразивность [3].

---

## USING DECOMPOSITION OF IR SPECTRA AT ANALYSIS OF THE STRUCTURAL-PHASE TRANSFORMATION OF KAOLINITE

Yu. T. Platov \*, P. A. Platova, P. G. Molodkina (Plekhanov Russian University of Economics, Moscow, 117997, Russia; e-mail: Platov.YT@rea.ru)

МК получают в результате термической обработки каолина при температурах 700—900 °С [4, 5]. В процессе нагревания каолинита как основного минерала каолина в интервале 500—700 °С происходит дегидроксилирование и превращение в аморфный метакаолинит, который имеет высокую химическую реакционную способность:



При повышении температуры обработки до 950—1000 °С метакаолинит превращается в Al-Si-шпинельную фазу [6, 7] либо в термостабильную фазу муллита [8]. На стадии превращения метакаолинита в шпинель резко снижается химическая реакционная способность, включая пуццолановую активность [4].

Основной количественный критерий для оценки преобразования каолинита в метакаолинит — степень дегидроксилирования. Полное дегидроксилирование каолинита происходит за счет потери массы при прокаливании (ПМП), что соответствует массе гидратов в составе каолинита [4]. В промышленности для оценки химической активности МК используется показатель растворимости в сильных кислотах [3] как стандартная методика контроля качества, например, по тесту Chapelle [4, 7]. Наряду с достоинством (высокой точностью) метод обладает недостатком — трудоемкостью, которая ограничивает возможность оперативного принятия решения на производстве.

Проведены исследования изменения спектральных характеристик и химической активности МК в зависимости от температуры обработки [9, 10]. ИК-спектроскопию используют для изучения последовательности преобразования при термической обработке каолинита в метакаолинит [3, 11]. ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием (далее ИК-спектроскопия) использована для изучения структурно-фазовых превращений каолинита после термической обработки в интервале 600—1000 °С с шагом 50 °С в сочетании с методами дифференциального термического анализа (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА). Для изучения фазовых превращений метакаолинита под действием температуры обработки более информативно использовать сочетание методов ИК-спектроскопии и главных компонент (МГК). Однако существует вероятность наложения смежных полос поглощения ИК-спектров. Поэтому предложена процедура декомпозиции для определения положения и вклада полос ИК-спектра [12].

Цель настоящей работы — построение хемометрической модели изменения интенсивности полос ИК-спектра и градиция образцов на группы по сочетанию полос ИК-спектра в зависимости от температуры обработки каолина.

**Эксперимент.** В качестве объектов исследования выбраны продукты обогащения каолина-сырца месторождения “Журавлиный лог”, для которого используется сухой способ обогащения с выделением четырех фракций каолина: два циклонных продукта I и II стадии сепарации циклона основного и перечистного (ЦО и ЦП) и два фильтровых дымового и технологического (ФД и ФТ). Сушка каолина проводилась при температуре 100 °С в течение 2 ч. Термообработку образцов каолина массой 500 г проводили в лабораторной печи в интервале 600—1000 °С с шагом 50 °С. После нагревания образцы были закалены во избежание кристаллизации аморфной фазы метакаолинита.

По минеральному составу каолин состоит из каолинита (92—98 %). По содержанию оксидов образцы каолина различаются незначительно. Размеры частиц каолинита образцов фракции ЦО и ЦП после циклонного обогащения отличаются от размера частиц каолинита образцов с фильтров ФТ и ФД (14.7, 13.7 мкм и 2.6, 4.0 мкм).

**Методы исследования.** ИК-Фурье-спектры зарегистрированы на спектрометре Bruker ALPHA с модулем ATR (нарушенного полного внутреннего отражения) в диапазоне 4000—400 см<sup>-1</sup> (шаг сканирования 2 см<sup>-1</sup>). С помощью программного обеспечения OPUS 7.3.5 из каждого спектра вычитались фоновые шумы и проводилась нормализация данных. Хемометрический анализ ИК-спектров выполнен методом МГК с использованием пакета программ STATISTICA 10 (StatSoft) [13].

**Результаты и их обсуждение.** Анализ ИК-спектров проведен в два этапа: вначале использован визуальный анализ ИК-спектров, затем хемометрическое моделирование ИК-спектров для определения полос поглощения, вносящих наибольший вклад в градицию образцов каолина на группы в зависимости от температуры обработки.

