

К ВОПРОСУ О ГЛАУКОНИТОВОЙ ЗЕЛЕННОЙ КРАСКЕ

К.П.Флоренский

Несмотря на то, что использованию глауконита как красочного сырья посвящено значительное количество работ, выводы их разноречивы. Трудность сравнения их результатов усугубляется отсутствием объективных характеристик получаемых пигментов.

Не всегда с достаточной ясностью проводится различие между художественной и малярной краской, причем малярным качествам уделяется недостаточно внимания.

К художественной краске предъявляются требования, главным образом, со стороны цвета, в то время, как вопросы маслосемкости, красящей способности отходят на второй план, а лессировочность может становиться положительным качеством.

От малярной краски требуется укывистость, малая маслосемкость, достаточная красящая способность и легкость работы с ней, т. е. способность достаточно легко замешиваться с водными связующими, не образовывать комков, не замедлять времени высыхания олифы, не тянуться за кистью и т. д.

В художественной технике, при работе с малыми поверхностями эти свойства не являются решающими.

Основное внимание привлекает зеленый цвет глауконита в военное время, для использования его с маскировочными целями.

Современная Отечественная война, театром которой служат промышленные районы нашей Родины, также предъявляет требования к дешевой и доступной зеленой маскировочной краске.

Однако мощное развитие авиации и технических средств разведки позволяет достаточно широко применять лишь зеленую краску, имеющую кривую спектрального отражения, приближающуюся к хлорофильной кривой, что сильно затрудняет дешифрирование замаскированного объекта. Применение зеленых красок с кривой, отличной от кривой хлорофилла, ограничено.

Дефицит масляных закрепителей (олифы) заставляет использовать водно-клеевые и эмульсионные закрепители, что меняет привычное представление о сроках службы покраски и предъявляет к ней особые требования.

Маневренный характер войны с громадными потерями в техническом оснащении армии позволяет считать, что время службы красочного слоя может быть уменьшено во многих случаях.

Тем доступнее и дешевле должны быть маскировочные пигменты. Тем большее значение имеет использование местных подручных материалов.

Химический состав глауконитов разных месторождений не постоянен. Минералогическая сущность глауконита вызывает споры.

Цветность глауконита обусловлена хромофором закисного железа Fe, кривая спектрального отражения которого гаснет в красной части спектра, в то время как у хлорофилла круто поднимается вверх.

Наиболее близким к глаукониту минералом является селадонит, который находится на грани тождественности с глауконитом.

Зеленые земли, окраска которых вызвана присутствием селадонита (Веронская, Кипрская, Богемская земли) и глауконита (Тирольская земля и земли ряда бельгийских месторождений), давно используются красочной промышленностью.

В СССР использовались глауконитовые глины у с. Копорья во время I Империалистической войны и Лоевская глина для производства «известковых красок» в послевоенное время.

Под Москвою возможно использование глауконита Лопатинского фосфоритового рудника, находящегося ок(оло) г. Воскресенска в 95 км к ю(гу) от Москвы.

Наибольшей цветностью там обладает глауконит аквилонского возраста, залегающий между рязанским и портландским фосфоритовыми горизонтами. Порода из рязанского и портландского горизонта после извлечения фосфоритов идет в эфеля, а аквилонский глауконитовый песок попадает сразу в отвалы вместе с пустой породой.

Эфеля содержат около 35% глауконита, который извлекался на специальной обогатительной фабрике для производства водоумягчителя. При этом эфеля прокаливались при $t = 200-350^{\circ} \text{C}$, и глауконит извлекался электромагнитом. Так как для водоумягчителя использовался лишь глауконит фракции +0,3 мм, то извлекалось не более 10–15% всего глауконита, а 85% его шло в отвал вместе с мелкой фракцией.

Цвет глауконита при прокале переходит в желтовато-бурый, бежевый, а при высокой температуре в красно-коричневый.

Глауконит-содержащие эфеля имеют зеленовато-серый цвет, и при отсеве крупных фракций (+0,5–0,7 мм), почти не содержащих глауконита, могут быть значительно глауконитом обогащены.

Аквилонский глауконитовый песок требует специальной разработки. Сепарированный глауконит этого возраста имеет серо-зеленый цвет малой интенсивности.

