

УДК: 691.545
DOI: 10.52409/20731523_2023_4_294
EDN: VLGWCP



Минеральные пигменты из местного сырья Республики Татарстан

З.А. Камалова¹, Е.Ю. Ермилова¹

¹Казанский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Казань, Российская Федерация

Аннотация: *Постановка задачи.* Вместе с увеличением объемов производства и постоянным улучшением эстетических характеристик декоративных строительных материалов, растет необходимость разработки доступных и высокоэффективных пигментов, производство которых несло бы малую нагрузку на экологию окружающей среды, и обладало как небольшими энергозатратами, так и малыми транспортными расходами. В связи с этим, растет популярность использования местных природных пигментов на основе природных минеральных ресурсов, особое место среди которых занимают глинистые, кремнеземистые и карбонатные породы. *Целью работы* явилось определение возможности и оценка целесообразности получения железоокисных, глинистых и кремнеземистых пигментов из местных природных минеральных материалов в качестве окрашивающих добавок в строительные материалы. *Задачами исследования* явилось изучение таких основных свойств полученных пигментов, как маслостойкость и укрывистость. Кроме того, было исследовано влияние основных методов обработки, таких, как магнитная сепарация, измельчение, отмучивание, рассев, обжиг, на свойства получаемых пигментов. *Результаты.* Проведенный анализ возможности использования различных природных материалов Республики Татарстан, показал перспективность использования последних в качестве сырья для получения минеральных пигментов различного типа и назначения. *Выводы.* Значимость полученных результатов для строительной отрасли состоит в том, что полученные результаты позволяют расширить номенклатуру пигментов из местных природных материалов.

Ключевые слова: природные пигменты, глина, карбонатная порода, глауконитсодержащие породы, болотные железные руды

Для цитирования: Камалова З.А., Ермилова Е.Ю. Минеральные пигменты из местного сырья Республики Татарстан // Известия КГАСУ, 2023, № 4(66), с. 294-300, DOI: 10.52409/20731523_2023_4_294, EDN: VLGWCP

Mineral pigments from local raw materials of Tatarstan Republic

Z.A. Kamalova¹, E.Yu. Ermilova¹

¹Kazan State University of Architecture and Engineering,
Kazan, Russian Federation

Abstract: *Problem statement.* Along with the increase in production volumes and the constant improvement of aesthetic characteristics of decorative building materials, there is a growing need to develop affordable and highly effective pigments, the production of which would have low impact on the environment, and would have both low energy consumption and low transport costs. In this connection, the popularity of using local natural pigments based on natural mineral resources is growing. The special place among those resources is taken by clayey, siliceous and calcareous rocks. The purpose of the work was to determine the possibility and assess the feasibility of obtaining iron oxide, clay and silica pigments from local natural

mineral materials as additives in building materials. The objective of the research was to study such basic properties of the resulting pigments such as the oil absorption and hiding power. We also investigated the influence of basic processing methods, such as magnetic separation, grinding, elutriation, sieving, and firing on the properties of the resulting pigments. *Results.* The analysis of the possibility of using various natural materials of Tatarstan Republic showed the prospects of using the latter as raw materials for the production of mineral pigments of various types and purposes.

Conclusions. The significance of the results obtained for the construction industry is that the results obtained make it possible to expand the range of pigments from local natural materials.

Keywords: natural pigments, clay, carbonate rock, glauconite rock, bog iron ores

For citation: Kamalova Z.A., Ermilova E.Yu. Mineral pigments from local raw materials of Tatarstan Republic // News KSUAE, 2023, № 4(66), p. 294-300, DOI: 10.52409/20731523_2023_4_294, EDN: VLGWCP

1. Введение

В современном строительстве жилых домов, зданий и других сооружений при их облицовке и оформлении интерьеров, также в ландшафтном дизайне стало актуальным использование цветных строительных материалов, поэтому растут требования к их декоративным и эстетическим качествам [1-3]. Вместе с тем, производимые без определенных добавок строительные материалы со временем могут терять свои декоративные свойства [4]. Например, силикатные материалы с течением времени сереют. Основным свойством пигментов для строительных материалов является их способность выдерживать обработку паром и влияние щелочной среды [5]. При этом вводимые в состав материалов пигменты не должны отрицательно влиять на их физико-эксплуатационные свойства [5-7].