*Изучение фазовых превращений каолинита при анализе ИК-спектров.* Спектры четырех фракций каолина типичны для каолинита [14, 15]. Структурный порядок каолинита может быть определен по положению и отношению интенсивностей полос ОН-групп в ИК-спектре [11, 16, 17]. Интенсивность полос с максимумами при 3691 и 3619 см<sup>-1</sup> намного больше, чем при 3669 и 3652 см<sup>-1</sup>. Согласно

критериям градации структурной упорядоченности [2, 11], каолинит из четырех фракций каолина относится к среднеупорядоченному, так как полосы ОН-групп при 3669, 3652 и 938(936)  $\text{см}^{-1}$  имеют низкую интенсивность, но могут быть идентифицированы; по индексу кристалличности Хинкли ( $\chi_R$ ) он также относится к каолиниту со средней степенью упорядоченности структуры, но отличается размером агрегатов частиц.

Фазовые превращения каолинита в зависимости от температуры обработки изучены по данным термогравиметрии, ДТА и РФА, а также по максимуму растворения в соляной кислоте алюминия из продукта термообработки [4]. В результате найдено соответствие между фазовыми превращениями каолинита в зависимости от температуры обработки, которые можно условно разделить на стадии: дегидроксилирование каолинита с образованием метакаолинита, его преобразование с последующим образованием новой фазы.

Дегидроксилирование каолинита зависит от температуры термообработки [5], скорости подъема температуры [17], структуры каолинита, размера частиц [4, 16] и других факторов. Согласно [18], процесс дегидроксилирования каолинита протекает гомогенно как результат взаимодействия двух гидроксильных групп в двухступенчатом процессе с образованием молекулы воды путем переноса протона, оставляя химически связанный кислород как супероксидный анион в решетке:



Дегидроксилирование каолинита изучено [18, 19] в первую очередь по снижению интенсивности полос ОН-групп как функция ПМПП. Четыре полосы в области 3550—3750  $\text{см}^{-1}$  характерны для каолинита и связаны с растяжением ОН-групп. Три максимума при 3691, 3669 и 3652  $\text{см}^{-1}$  приписывают ОН-группам, расположенным на поверхности, при 3619  $\text{см}^{-1}$  — ОН-группе, связанной с октаэдрическим алюминием [14, 16].

Дегидроксилирование каолинита изучено по колебаниям в интервале 400—1200  $\text{см}^{-1}$ . Широкая полоса с двумя максимумами — интенсивным при 914  $\text{см}^{-1}$  и менее интенсивным при 938 (936)  $\text{см}^{-1}$  — характеризует деформационные колебания внутренней поверхностной группы Al-OH и ОН-группы, связанной с  $2\text{Al}^{3+}$  [16, 20]. Эти полосы хорошо различимы в ИК-спектрах четырех образцов каолина.

После обработки в интервале 600—700  $^{\circ}\text{C}$  интенсивности четырех полос ОН-групп в области 3550—3750  $\text{см}^{-1}$  и двух полос Al-OH с максимумами при 934 и 914  $\text{см}^{-1}$  снижаются, но различаются, а после обработки при 750  $^{\circ}\text{C}$  не регистрируются (для образца ФТ при 700  $^{\circ}\text{C}$ ).

Очень слабые по интенсивности полосы с максимумами при 788, 749 и 691  $\text{см}^{-1}$  приписывают растяжению связи Si-O [11]. Дегидроксилирование каолинита сопровождается уменьшением интенсивности полосы с максимумом при 535  $\text{см}^{-1}$ , приписываемой растяжению связей Si-O-Al [16].

Различимы также полоса с максимумом при 468  $\text{см}^{-1}$ , которую приписывают мостикам алюмосиликатов T-O-T (T:Si или Al), и полоса при 430  $\text{см}^{-1}$ , связанная с Si-O [15].

Образование МК происходит после завершения дегидроксилирования каолинита, что подтверждено исчезновением и появлением новых полос в ИК-спектре продуктов термообработки. В ИК-спектре каолина после обработки при 750  $^{\circ}\text{C}$  (для ФТ при 700  $^{\circ}\text{C}$ ) появляется широкая интенсивная полоса с максимумом от 1054 до 1069  $\text{см}^{-1}$  в зависимости от дисперсности каолина. В интервале температур обработки от (700)750 до (850)900  $^{\circ}\text{C}$  эта полоса расширяется со снижением интенсивности и сдвигом максимума до 1089  $\text{см}^{-1}$ .