Еще более чистый желто-зеленый цвет удастся получить, используя пептизационные свойства аквилонского глауконита, который сравнительно легко пептизируется в мягкой воде после обработке его едкой щелочью. Необходимость предварительного обогащения его электромагнитом при этом отпадает.

Испытание красочных свойств глауконита велось как с масляным, так и водно-казеиново-эмульсионным связующим ЛОР Академии Архитектуры.

Укрывистость определялась на стеклянной пластинке по общепринятому методу, маслосмекость – по Гарднер-Кольману. Красящая способность Ff выражена Stg угла наклона линии, соединяющей светлоту исходного пигмента и светлоту пигмента с 50% содержанием мела, причем на оси абсцисс отложено количество разбеливающего пигмента, а на оси ординат – светлота в %, в равном масштабе. Светлота выкрасок определялась очень приближенно по ахроматической шкале светлот и имеет лишь ориентировочное значение.

Просеянный через сито 4900 отв. на см² пигмент еще слегка растирался курантом на стеклянной доске. Испытания проводились автором и дублировались З.Г.Хаустовой.

Красочные свойства глауконитовых пигментов

№ п/п	Название	Цвет а) на эмульсии ЛОР б) на масле	Укрывистость, г/м ²		Масло- емкость в %	Красящая способ- ность	Светлота на эмульсии ЛОР	Необходимая обработка
			на воде	на масле				
1.	Глауконит эфельный (не выделенный)	а) зеленоватосерый б) коричнево- зеленый	40	111	28	3,2	35	Отсев, размол
2.	Глауконит аквилонский сепарированный	а) серо-зеленый б) оливково- зеленый	50	136	34	2,0	20	Добыча, промывка, отсев, магнитная сепарация, размол
3.	Глауконит аквилонский пептизационный	а) желтовато- зеленый б) оливково- зеленый	115	210	54	1,4	15	Добыча, проливка, пептизация, коагуляция, высушивание, размол
4.	Глауконит прока- ленный, отход водоумягчителя	а) бежевый б) коричневый	37	124	28–30	3,2	25	Размол
5.	Глауконит прокаленный, t°>400° С	а) красно- коричневый б) шоколадно- коричневый	47	120	28–30	3,5	20	Прокал, размол

Продолжение таблицы 1

№ п/п	Название	Цвет а) на эмульсии ЛОР б) на масле	Укрывистость, г/м ²		Масло- емкость в %	Красящая способ- ность	Светлота на эмульсии ЛОР	Необходимая обработка
			на воде	на масле				
6.	Светлая охра	а) светло-желтая б) желтая	50	134 по ОСТ не выше 90	44	5,1	—	—
7.	Охра золотистая	а) светло-желтая б) желтая	50	84	60	—	—	—

Анализируя таблицу красочных свойств глауконита, мы ясно видим противоречие между цветностью глауконита и его малярными свойствами. Действительно, по мере очищения глауконита от примесей

цветность его – улучшается, но красящая способность – падает,
укрывистость – падает,
маслоемкость – падает,
маслоемкость – увеличивается.

Наиболее чисто окрашенный пептизационный глауконит, кроме того, еще легко начинает слипаться в комочки, плохо смешивается с водными связующими, заклеивается, тянется за кистью.

Прокаливание при не слишком высоких температурах лишь незначительно влияет на малярные свойства глауконита.

Укрывистость всех сортов глауконита (за исключением пептизационного) на водно-эмульсионных связующих достаточно удовлетворительна, а на масляных находится на грани допустимости и приближается к худшим сортам охры.

Незначительная красящая способность не позволяет смешивать глауконит с кроющими, но разбеливающими пигментами.

Маслоемкость глауконита (за исключением пептизационного) удовлетворительная.

Незначительная интенсивность окраски не позволяет использовать глауконит для получения настоящих зеленых, но получить на базе глауконита и охры грязно-коричневые и зеленовато-серые тона типа хаки вполне возможно, особенно на водных связующих.

Таким образом, использование глауконита в красочном производстве нам представляется так:

1. Как художественная краска. Аквилонский сепарированный и особенно пептизационный глауконит может быть использован как полноценная художественная краска, приближающаяся к веронской земле старых мастеров.