В последние несколько десятков лет объемное окрашивание бетонов, цементов, сухой штукатурки, силикатного кирпича и черепицы осуществляется с применением минеральных пигментов природного происхождения [8-11].

Природные минеральные пигменты – это разноцветные горные породы и минералы, которые после определенной обработки в комплексе со связующими материалами придают устойчивую окраску как при поверхностном, так и при объемном окрашивании. Им присущи такие свойства, как хорошая яркость, однородность и устойчивость окраски, а также немаловажные свойства: долговечность и стойкость к воздействию природных и техногенных факторов, хорошая технологичность, низкая стоимость. Стоит также отметить их широкую территориальную распространенность и доступность месторождений по отношению к строительным базам и производствам. Кроме всего прочего, природные пигменты в большинстве случаев устойчивы к воздействию ультрафиолетового излучения, что делает их привлекательными целям ведения наружных дизайнерских работ.

В Татарстане работами последних лет выявлены и оценены месторождения и проявления минеральных красителей разного типа [12]. Основное практическое значение среди них имеют железистоокисные (болотные железные руды) [13,14], глинистые (цветные глины, охристые глины) [15] и кремнеземистые пигменты [12,16]. Кроме того, следует отметить широкое развитие в пределах Республики карбонатных пород и гипса, пригодных для использования в качестве белого пигмента.

Целью работы явилось определение возможности и оценка целесообразности получения железистоокисных, глинистых и кремнеземистых пигментов из местных природных минеральных материалов в качестве добавок в строительные материалы.

Основной задачей исследования явилось изучение таких основных свойств полученных пигментов, как маслосмолемкость и укрывистость. Кроме того, было исследовано влияние основных методов обработки, таких, как магнитная сепарация, измельчение, отмучивание, рассев, обжиг, на свойства получаемых пигментов.

2. Материалы и методы

Эксперимент проводился с использованием как исходного минерального сырья, так и сырья после обработки наиболее простыми и дешевыми способами, например, для глинистого сырья использовались методы отмучивания (освобождение от песчаных и алевритовых частиц) и удаления крупных посторонних примесей вручную; для сырья кремнеземистого типа использовались: магнитная сепарация (в целях увеличения содержания минерала глауконита), рассев до достижения однородности и наибольшей степени дисперсности получаемого материала, отмучивание. Для приготовления красок основе глауконитсодержащих пород из кремнеземистых и глинистых пигментов применялось предварительное измельчение последних после электромагнитной сепарации. Использовался также обжиг исходного сырья для получения пигментов разного цвета.

В качестве известняков рассматривалось сырье следующих месторождений: Чепчуговское, Камаевское, Бондюжское, Аверьяновское, Каркалинское, Мамадышское, Набережно-Морквашинское, Каркакилинское, Бимерское, Тимофеевское, Печищенское, Чепчуговское, Елховское, Салтыковское. Данное сырье характеризуется содержанием CaCO_3 более 90%, и MgCO_3 менее 2%.

В качестве доломитовой муки применялось сырье месторождений: Апастовского, Тетюшского, Зеленодольского, Лаишевского. Все они окрашены окислами железа в желтые цвета разных оттенков, и содержат 14-19% Fe_2O_3 и 25-30% CaCO_3 .

В качестве карбонатных охр рассматривалось сырье Тетюшского района (Сюкеевское, Атрясинское), которое включают в себя мелкие зерна доломита 25-35%, агрегаты гидроокиси железа (гётит и гидрогётит – 40-50%) и незначительную примесь кварца и полевого шпата (3-5%).

Для получения кремнеземистых пигментов были использованы алевриты глауконитовые и глауконитовый песок Сюдюкского, Вожжинского, Долиновского и Старо-Шаймуратовского месторождений фосфоритов, которые содержат Fe_2O_3 8-14%.