Структурное преобразование метакаолинита с образованием новой фазы после обработки в интервале температур 900(950)—1000  $^{\circ}\text{C}$  характеризуется появлением в ИК-спектре широкой, но не очень интенсивной полосы поглощения с максимумами при 1167 и 1091  $\text{см}^{-1}$ . Отсутствие тонкой структуры в области 400—900  $\text{см}^{-1}$  ИК-спектра каолинита после обработки при 900—1000  $^{\circ}\text{C}$  интерпретируется как наличие наноструктурированной алюмокремниевой агломерации в аморфном состоянии [21].

*Хемометрическая модель взаимосвязи полос абсорбционного поглощения ИК-спектра и их градация в зависимости от температуры термообработки каолина.* По результатам измерения ИК-спектров образцов из четырех фракций каолина и продуктов их обработки в интервале температур 100, 600—1000  $^{\circ}\text{C}$  (с шагом 50  $^{\circ}\text{C}$ ) составлена исходная матрица данных  $X$  — прямоугольная таблица чисел размерностью  $I$ -строк и  $J$ -столбцов. Строками этой матрицы являются интенсивности частот ИК-спектра в интервале 400—4000  $\text{см}^{-1}$  ( $I = 1748$ ), а столбцами — образцы ( $J = 40$ ). Методом главных компонент матрица  $X$  разлагается в произведение двух матриц:  $T$ -матрицы счетов (scores) и

$P$ -матрицы факторных нагрузок (loading). Число столбцов в матрицах  $T$  и  $P$ , равное  $A$ , называют числом главных компонент (ГК) [12].

Из матрицы  $X$  выделены три главные компоненты ( $A = 3$ ), вклад которых в общую дисперсию составляет 99.0 %. Строки  $t_1, \dots, t_i$  ( $I = 1748$ ) в новой матрице  $T$  — координаты частот ИК-спектра образцов в пространстве ГК 1, 2 и 3. Близость двух точек относительно оси одной из трех ГК означает положительную корреляцию, а диаметрально противоположное расположение (со знаками +/-) — отрицательную (табл. 1).

В табл. 1 и на рис.1 представлены максимальные значения со знаком (+/-) координат частот ИК-спектра по ГК 1 и 2. Знак координаты указывает на направление изменения интенсивности частот ИК-спектра по ГК 1 и 2, а значение — на величину изменения интенсивности частот относительно других. Согласно максимальным координатам частот со знаком (+) ГК 2 последовательно описывает процесс дегидроксилирования каолинита, а ГК 1 — структурное преобразование метакаолинита.

Из набора максимальных координат со знаком (+) по ГК 2 выделены частоты, приписываемые ОН-группе в диапазоне 3725—3550  $\text{см}^{-1}$  с максимумами при 3691, 3669, 3652 и 3619  $\text{см}^{-1}$ ; ОН-группе, связанной с  $(\text{AlO}_6)$ , — с максимумами при 936 и 912  $\text{см}^{-1}$ ; SiO — с максимумами при 1008 и 1031  $\text{см}^{-1}$ ; Si-O-Al — при 535  $\text{см}^{-1}$ . При дегидроксилировании каолинита интенсивности выше перечисленных максимумов снижаются, а при 700/(750) °C не проявляются.

Рентгеноструктурный анализ промежуточных фаз, образующихся при дегидроксилировании каолинита, подтверждает, что промежуточная фаза представляет собой тип дефектной каолинито-подобной структуры, в которой наряду с одномерной периодичностью вдоль оси  $C^*$  и смещением слоев, характерными для природного каолинита, октаэдрические листы отдельных слоев структуры частично дегидроксилированы [19].

Согласно данным термогравиметрического анализа [4], максимум дегидроксилирования (0.95) образцов ЦО, ЦП и ФД достигается при 750 °C. Более активно протекает дегидроксилирование образцов ФТ с максимумом 0.91 при 700 °C. В составе каолина содержится гидрослюда, поэтому удаления воды из каолина полностью не происходит при обработке при температуре 700/(750) °C.