Также может быть употреблен и прокаленный при различной температуре глауконит, дающий красивый шоколадно-красный цвет разных оттенков с масляными связующими и красно-коричневый, — с водными.

2. Как дешевый цветной наполнитель, углубляющий цвет защитных зеленых и желто-зеленых красок и почти не разбеливающий их. Такое применение особенно рационально при употреблении водных и эмульсионных связующих, так как с масляными связующими глауконит дает слишком темные цвета и нуждается в разбелке.

По своей дешевизне и простоте технологической обработки особенный интерес вызывает эфельный глауконит и глауконит прокаленный отброс, во время работы глауконитовой фабрики.

3. Применение сепарированного аквилонского глауконита в смесях с охрой на водных связующих может оправдать себя лишь при остром дефиците других, более полноценных в малярном отношении красителей, ввиду сравнительной сложности его обработки и незначительности эффекта при этом получаемого.

Следует помнить, что при употреблении зеленого глауконита получается легко дешифрируемая окраска объекта.

К сходным выводам приходит А.И.Шихов [23], предлагающий наносить глауконитовую краску очень толстым слоем для получения достаточно насыщенного цвета, и Грибов [5], который не считает целесообразным выделение чистого глауконита.

В рецептах, предлагаемых им:

глауконитовых материалов	— 80%
сухой светлой зелени	— 20%,
что по пересчете дает:	
Крона	— 3%
Милори	— 0,3%
Тяжелого шпата	— 13%
Охры	— 3,6%.

Роль глауконита фактически сводится к цветному наполнителю.

Укрывистость такого пигмента 65–80 г/м² по его данным.

Смесь из 80% глауконита и 20% литопола имеет укрывистость в 64 г/м², но бледно-зеленый цвет, т. е. может быть применена лишь в отдельных работах.

За последнее время много внимания уделялось производству так называемых фарбляков, т. е. пигментов, в которых красящим началом служит органический краситель, осажденный и закрепленный на каком-либо минеральном субстрате.

Общим недостатком фарбляков является их несветопрочность, по сравнению с минеральными пигментами. Лишь за последнее время удается получить фарбляки высокой светопрочности. Почти общим правилом можно считать, что чем менее растворим полученный фарбляк, тем выше его светопрочность.

Видное место среди дешевых фарбляков за границей занимают так называемые известковые краски, получаемые адсорбционным осаждением основных органических

красителей на зеленых землях. Можно с полной уверенностью сказать, что за последнее время основная часть зеленых земель употреблялась именно в качестве субстрата для фарблаков, а не шла в продажу в чистом виде. О близости зеленых земель к глаукониту уже упоминалось. Хромофор основных красителей связан с основанием их, и в водных растворах ведет себя как катион.

Способность глауконита к катионному обмену известна и получила широкое применение в производстве водоумягчителя.

Сущность процесса адсорбции основных красителей глауконитом недостаточно еще ясна и требует дополнительных исследований. Возможно, что здесь происходит процесс солеобразования, т. е. полученный продукт представляет силикат или алюмосиликат со сложным органическим катионом.

Во всяком случае, адсорбированный зеленой землей и глауконитом краситель уже не отдается в раствор в процессе катионного обмена и весьма прочно удерживается на поверхности минерала.

Светопрочность основных красителей на зеленых землях резко повышается, что делает возможным применение таких фарблаков даже при окраске объектов мирного времени. Торговый опыт германских, главным образом, фирм заставляет считаться с этим.

Стойкость получаемых фарблаков и извести позволяет называть их «известковыми красками» и применять для окраски бетонов и штукатурок.

Приводим табличку светопрочности одного из основных красителей, осажденного различным образом (по Г.Вагнеру).

Таблица 2

Родамин В экстра

Осажденный	Цветовой тон по Оствальду	Прочность к свету
Таннином	34 p c	7–8
Рвотным камнем	35 p c	7–8
Катанолом	35 p c	7–8
Тамолом Н	35 p c	7–8
Белой землей	37 p c	8
Зеленой землей	35 p c	4
Смолой	34 п а	9
В виде фанала красного В	35 p а	4–5 устаревшая марка

Светопрочность определена по десятибалльной шкале, причем наивысшая прочность получает оценку в 1, а наименьшая в 10. Класс 4 соответствует выгоранию фарблака в течение 1000 солнечных часов. Класс 5 — такому же выгоранию за 750 солнечных часов, а класс 8 — выгоранию за 100–250 солнечных часов.