В Республике Татарстан имеются перспективы выявления глинистых пигментов из различных по составу и генезису цветных глин и глинистых пород. Причем, по всей территории РТ среди верхнепермских отложений широко распространены цветные глины желтых, розовых, красных, коричневых, фиолетовых и других ярких цветов. Основные требования к глинам в качестве пигмента: оригинальный цвет, содержание Fe_2O_3 более 5-8%, высокая дисперсность (частицы размерами менее 0,1 мм должны составлять 80-85%), минимальное содержание известковых и песчаных частиц. Для экспериментов бял приянты глины Чебаксинского, Алекино-Полянского, Чупаевского и Старо-Абдульского проявлений РТ, удовлетворяющие приведенным выше требованиям.

Наиболее изученными являются железоокисные пигменты типа сурик, мумие и охра, получаемые из болотных железных руд. Они представляют собой рыхлую, хорошо растирающуюся в пальцах порошкообразную породу. Среди 20 разведанных и оцененных месторождений РТ следует выделить болотные руды Староанзирского, Кзыл-Илинского, Березовского, Калининского месторождений, которые и были использованы в ходе эксперимента. Их характеризует содержание железа от 12-15% до 70-73%.

В качестве критериев для оценки свойств и качества получаемых красок были приняты маслосмекость и укывистость.

Маслосмекость определялась по ГОСТ 2119.8-75 так называемым методом с помощью палочки. Суть метода заключается в постепенном добавлении льняного масла к навеске испытуемого пигмента, перетирании его палочкой до однородной массы. Маслосмекость определяется отношением массы израсходованного масла к массе навески на 100 г пигмента.

Укывистость определялась по визуальному методу с помощью шахматной доски. Этот метод заключается в том, чтобы наносить лакокрасочное покрытие на стеклянную пластину до тех пор, пока не перестанут быть видны квадраты шахматной доски при наложении на нее окрашенной пластины. Укывистость определяется как отношение массы использованной краски к площади пластины (г/м^2).

3. Результаты и обсуждение

В ходе экспериментальных исследований были изучены малярно-технические свойства железистоокисных (болотные железные руды), глинистых (цветные глины, охристые глины) и кремнеземистых пигментов Республики Татарстан, относящихся к наиболее перспективным месторождениям. Малярно-технические свойства некоторых крупных месторождений исследованных типов минеральных пигментов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Название месторождения	Характерный цвет	Укрывистость, г/м ²		Маслоемкость, %
		на клею	на масле	
Кремнеземистый тип				
Сюндюковское	Зеленовато-серый	-	60-70	30-40
Глинистый тип				
Кошачковское	Коричневато-красный	-	50-60	25-35
Чебаксинское	Коричневато-красный	-	24-60	30-40
Алекино-Полянское	Коричневато-красный	-	42	25-40
Тюлячинское	Красно-бурый	-	38-40	25-40
Карбонатный тип				
Камаевское	Желтовато-серый	35	230-240	25-30
Сюкеевское	Кремовато-желтый	15-40	40-60	25-30
Печищенское	Белый	30-35	45-70	20-35
Железоокисный тип				
Березовское	Вишневый, буровато-красный	-	20-25	25-30
Кзыл-Илинское	Вишнево-бурый	-	19-23	23-30

Сырье отмеченных месторождений известняков, пригодных для получения извести 1-2 сорта, характеризуется средней укрывистостью (на клею составляет 31-57 г/м², на масле – 230/270 г/м²), и маслоемкостью – 22-24 %. Полученные извести апробирована в качестве клеевой и силикатной краски.

Залежи доломитовой муки широко распространены на западе РТ по правобережью Волги и Камы (Апастовский, Тетюшский, Зеленодольский, Лаишевский и др.). они окрашены окислами железа в желтые цвета разных оттенков.

Доломитовая мука Лаишевского, Сорочинского, Чепчуговского месторождений показала при испытаниях укрывистость – 100-130 г/м², маслоемкость – 25-35 %.

Значительно ожелезненная доломитовая мука с содержанием Fe₂O₃ – 50-70% называется «карбонатная охра». Карбонатные охры Сюкеевского, Атрясинского месторождений Тетюшского района имеют желтый и кремово-желтый цвет. В ходе испытаний они показали хорошую кроющую способность: на масле – 40-60 г/м², на клею – 6-40 г/м², маслоемкость – 18-31%. Обжиг сырья при температуре 900 °С приводит к получению пигмента красного цвета, улучшению укрывистости 35-40 г/м² на масле, маслоемкости – 20-25%.