**Т а б л и ц а 1. Положение частот полос поглощения ИК-спектра с максимальным значением координат со знаком (+/-) по первой и второй главным компонентам образцов каолина после обработки при 100, 600—1000 °C**

Положение, $\text{см}^{-1}$		Координаты, усл. ед.		Интерпретация полос
<i>Дегидроксилирование каолинита</i>				
ГК 1	ГК 2	ГК 1	ГК 2	
3689	3691	-1.038	0.838	симметричное растяжение внутренних поверхностных ОН асимметричное растяжение внутренних поверхностных ОН асимметричное растяжение внутренних поверхностных ОН растяжение внутренних ОН растяжение Si-O растяжение Si-O деформационные колебания внутренних поверхностных ОН деформационные колебания внутренних ОН деформационные колебания Al-O-Si деформационные колебания Si-O-Si
3669	3669	-0.760	0.277	
3652	3652	-0.725	0.232	
3619	3619	-0.865	0.49	
1027	1031	0.128	5.742	
1004	1008	-1.082	5.903	
936	936	-0.452	2.179	
912	912	-1.125	3.487	
535	535	-1.695	5.87	
467	467	1.006	3.165	
<i>Структурные превращения метакаолинита</i>				
1128	1146	2.447	-0.996	асимметричное растяжение $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ асимметричное растяжение $\equiv\text{Si-O-Al}\equiv$ растяжение $=\text{Al-O}-$ в тетраэдрах $(\text{AlO}_4)$ растяжение $=\text{Al-O}-$ в тетраэдрах $(\text{AlO}_4)$ растяжение $=\text{Al-O}-$ в тетраэдрах $(\text{AlO}_4)$ изгиб и растяжение $=\text{Al-O}-$ связи между $(\text{AlO}_4)$ и $(\text{AlO}_6)$ изгиб и растяжение $=\text{Al-O}-$ связи между $(\text{AlO}_4)$ и $(\text{AlO}_6)$
1076	1087	3.382	-0.254	
809	813	2.642	-0.98	
778	774	2.514	-0.773	
724	722	2.296	-0.969	
658	656	1.917	-0.180	
628	625	1.974	-0.342	

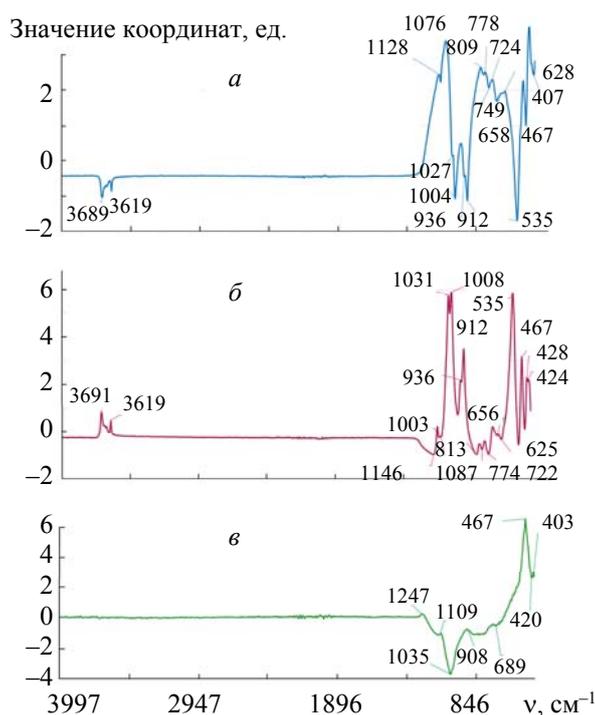


Рис. 1. Профиль координат частот ( $\nu$ ) ИК-спектра продуктов обработки каолина из разных фракций по ГК 1 (а), ГК 2 (б) и ГК 3 (в)

В табл. 1 также представлены частоты ИК-спектра с максимальными значениями координат со знаком (+) по ГК 1, появляющиеся после завершения дегидроксилирования каолинита и приписываемые метакаолиниту. Структурные превращения МК в этом интервале температур подтверждаются изменением профиля ИК-спектра образцов в диапазоне  $1350\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ . Согласно максимальным координатам частот по ГК 1, среди полос, соответствующих связям ( $=\text{Al-O-}$ ), выделяются плохо структурированная широкая полоса с максимумами  $809$ ,  $778$  и  $724\text{ см}^{-1}$  и полоса с максимумом  $658\text{ см}^{-1}$ . Первая полоса характеризует связь ( $=\text{Al-O-}$ ) в тетраэдрической координации ( $\text{AlO}_4$ ), вторая — в октаэдрической координации ( $\text{AlO}_6$ ). Следовательно, ГК 1 показывает структурное преобразование метакаолинита через изменение связи ( $=\text{Al-O-}$ ) с октаэдрической координации в тетраэдрическую. Снижение координационного числа с  $\text{AlO}_6$  через  $\text{AlO}_5$  до  $\text{AlO}_4$  способствует образованию слоя, как показано в [22], склонного к кислотной растворимости. В результате повышается химическая активность МК [10].