Приводим табличку светопрочности наиболее употребительных красителей, адсорбированных на белой земле и зеленой земле (по Г.Вагнеру).

Таблица 3

Краситель	Обычное содержание, %	На белой земле		На зеленой земле	
		Цвет	Прочность к свету	Цвет	Прочность к свету
Аурамин О	2–4	Лимонно-желтый	7	Оливково-зеленый	4
Сафранин Г Г экстра	2	Пурпурный	8	Мутно-пурпурный	5
Родамин 6 экстра	2	Красно-фиолетовый	7	Бордо	6
Водумин гелиотроп	2–5	Красно-фиолетовый	8	Синеватый бордо	5
Метил виолет	2–3	Фиолетовый	8	Фиолетовый	5
Виктория синий В	1–2	Чисто-синий	8	Синий	5
Метиленовый голубой В	2–3	Зеленовато-синий	6	Зеленовато-синий	5
Родулин чисто-синий 39	2	Зелено-синий	8	Зеленосиний	4
Яркий зеленый В	1–5	Темнозеленый	7	Чисто зеленый	4
Малахит, зеленый	1–5	Темнозеленый	7–8	Чисто зеленый	5

Таким образом, с полной очевидностью видно значительное повышение светопрочности основных красителей при адсорбции их зеленой землей. С этим может быть связано понижение чистоты тона для ряда красителей, но это далеко не всегда имеет существенное значение.

Сейчас известен способ получать фарблаки основных красителей при фаналовом осаждении фосфорно-вольфрамово-молибденовой кислотой, обладающие более высокой светопрочностью. Однако получение их упирается в дефицит вольфрама и молибдена и

большую тщательность работы при смешивании с грубым наполнителем для получения достаточно эффективного результата. Стоимость фаналей очень высока.

Мы считаем рациональным использование глауконита в качестве субстрата для фарбляков основных красителей и применение таких фарбляков в маскировочном деле и лако-красочной промышленности.

Нами опробованы фарбляки с основным ярко-зеленым, основным малахитовым зеленым, метиленовым голубым и аурамином. При соответствующей доводке цвета подмосковными охрами они дают хорошую кривую спектрального отражения в видимой части спектра, более близкую к кривой хлорофилла, чем кривая окиси хрома, обычно применяемой для маскировки.

Адсорбционные свойства глауконита по отношению к основным красителям очень близки к свойствам зеленых земель. Пределом адсорбции при обычной температуре является 5–6% сухого красителя, который поглощается чрезвычайно легко из водного или водно-спиртового раствора любой концентрации. Поглощенный краситель при промывании водою не извлекается вовсе, и с трудом экстрагируется при кипячении фарбляка с чистым спиртом.

Жадность поглощения красителя глауконитом определяет очень простую технологию производства фарбляка, сущность которой такова:

Тонко-измельченный на шаровой мельнице глауконит поступает на бегуны, где к нему приливается концентрированный раствор красителя в отношении около 1% сухого красителя к весу глауконита. Увлажнение глауконита при этом не превосходит 3%. После перемешивания на бегуны добавляется потребное количество предварительно измельченной охры, и пигмент тщательно перемешивается. Никакой специальной просушки пигмент не требует и может идти в упаковку. При желании иметь пигмент с повышенной красящей способностью можно увеличивать количество красителя до 5%. Охру можно заменять аурамином, прибавляемым в ничтожном количестве.

Цветность самого глауконита в фарбляке имеет очень подчиненное значение.

Основой для фарбляка надо брать или размол глауконит-содержащих эфелей, или отход после работы глауконитовой фабрики.

Прокаленный глауконит выгоднее использовать во время работы обогатительной фабрики, так как он выпускается в подсушенном и отсеянном виде.

Эфельный глауконит следует употреблять, когда фабрика находится в нерабочем состоянии и не выпускает просушенного и прокаленного отброса. Эфеля в специальном прокале не нуждаются.

Испытания светопрочности полученных на глауконитовой основе фарбляков проведены с ртутно-кварцевой лампой и поэтому не могут считаться окончательными.