Карбонатная охра после истирания и просева через сито 0,005 мм может быть использована в качестве силикатной краски для окрашивания цемента, бетона и силикатного кирпича.

Кремнеземистые пигменты РТ представлены глауконитом, который встречается среди мезозойских отложений юго-запада РТ. Алевриты глауконитовые и глауконитовый песок Сюндюковского, Вожжинского, Долиновского и Старо-Шаймуратовского месторождений фосфоритов. После обогащения отмучиванием и магнитной сепарацией содержание глауконита увеличилось до 70-90%, содержание Fe₂O₃ – до 17-23%. При обжиге до температуры 400-700 °С цвет изменяется от светло-зеленого и болотно-зеленого до светло-розового, золотисто-розового, золотисто-бежевого, бежево-розового, темно-коричневого, красного и черного. Маслоемкость пигмента составляет при этом – 25-30%, укрывистость – 80-100 г/м².

Глины, пригодные в качестве глинистого пигмента – это глины Кошачковского, Чебаксинского, Алекино-Полянского, Старо-Абдульского проявлений РТ, характеризуются яркими красными, вишневыми, фиолетовыми и желтыми цветами. В результате экспериментов выявлено, что им присущи неплохие малярно-технические свойства: маслосмолность составила 25-45%, укрывистость – 24-60 г/м².

Проведенные испытания показали возможность использования глин ряда месторождений и проявлений в естественном виде после помола как пигментов желто-красных цветов для получения силикатных, акварельных и художественных красок, изготовления цветных шпаклевок, замазок и цветной штукатурки.

Для получения железистоокисных пигментов типа сурик, мумие и охра, применялись болотные железные руды Староанзирского, Кзыл-Илинского, Березовского, Калининского месторождений, с ярко выраженными буровато-оранжевыми и оранжевыми цветами. В ходе эксперимента было выявлено, что они пригодны для получения качественных пигментов типа сурика и мумии с высокой укрывистостью порядка 20-30 г/м², низкой маслосмолностью – 20-35%, при этом, по всем параметрам согласно ГОСТ свойства не отличаются от аналогичных железистоокисных пигментов, которые получают из железистоокисленных руд. Кроме того, введение 7-10% таких пигментов в строительные материалы не только позволяет производить объемное окрашивание, так и не ухудшает эксплуатационные свойства данных материалов. Кроме всего прочего, болотные руды РТ характеризуются близким минеральным и химическим составом, незначительной глубиной залегания до 1-1,5 м, что с практической точки зрения делает их достаточно универсальным и легко добываемым сырьем.

Исследования показали возможность получения из болотных руд пигментов светло-коричневого, коричневого, красно-коричневого и черного цветов путем обжига в электрических и газовых печах с последующим измельчением. Пигмент черного цвета был получен созданием восстановительных условий с помощью герметично закрытой печи без доступа кислорода воздуха. Коричневый и красный цвет пигмента приобретался в окислительных условиях путем регулирования температуры и времени обжига.

Полученные данные о возможности и целесообразности применения болотных руд, глинистого и кремнеземистого сырья в качестве природных неорганических пигментов в строительные материалы, коррелируются с данными полученными и опубликованными ранее [11,13,15]. Кроме того, полученные результаты не только не противоречат ранее опубликованным работам, но в определенной степени дополняют известные результаты [1,5].

4. Заключение

Проведенный анализ возможности использования различных природных материалов Республики Татарстан, показал перспективность использования последних в качестве сырья для получения минеральных пигментов различного типа и назначения. Стоит отметить, что Республика обладает, главным образом, сырьевой базой для производства пигментов красно-желтой гаммы цветов, о чем свидетельствуют проведенные исследования пригодности болотных железных руд, а также некоторых месторождений песчаников и глин.

Получены также железистоокисные пигменты черных и коричневых цветов из болотных руд. Для получения зеленых пигментов оказались пригодными глауконитсодержащие породы.