Согласно максимальным координатам по ГК 1, доминирует широкая полоса в диапазоне  $1344\text{--}1025\text{ см}^{-1}$  с максимумами при  $1128$  и  $1076\text{ см}^{-1}$  (рис. 1). Указанную полосу приписывают асимметричному растяжению связей ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ) и ( $\equiv\text{Si-O-Al}\equiv$ ) [6]. Одновременное увеличение координат и ширины этой полосы, приписываемой растяжениям ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ) (силоксановый мостик), указывает на образование аморфной силикатной фазы. Аморфное состояние  $\text{SiO}_2$  приводит к вариабельности структуры ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ), как следствие, увеличивается ширина полос.

При определении максимумов координат по ГК 3 выявлены полосы, которые не обнаружены при визуальном анализе ИК-спектров образцов после их обработки в интервале  $900\text{--}1000\text{ °C}$  (рис. 1). Согласно максимумам координат по ГК 3, доминируют три полосы: наиболее интенсивная и широкая в диапазоне  $1240\text{--}908\text{ см}^{-1}$ ; менее интенсивная в диапазоне  $821\text{--}778\text{ см}^{-1}$  без явного максимума; менее значимая, узкая с одним нечетким максимумом при  $689\text{ см}^{-1}$ .

Широкая полоса  $1272\text{--}908\text{ см}^{-1}$  имеет три максимальные координаты частот, различающиеся по знаку (+/-): при  $1247\text{ см}^{-1}$  со знаком (+), при  $1109$  и  $1035\text{ см}^{-1}$  — со знаком (минус). Различия по знаку координат частот ИК-спектра по ГК 3 показывают, что при увеличении температуры обработки от  $900(950)$  до  $1000\text{ °C}$  происходит как минимум два разнонаправленных процесса: преобразование метакаолинита и образование новой фазы. Согласно [8], максимум при  $1109\text{ см}^{-1}$  — один из трех  $1165$ ,  $1130$  и  $1108\text{ см}^{-1}$ , который приписывают колебаниям тетраэдра ( $\text{Al}^*\text{O}_4$ ) в начальной стадии образования муллита. Полоса с двумя максимумами при  $1109$  и  $1035\text{ см}^{-1}$  соответствует растяжению

связи Si–O. Вероятно, преобразовывается кремнеземистая аморфная фаза метакаолинита, согласно знаку (–) координат частот спектра по ГК 3.

Наличие связи (=Al–O–) в тетраэдрической ( $AlO_4$ ) и октаэдрической ( $AlO_6$ ) координациях доказывается присутствием полос в области  $821\text{--}778\text{ см}^{-1}$  и полосы с максимумом при  $689\text{ см}^{-1}$  соответственно. Исходя из знака и максимальных значений координат частот по ГК 3 выявлено, что интенсивность полосы, соответствующей (=Al–O–)-связи в тетраэдрической координации ( $AlO_4$ ), снижается больше, чем полосы этой связи в октаэдрической координации. В [6] показано, что количество тетраэдрически координированного  $AlO_4$  уменьшается до определенной границы, а одновременное присутствие Al в тетраэдрической ( $AlO_4$ ) и октаэдрической ( $AlO_6$ ) координациях способствует превращению метакаолинита в Al–Si-шпинельную фазу.

Показано [23], что при повышении температуры нагревания каолина до температуры дегидроксилирования координационное число атомов Al уменьшается с  $Al^{VI}$  до  $Al^V$  и  $Al^{IV}$ , причем  $Al^V$  и  $Al^{IV}$  появляются одновременно [24]. При высоких температурах ( $>850\text{ }^\circ\text{C}$ ), когда новые фазы начинают кристаллизоваться,  $Al^{VI}$  вновь появляется, некоторые  $Al^{IV}$  сохраняются, но  $Al^V$  исчезает. Химическая активность метакаолинита максимальна, когда содержание  $Al^{VI}$  находится на минимуме [23].