Однако значительное повышение прочности красителя при адсорбции глауконитом по сравнению с адсорбцией бумажным волокном и хотьковским трепелом, несомненно.

Есть все данные полагать, что светопрочность фарблака на глауконите не будет ниже светопрочности фарблаков на веронской земле. Нам представляется возможным еще повысить их светопрочность последующей простейшей обработкой фарблака.

Малярные свойства глауконитового пигмента весьма удовлетворительны при работе с эмульсионными связующими.

При работе с масляными связующими для получения вполне полноценного по укрывистости пигмента желательна добавка до 15% крона.

Типовыми рецептами ярко-зеленого пигмента, по колористическим свойствам приближающегося к зеленой окиси хрома, могут служить такие соотношения-

Для водных связующих:

1. Глауконита	75–83%
2. Охры темной	25–17%
3. Основного ярко-зеленого красителя	0,75–0,83%

Для масляных связующих:

1. Глауконита	84%
2. Крона желтого	15%
3. Основного ярко-зеленого красителя	0,85%

При этом укрывистость на масле равна 25 г/м². Маслосъемность не выше 33%.

Красящая способность не ниже 3,0.

Можно уменьшать количество крона, заменяя его охрой вплоть до полного отсутствия (укрывистость около 90 г/м²).

При употреблении фарблаков метиленового голубого необходимо добавление золотистой охры для получения достаточно яркой зеленой краски.

Примером для водных связующих может служить:

1. Глауконита	40%
2. Охры светлой журавской	59%
3. Метиленового голубого	1%

Приводим табличку некоторых свойств глауконитовой зелени на масле, сопоставляя ее с окисью хрома.

№	Название	Находное сырье	Стоимость за тонну	Укрывистость, г/м ²	Маслоемкость %	Красящая способность	Светопрочность
1.	Окись хрома	Хромпик, сера	ок. 10 000	16	67,6	3,5–5,0	высшая
2.	Глауконитовая зелень	Глауконит, анилиновый краситель, крон	ок. 1000	25	32,7	3,0	пониженная

Полная доступность глауконитового сырья, простота получения фарбляков на его основе, дешевизна их, достаточно высокие малярные свойства и хорошие оптические показатели позволяют рекомендовать их применение для временных маскировочных покрасок с небольшим сроком службы.

Несветопрочность и невысокая укрывистость их на масле дает основное применение их на водных, клеевых, эмульсионных, известковых и суперфосфатных связующих.

Использование их с масляными связующими менее рационально.

Вполне возможно использование этих фарбляков во внутренних отделочных работах в условиях мирного строительства.

Суммируем применимость глауконитов в красочной технике:

1. Как полноценная зеленая и красно-коричневая художественная краска.
2. Как цветной наполнитель для маскировочных красок, меняющий цвет краски в нужном направлении, преимущественно для различных водных связующих.
3. Как подручный материал для маскировки в цвета «хаки», от которого не требуется высоких малярных качеств.
4. Как субстрат для производства зеленых недешифрируемых фарбляков и красок мирного времени, обладающих высокими колористическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Алейников Н.В.* Докладная записка об организации производства глауконитовой краски. Мат. КЕПС, №81, л., 1930.
2. *Воронков Н.С.* О применении глауконитовой зеленой краски в довоенное время. Мат. КЕПС, №81, л., 1930.
3. *Вагнер Г.* Красочные пигменты. ОНТИ, 1935. Библиография.