Стоит отметить, что применение определенных методов обработки тех или иных природных материалов позволяет расширить цветовую гамму получаемых пигментов.

Список литературы/ References

1. Shue Li, Bin Mu, Xiaowen Wang, Aiqin Wang. Recent researches on natural pigments stabilized by clay minerals: A review // *Dyes and Pigments*. Vol. 190. 2021. 109322. DOI: 10.1016/j.dyepig.2021.109322
2. Volodchenko A.A., Lesovik V.S., Zagorodnjuk L.H., Volodchenko A.N. Influence of the inorganic modifier structure on structural composite properties // *International Journal of Applied Engineering Research*. 2015. Т. 10. № 19. P. 40617-40622.

3. N.T.R.N. Kumara et al. Recent progress and utilization of natural pigments in dye sensitized solar cells: a review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 78. 2017. P. 301-317. DOI: 10.1016/j.rser.2017.04.075
4. Черепанова И.А., Логанина В.И., Щецов А.В., Ломов М.И. Окрашенные строительные композиты с использованием полифункционального минерального пигмента // В сборнике: Природоподобные технологии строительных композитов для защиты среды обитания человека. II Международный онлайн-конгресс, посвященный 30-летию кафедры Строительного материаловедения, изделий и конструкций, Белгород, 2019. С. 762-766. [Cherepanova I.A., Loganina V.I., Shvetsov A.V., Lomov M.I. Painted building composites using multifunctional mineral pigment // In the collection: Nature-like technologies of building composites for protecting the human environment. II International Online Congress dedicated to the 30th anniversary of the Department of Construction Materials Science, Products and Structures, Belgorod, 2019. P. 762-766.]
5. Рудаков О.Б., Хорохордин А.М., Рудаков Я.О., Черноусова О.В. Контроль параметров цветности цементов, содержащих минеральные добавки и пигменты // *Техника и технология силикатов*. 2021. Т. 28. № 4. С. 195-200. [Rudakov O.B., Khorokhordin A.M., Rudakov Ya.O., Chernousova O.V. Control of color parameters of cements containing mineral additives and pigments // *Engineering and technology of silicates*. 2021. V. 28. № 4. P. 195-200.]
6. Черноусова О.В., Рудаков О.Б. Цифровые изображения в аналитической химии для количественного и качественного анализа // *Химия, физика и механика материалов*. 2019. №2. С. 55-125. [Chernousova O.V., Rudakov O.B. Digital images in analytical chemistry for quantitative and qualitative analysis // *Chemistry, physics and mechanics of materials*. 2019. № 2. P. 55-125.]
7. Khuziakhmetova, K. Polymer mixtures based on polyvinyl chloride for the production of construction materials / K. Khuziakhmetova, L. Abdrakhmanova, R. Nizamov // *Lecture Notes in Civil Engineering*. – 2021. – Vol. 169. – P. 14-21. – DOI 10.1007/978-3-030-80103-8_2. – EDN TDMAAU.
8. Ильина В.П. Керамический пигмент на основе пироксенита // *Стекло и керамика*. 2020. №12. С. 20-26. [Ilyina V.P. Ceramic pigment based on pyroxenite // *Glass and ceramics*. 2020. № 12. P. 20-26.]
9. Буйволова М.А., Лукьяненко С.Г. Краски на основе минерального пигмента // В сборнике: Минералогия и музеи: синергия науки и искусства. Материалы научного семинара, посвященного году минералогии, объявленному Международной минералогической ассоциацией (ИМА), и 205-летию со дня основания Российского минералогического общества, Иркутск, 2022. С. 21-29. [Buivolova M.A., Lukyanenko S.G. Paints based on mineral pigment // In the collection: Mineralogy and museums: synergy of science and art. Proceedings of a scientific seminar dedicated to the year of mineralogy declared by the International Mineralogical Association (IMA) and the 205th anniversary of the founding of the Russian Mineralogical Society, Irkutsk, 2022. P. 21-29.]
10. Фомина Н.Н., Исмагилов А.Р. Исследование дисперсности пигментов и наполнителей лакокрасочных материалов // *Эксперт: теория и практика*. 2020. №3 (6). С. 74-79. [Fomina N.N., Ismagilov A.R. The study of the dispersion of pigments and fillers of paints and varnishes // *Expert: theory and practice*. 2020. № 3 (6). P. 74-79.]
11. Абу-Хасан М.С. Исследование жёлтых пигментов на основе некоторых минеральных отходов // В сборнике: Геоэкохимия защиты литосферы. Материалы IV Международной научно-практической конференции. 2018. С. 52-55. [Abu-Hasan M.S. The study of yellow pigments based on some mineral waste // In the collection: Geoecochemistry of lithosphere protection. Materials of the IV International Scientific and Practical Conference. 2018. P. 52-55.]
12. Камалова З.А., Медяник Ю.В., Ермилова Е.Ю., Рахимов Р.З., Стоянов О.В. Оценка возможности использования глинистых и кремнеземистых пигментов РТ для окрашивания строительных материалов // *Вестник Казанского технологического университета*. 2014. Т. 17. № 16. С. 37-40. [Kamalova Z.A., Medyanik Yu.V., Ermilova E.Yu., Rakhimov R.Z., Stoyanov O.V. Evaluation of the possibility of using clay and siliceous pigments of RT for coloring of building materials // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2014. T. 17. № 16. P. 37-40.]