По данным ДТА образцов в интервале  $950\text{--}1038\text{ }^\circ\text{C}$  регистрируется экзотермический эффект, соответствующий кристаллизации аморфной фазы метакаолинита [4]. Следовательно, по данным ИК-спектров по ГК 3 выявлены процессы, характеризующие структурно-фазовые превращения каолинита после обработки в интервале  $900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ : с одной стороны, уменьшается интенсивность полос, характерных для метакаолинита, с другой — появляются полосы, характерные для новой фазы.

Многомерная градация образцов каолина после их термообработки по сочетанию и интенсивности полос ИК-спектра. Строки  $P_1, \dots, P_j$  ( $J = 40$ ) в новой матрице  $P$  — факторные нагрузки образцов в пространстве ГК 1, 2 и 3 ( $A = 3$ ). На рис. 2 представлены факторные нагрузки образцов каолина после их обработки в интервале температур  $100, 600\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$  в координатах ГК 1-2 и 1-3 (факторов), а в табл. 3 — максимальные значения факторных нагрузок этих образцов по ГК 1, 2 и 3. Изменение факторных нагрузок взаимосвязано с сочетанием и интенсивностью полос ИК-спектров, а количество ГК соответствует трем основным стадиям структурно-фазового превращения каолинита. На рис. 2 показано положение факторных нагрузок образцов в координатах ГК 1 и ГК 2. Факторные нагрузки образцов последовательно снижаются по ГК 2 после обработки от  $100\text{--}600$  до  $750\text{ }^\circ\text{C}$  (табл. 3), кроме образца с индексом ФТ (до  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ). Температура обработки

Факторные нагрузки ГК 2-3, усл. ед.

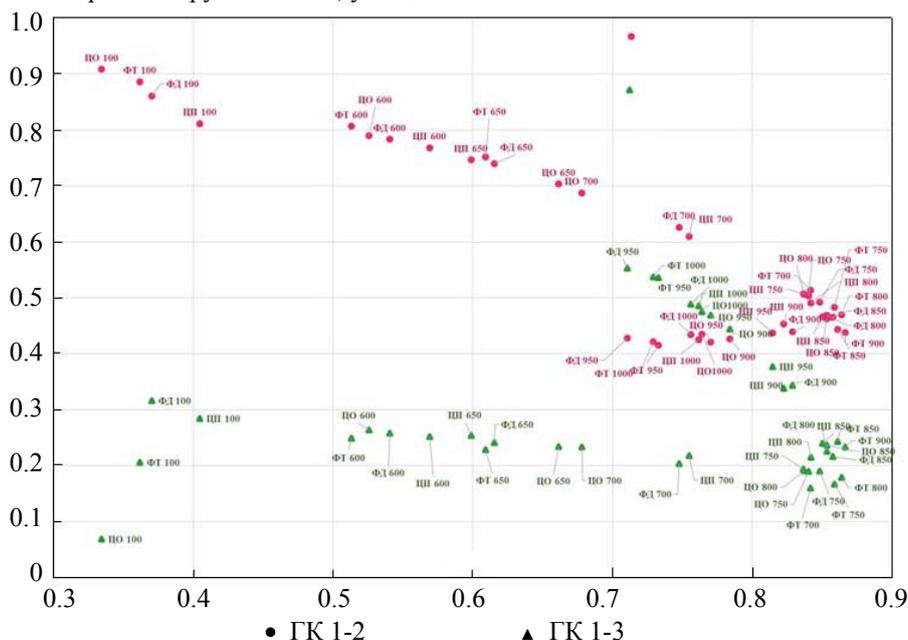


Рис. 2. Расположение точек, соответствующих факторным нагрузкам образцов каолина различных фракций (ЦО, ЦП, ФТ и ФД) после их термической обработки в диапазоне температур  $100, 600, \dots, 1000\text{ }^\circ\text{C}$  в координатах ГК 1-2, ГК 1-3

700 (750 °С) соответствует температуре максимальной степени дегидроксилирования каолинита в зависимости от размера их частиц [4].

Факторные нагрузки ряда образцов по ГК 1 повышаются, достигая максимальных значений после обработки при температуре 850 °С, кроме образца МК с индексом ФТ (до 900 °С).

