

УДК 544.723.21

Н. М. Горбунова, А. И. Везенцев, Ж. К. Анарбекова

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ГЛИНЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ОЗЕРНОЕ» РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Ключевые слова: бентонитоподобная глина, адсорбент, рентгенофазовый анализ, структурно-морфологические характеристики.

В данной работе представлены результаты исследования бентонитоподобной глины месторождения "Озерное" Сузакского района Южно-Казахстанской области республики Казахстан. Минералогические характеристики исследуемого материала определены рентгенофазовым методом при помощи рентгеновского дифрактометра. После проведенных исследований установлено, что образец принадлежит к Na-форме монтмориллонит содержащей глины с частичным замещением катионов Al^{3+} катионами Fe^{3+} в октаэдрических позициях. По результатам химического анализа, который проведен при помощи энерго-дисперсионного метода, совмещенного с ионно-электронным микроскопом, монтмориллонит, слагающий глину, принадлежит к железисто-алюминиевой разновидности, называемой нантронитом. Изучение гранулометрического состава, полученное при помощи лазерного дифрактометра, показало, что большая часть частиц, около $70 \pm 5\%$ имеет размер 3,15-11,50 мкм, агломераты монтмориллонита имеют размер 10-200 мкм. Структурно-морфологические характеристики глины изучены при помощи сканирующей электронной микроскопии. Анализ проводили на препаратах, приготовленных из водных суспензий. Установлено, что частицы исследуемого монтмориллонита имеют форму изометричных чешуек с диффузно размытыми краями. Текстуальные характеристики изучаемого материала определены методом БЭТ. Площадь удельной поверхности анализируемой глины по пятиточечному методу равна 24,13 м²/г. В ходе изучения глины методом низкотемпературной адсорбции азота установлено, что петля гистерезиса соответствует к типу А, а поры имеют щелевидную форму. Проведя перечисленные анализы, авторы считают, что анализируемая монтмориллонит содержащая глина является перспективным материалом для проведения адсорбции ионов тяжелых и радиоактивных металлов из водных сред, а также может выступить в качестве материала для производства энтеросорбентов.

N. M. Gorbunova, A. I. Vezentsev, Z. K. Anarbekova

MATERIAL COMPOSITION OF CLAY FROM THE "OZERNOYE" DEPOSIT OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

Keyword: bentonite-like clay, adsorbent, x-ray phase analysis, structural and morphological characteristics.

The results of the study of bentonite-like clay of the Ozernoye Deposit in the Republic of Kazakhstan are presented. Mineralogical characteristics are determined by x-ray phase method. The studied sample ranks to the Na-form of montmorillonite containing clay with partial replacement of Al^{3+} -cations by Fe^{3+} -cations in octahedral positions. According to the results of chemical analysis, which was carried out using the energy-dispersion method, montmorillonite belongs to a ferruginous-aluminum variety called nantronite. The study of particle size distribution showed that most of the particles, about $70 \pm 5\%$, have a size of 3.15-11.50 microns, montmorillonite agglomerates have a size of 10-200 microns. Structural and morphological characteristics were studied using scanning electron microscopy of preparations prepared from aqueous suspensions. It was found that the particles have the form of flakes with diffusely blurred edges. The texture characteristics are established by the BET method. The specific surface area according to the five-point method is 24.13 m²/g. During the study of clay by the method of low-temperature nitrogen adsorption, it was found that the hysteresis loop belongs to type A, and the pores have a slit-like shape. Having carried out the above analyzes, the authors believe that the montmorillonite containing clay under analysis is a promising material for the adsorption of heavy metal ions from aqueous media.