4. *Глинка К.Д.* Глауконит, его происхождение, химический состав и характер выветривания. СПб, 1896.
5. *Грибов А.А.* Отчет о работах по глаукониту. Рукопись. Ленинградский филиал НИИЛК. 1932.
6. *Егоров И.И.* Маскировочные материалы и их свойства. Изд. ВИА Крас. Арм. им. В.Куйбышева. М., 1940.
7. *Желонкин А.Д.* Текстура глауконитов и их пептизируемость. Изд. ЦНИГРИ. Отд. Геохимии. 1938, сб. 4, с. 38–44.
8. *Крыжановский В.И.* Новая зеленая краска. Осведом. Статист. бюро при хим. отд. Петрограф. ком. военно-технич. помощи. Объед. научн. и технич. организаций. П-д, 1917, №5, с. 167.
9. *Козаков А.В.* Глауконит. рукопись. Для «Неметаллические ископаемые СССР», т. II. 1940. Монография. Литература.
10. *Леонтьева А.А.* Адсорбционные свойства некоторых минералов и глин. рукопись. 1942. Группа Спецработ ОГГН Ак. Наук.
11. *Мальшева В.С.* Глауконит и глауконитовые породы Европейской части СССР. Материалы КЕПС, №81, Л., 1930.
12. *Микей А.Я.* К вопросу о химической природе и строении глауконита. Сборн. ак. В.И.Вернадскому к 50-летию научн. и педагогич. деятельности, т. 2. М.-Л., 1936. С. 813–826.
13. Маскировка. Военгиз НКО, 1941.
14. *Пилипенко П.П.* К вопросу о структуре и химическом составе глауконита. Бюлл. Моск. О-ва Испыт. Природы. Отд. Геол. 1935. 13 (1), с. 155–171.
15. *Полынов Б.* Работы комиссии по защитным краскам по использованию кембрийской глины и глауконита. Тр. воен. хим. ком. при Отд. Физ. Хим. О-ва. П-д. 1917, №3.
16. *Ферсман А.Е.* Краткий отчет о поездке на м-ния природной зеленой краски в Петергофском уезде. Тр. Ком. Сырья. Ком. военно-технич. помощи Объединен. Обществ. организаций. П-д, 1916, вып. 1 и 3.
17. *Ферсман А.Е.* Материалы к исследованию и систематике водных магниезильных силикатов. Тр. Геол. Музея Ак. Наук. 1913, вып. 6, с. 238.
18. *Ферсман А.Е.* Цвета минералов. Изл. Ак. Наук. М., 1936.
19. *Флоренский К.П.* Записка по вопросу о расширении производства зеленых защитных красок в Московской области. Рукопись. 1942. Группа Спецработ ОГГИ Ак. Наук.

20. *Флоренский К.П.* Сравнительная характеристика зеленых маскировочных красок и разработка рецептов без окиси хрома. Рукопись. 1942. Группа Спецработ ОГГН Ак. Наук.
21. *Флоренский К.П., Чернов В.В.* Технология производства глауконитовой зелени. Рукопись. 1942. Группа спецработ ОГГН Ак. Наук.
22. *Церр и Рюбенкамп.* Руководство по производству минеральных красок. Т. 1. Госхимтехиздат. Л., 1932.
23. *Шихов А.И.* Лабораторные опыты применения зеленого глауконитового пигмента в малярном и краско-маскировочном деле. Сообщение о научн. технич. работах в Республике. 1920. Март-апрель. С. 125–126.
24. *Ясин Е.З.* Маскировка ВВС. II издание. Воениз НКО. М., 1941.
25. *Clarke F.* The composition of glauconite and granitate. Monogr. U. St. Geol. Surv. Vol. XLIII, 1903, p. 243.
26. *Fermor L.L.* Note of the constitution of glauconite and celadonite. Rec. Geol. Serv. India. 1925, 58, 220–337.
27. *Freindlich.* Koll. Beich. 6, 332, (1914).
28. *Gümbel C.W.* Ueber die Grünerde v. Monde Baldo Sitz Bauer. Akad. Wiss. München. 1896, 26, 545.
29. *Hager D.S.* Factor affecting the color of sedimentary rocks. Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol. 1928, 12, 901.
30. *Kühn.* Koll. Ztschr. 19, 122, (1916).
31. *Mac Carthy G.K.* Colors produced by iron in minerals and the sediments. Amer. Journ. Sei. Ser. 5, 1926, 12, 16–36.
32. *Pelet-Jolivets.* Theorie des Farbenprozesses.
33. *Pelet u. Grand.* Koll. Ztschr. 2, 41, (1907).
34. *Suida.* Ztschr. phys. Chemie. 53, 369, (1905).
35. *Schneider H.* A Study of glauconite. Journ. Geol. 1927, 35, 289–310.
36. *Shreve K.* Greensand bibliography to 1930 (annotated) with a chapter on Liolite «пропуск» softeners. Waschingon, U.S. Bureau of «пропуск» Bull. 1930, N328.