По ГК 3 факторные нагрузки образцов резко повышаются в интервале 900—1000 °С в зависимости от фракции исходного каолина. Максимальные факторные нагрузки образцов по ГК 3 различаются по интервалу температур обработки (ЦО 900—1000 °С; ЦП, ФД и ФТ 950—1000 °С) и по значениям (ЦО и ЦП 0.38—0.49; ФД и ФТ 0.49—0.55). Согласно дендрограммам образцов каолина после их термической обработки при 900, 950 и 1000 °С, основное различие между ними — содержание аморфной и стекловидной фаз. На дендрограммах образцов ФТ и ФД начиная с 900 °С фиксируются два “гало”: первое с 850 °С, второе с 900 °С, которое приписывают стекловидной фазе [4]. В образцах ЦО и ЦП “гало-2” также присутствует, но явно заметно только после обработки при 1000 °С.

Проведена декомпозиция исходной *X*-матрицы ИК-спектров образцов каолина из четырех разных фракций после обработки в интервале температур 100, 600—1000 °С на *T*-матрицу счетов-координат образцов по ГК 1, 2 и 3, и *P*-матрицу факторных нагрузок частот ИК-спектра по ГК 1, 2 и 3. В результате анализа двух матриц выделены три группы образцов (табл. 2) со следующей интерпретацией.

Первая группа имеет максимальные значения факторных нагрузок (со знаком “+”) по ГК 2, которая, согласно ее интерпретации, описывает процесс дегидроксилирования каолинита и объединяет образцы после их обработки от 600 до (650)700 °С.

Вторая группа с максимальными факторными нагрузками (со знаком “+”) по ГК 1, которая описывает структурное преобразование метакаолинита, объединяет образцы после их обработки от 700(750) до 850(900) °С. Необходимо отметить, что образцы первой и второй групп, согласно значениям факторных нагрузок, находятся практически на одной линии в координатах ГК 1 и 2, вплоть до температуры обработки 850(900) °С.

Третья группа, объединяющая образцы каолина после их обработки от 900(950) до 1000 °С, с максимальными факторными нагрузками по ГК 3 и уменьшением факторных нагрузок образцов по ГК 1 и 2. Согласно интерпретации, ГК 3 информирует о начале образования новой фазы.

При сопоставлении пуццолановой активности образцов после обработки с факторными нагрузками выявлены следующие закономерности: максимальные значения пуццолановой активности образцов после обработки в интервале 750(700)—850(900) °С, что коррелирует с максимальными факторными нагрузками по ГК 1; более широкий интервал пуццолановой активности и факторных нагрузок имеют образцы МК из исходной фракции каолина с наименьшим размером агрегатов частиц (фракции каолина ФТ) в интервале температур обработки 700—900 °С.

**Т а б л и ц а 2. Максимальные значения факторных нагрузок образцов каолина после термообработки из различных фракций по первой, второй и третьей главным компонентам**

Индекс образца каолина	Номер ГК	Факторные нагрузки образцов из различных фракций каолина после их термической обработки, °С									
		100	600	650	700	750	800	850	900	950	1000
ЦО	1					0.84	0.84	0.85			
	2	0.91	0.79	0.70	0.69						
	3								0.44	0.47	0.48
ЦП	1					0.84	0.84	0.85	0.83		
	2	0.81	0.77	0.75	0.61						
	3									0.38	0.49
ФД	1					0.85	0.85	0.86	0.83		
	2	0.86	0.78	0.74	0.62						
	3									0.55	0.49
ФТ	1				0.84	0.86	0.86	0.86	0.87		
	2	0.89	0.81	0.75							
	3									0.54	0.54

**Заключение.** Проведена декомпозиция ИК-спектров методом главных компонент при анализе структурно-фазового превращения каолинита в зависимости от температуры обработки. Выделены три главные компоненты, вклад которых в общую дисперсию составляет 99.0 %. Проведена градация образцов на группы по максимальным значениям и знаку (+/-) факторных нагрузок по одной из трех главных компонент и выявлена зависимость их градации от температуры обработки и дисперсности исходного каолина. Количество главных компонент, согласно их интерпретации по перечню полос ИК-спектра и знаку/значению координат по главным компонентам, соответствует основным стадиям структурно-фазового превращения каолинита в зависимости от температуры обработки в интервале 600—1000 °С: дегидроксилирование метакаолинита (600—750(700) °С) и преобразование метакаолинита (750(700)—850(900) °С) с последующей кристаллизацией новой фазы (900(950)—1000 °С). Зависимость преобразования метакаолинита от температуры обработки выявлена по изменению интенсивности полос, характеризующих как связи (=Al—O—) в тетраэдрической и октаэдрической координациях, так и связи (≡Si—O—Si≡) (силоксановый мостик), характерные для аморфной силикатной фазы. Стадии структурно-фазовых превращений каолинита в зависимости от температуры обработки и дисперсности исходных фракций каолина хорошо согласуются с изменением химической активности продуктов термообработки.