Введение

Глины традиционно являются объектами изучения коллоидной химии. На земном шаре существует огромное количество месторождений глин, и каждое из них уникально по своему химическому, минералогическому и гранулометрическому составу со специфическими структурно-морфологическими характеристиками, а, следовательно, эксплуатационными, в частности, коллоидно-химическими свойствами. После модифицирования глины образуются продукты с новыми отклонениями, которые могут сыграть роль в свойствах полученного материала. Глины используют в производстве керамических материалов, металлургии, сельском хозяйстве, при осветлении вин, а также в качестве адсорбентов при очистке воды от ионов тяжелых металлов [1,2]. На фармакологическом рынке присутствуют препараты на основе глинистых минералов, например,

«Смекта» ('Beaufour Ipsen Pharma' Франция) и «Неосмектин» (ОАО «Фармстандарт-Лексредства», Россия). Помимо этого, глинистое сырье используются в косметологии. Очевидно, что глинистые минералы имеют широкую сферу использования, поэтому так важно перед их применением с высокой степенью точности определить вещественный состав сырьевых материалов.

В представленной работе приведены результаты определения вещественного состава, текстурных и структурно-морфологических характеристик нативной глины месторождения «Озерное» Сузакского района Южно-Казахстанской области Республики Казахстан (ОК).

Экспериментальная часть

Оксидный состав образцов глинистых пород определен с помощью анализатора EDAX энерго-дисперсионным методом, совмещенного с ионно-

электронным микроскопом Quanta 200 3D ("FEI Company", США) – имеющий разрешение в точке схождения пучков электронов не более 10 нм, при этом прибор позволяет выполнить трёхмерную реконструкцию объектов. Минералогический состав глинистого материала определен с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV (Rigaku, Япония) имеющий малогабаритный источник излучения с высокочастотным преобразователем, максимальной мощностью до 3 кВт, рентгеновская трубка запитывается напряжением: 20-60 кВ, материал анода трубки – медь [3]. Определение текстурных характеристик, изучаемых образцов проведено методом БЭТ на приборе TriStar II 3020 (Micromeritics (США)), позволяющим определить адсорбцию и десорбцию газов на поверхности, материала, при этом имеющим характеристики в соответствии с требованиями эксперимента. Определение размера частиц материала выполнено дифракционным лазерным анализатором – Analysette 22 NanoTec ("Fritsch GmbH", Германия).

Анализируемая глина расценивается как потенциально сорбционно-активный материал для очистки воды от ионов тяжелых и радиоактивных металлов. Известно, что наиболее активным минералом глины в качестве адсорбента является монтмориллонит, поэтому авторы провели обогащение глины седиментационными методами. Глинистые коллоидно-дисперсные минералы выделили из водной суспензии. Затем проведено определение характеристик продуктов седиментации глины, предварительно высушенной при температуре $110 \pm 10^\circ\text{C}$ и измельченной фарфоровым пестиком в фарфоровой ступке.

В качестве исследуемого материала выбрана бентонитоподобная, то есть монтмориллонит содержащая, глина (ОК). Энергодисперсионный спектр изучаемой глины приведен на рис. 1.

Данные химического анализа приведены в табл. 1 [4].

Таблица – Химический состав анализируемой глины [4]

Оксид	Содержание, масс. %	Содержание, моль %
Na ₂ O	1,93	2,24
MgO	2,30	4,12
Al ₂ O ₃	21,96	15,56
SiO ₂	56,43	67,85
SO ₃	0,63	0,56
P ₂ O ₅	0,11	0,05
Cl ₂ O	1,42	1,18
K ₂ O	2,10	1,61
CaO	0,29	0,38
TiO ₂	1,03	0,93
Fe ₂ O ₃	11,45	5,18
CuO	0,36	0,33
Всего	100,00	100,00