- E.Yu., Rakhimov R.Z., Stoyanov O.V. Assessment of the possibility of using clay and silica pigments of RT for coloring building materials // Bulletin of the Kazan Technological University. 2014. V. 17. № 16. P. 37-40.]
13. Фоменко А.И. Железооксидные пигменты на основе болотных руд // В сборнике: Инновационные направления исследований в сфере естественных и технических наук. сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции. Агентство перспективных научных исследований (АПНИ), 2019. С. 90-93.[Fomenko A.I. Iron oxide pigments based on swamp ores // In the collection: Innovative directions of research in the field of natural and technical sciences. collection of scientific papers based on the materials of the International Scientific and Practical Conference. Agency for Advanced Scientific Research (APNI), 2019. P. 90-93.]
14. Камалова З.А., Дьячков И.В., Смирнов Д.С. Оптимизация режимов термической обработки болотных руд, пригодных для получения железооксидных пигментов. Материалы XV Академических чтений РААСН международной научно-технической конференции «Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии», том I. Казань, 2010. С. 230-234.[Kamalova Z.A., Dyachkov I.V., Smirnov D.S. Optimization of thermal treatment regimes for bog ores suitable for producing iron oxide pigments. Materials of the XV Academic Readings of the RAASN international scientific and technical conference “Achievements and problems of materials science and modernization of the construction industry”, volume I. Kazan, 2010. P. 230-234.]
15. Yushen Lu, Wenkai D., Wenbo W., Qin W., Aiping H., Aiqin W. A comparative study of different natural palygorskite clays for fabricating cost-efficient and eco-friendly iron red composite pigments // Applied Clay Science. 2019. Vol. 167. P. 50-59. DOI: 10.1016/j.clay.2018.10.008
16. Кузнецова Г.В., Морозова Н.Н., Лукшина Е.Д., Морозов В.В. Влияние способа окрашивания на водостойкость силикатных изделий // Вестник Технологического университета. 2021. Т. 24. № 9. С. 53-56.[Kuznetsova G.V., Morozova N.N., Lukshina E.D., Morozov V.V. The influence of the dyeing method on the water resistance of silicate products // Bulletin of the Technological University. 2021. V. 24. № 9. P. 53-56.]

Информация об авторах

Загира Абдулловна Камалова – кандидат технических наук, доцент, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань, Российская Федерация

E-mail: zagira_kamalova@mail.ru,

Елизавета Юрьевна Ермилова – кандидат технических наук, старший преподаватель, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань, Российская Федерация

E-mail: 447-7@mail.ru

Information about the authors

Zagira A. Kamalova, candidate of technical sciences, Associate Professor, Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation

E-mail: zagira_kamalova@mail.ru,

Elizaveta Yu. Ermilova, candidate of technical sciences, senior lecturer, Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation

E-mail: 447-7@mail.ru