- [1] С. А. Краснобаева, И. Н. Медведева, А. С. Брыков, З. В. Стафеева. Цемент и его применение, № 1 (2015) 50—55
- [2] A. Tironi, M. Trezza, A. Scian, E. Irassar. Construct. Build. Mater., **28**, N 1 (2012) 276—281
- [3] A. Guatame-Garcia, M. Vuxton. Minerals, **8**, N 4 (2018) 136
- [4] Р. А. Платова, Т. М. Аргынбаев, З. В. Стафеева. Строит. матер., № 2 (2012) 75—80
- [5] Е. Н. Потапова, А. С. Манушина, А. В. Урбанов. Новые огнеупоры, № 10 (2017) 26—30
- [6] P. Ptacek, F. Soukal, T. Opravil, M. Nosková, J. Halvica, J. Brandštet. J. Solid State Chem., **184** (2011) 2661—2667
- [7] E. Erasmus. Hemijska Industrija, **70**, N 5 (2016) 595—601
- [8] C. H. Rüschler, G. Schrader, M. Götte. J. Europ. Ceram. Soc., **16**, N 2 (1996) 169—175
- [9] Р. А. Платова, В. А. Рассулов, Ю. Т. Платов, Т. М. Аргынбаев, З. В. Стафеева. Строит. матер., № 6 (2016) 67—72
- [10] В. А. Рассулов, Р. А. Платова, Ю. Т. Платов. Строит. матер., № 5 (2018) 53—56
- [11] L. Vaculikova, E. Plevova, S. Vallova, I. Koutnik. Acta Geodyn. Geomater., **8**, N 1 (161) (2011) 59—67
- [12] О. Е. Родионова, А. Л. Померанцев. Успехи химии, **75**, № 4 (2006) 302—321
- [13] В. П. Боловиков. Популярное введение в современный анализ данных в системе STATISTICA, Москва, Горячая линия—Телеком (2016)
- [14] Е. М. Дятлова, Н. М. Бобкова, О. А. Сергиевич. Проблемы недропользования, № 2 (2019) 143—149
- [15] J. Madejová, P. Komadel. Clays and Clay Minerals, **49**, N 5 (2001) 410—432
- [16] M. Diko, G. Ekosse, J. Ogola. Acta Geodyn. Geomater., **13**, N 2 (182) (2016) 149—158
- [17] B. V. Kenne Dikko, A. Elimbi, M. Cyr, J. Dika Manga, H. Tchakoute Kouamo. J. Asian Ceram. Soc., **3**, N 1 (2015) 130—138
- [18] R. Frost, A. Vassallo. Clays and Clay Minerals, **44**, N 5 (1996) 635—651
- [19] V. A. Drits, A. Derkowski, B. A. Sakharov, B. B. Zviagina. Am. Mineralog., **101**, N 10 (2016) 2331—2346
- [20] P. Koutník, A. Soukup, P. Bezucha, J. Šafář, P. Hájková, J. Čmelík. Ceramics-Silikáty, **63**, N 1 (2019) 110—123
- [21] P. Padmaja, G. M. Anilkumar, P. Mukundan, G. Aruldas, K. G. K. Warriar. Int. J. Inorg. Mater., **3**, N 7 (2001) 693—698
- [22] К. Руис-Сантаквитерия, Й. Скибстед. Цемент и его применение, № 5 (2018) 72—75
- [23] F. Bergaya, P. Dion, J. F. Alcover, C. Clinard, D. Tchoubar. J. Mater. Sci., **31**, N 19 (1996) 5069—5075
- [24] C. E. White, J. L. Provis, D. P. Th. Proffen, Phys. Chem. Chem. Phys., **12** (2010) 3239—3245