Результаты и обсуждение

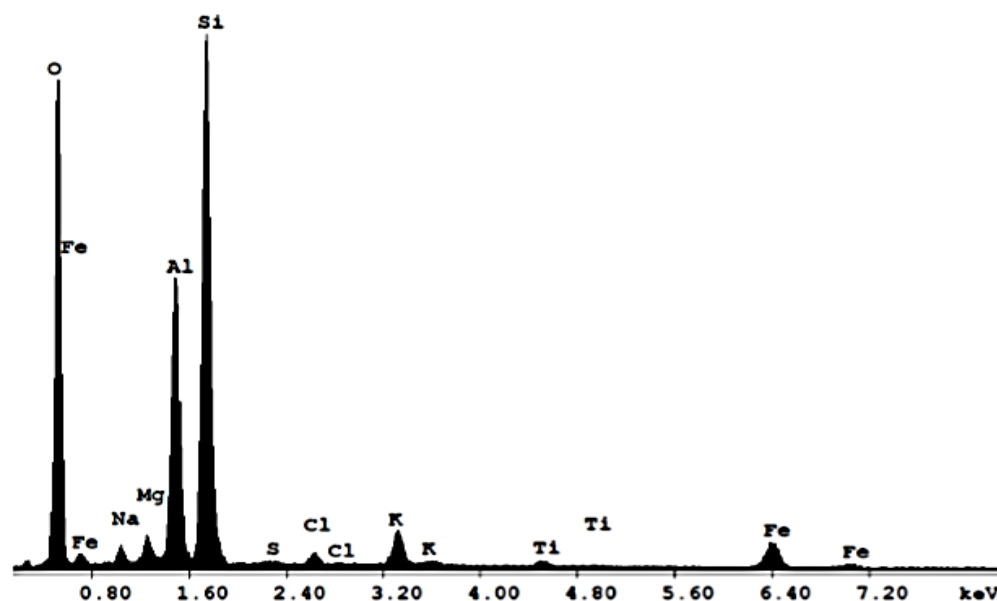


Рис. 1 - Энергодисперсионный спектр нативной глины ОК

Анализируя рис. 1 и таблицу, установили, что в бентонитоподобной глине указанного месторождения обнаружены оксиды Al₂O₃, Fe₂O₃, Na₂O в большом количестве. Это указывает на возможность

присутствия в анализируемом материале железисто-алюминиевой разновидности монтмориллонита, в которой катионы Fe³⁺ изоморфно замещают катионы Al³⁺ в октаэдрических позициях. Данная форма

монтмориллонита носит название нантронит. В межслоевом пространстве преобладают ионы Na^+ . Наличие ионов K^+ характерно для такого минерала как иллит, как представителя гидрослюдистых минералов.

На рис. 2 приведена рентгеновская порошковая дифрактограмма нативной и обогащенной глины ОК. По данным порошковых рентгеновских дифрактограмм (рис. 2) установлено, нативный образец сложен следующими минералами: монтмориллонит ($d/n=11,94; 4,97; 4,48; 3,22; 1,695; 1,50 \text{ \AA}$), каолинит ($d/n=7,18; 4,48; 3,56; 2,56; 2,28; 1,997 \text{ \AA}$), кварц ($d/n=4,25; 3,34; 2,45; 2,28; 1,81; 1,54 \text{ \AA}$), и иллит ($2,99; 1,99; \text{ \AA}$) [4]. Методами рентгенофазового анализа установлено, что исследуемый монтмориллонит соответствует Na-форме монтмориллонита. На этот факт указывает первое отражение на дифрактограм-

ме $d_{001}=11,94 \text{ \AA}$. Минералогический состав исследуемого образца глины определен методом рентгенофазового анализа. По данным, представленным АО «Волковгеология», глина месторождения ОК имеет следующий минералогический состав[3]: - нантронит – 63-68 масс. %,

- каолинит – 5-8 масс. %
- иллит – 3-6 масс. %,
- кварц и полевой шпат – 8-10 масс. %

В некоторых образцах гипс и акцессорные минералы (кальцит и амфибол) присутствуют в меньшем количестве. Работы по определению гранулометрического состава обогащенной глины ОК выполнены по методике исследования (ФР 1.27.2009.06762 «Методика выполнения измерений размера частиц в суспензиях, эмульсиях и аэрозолях

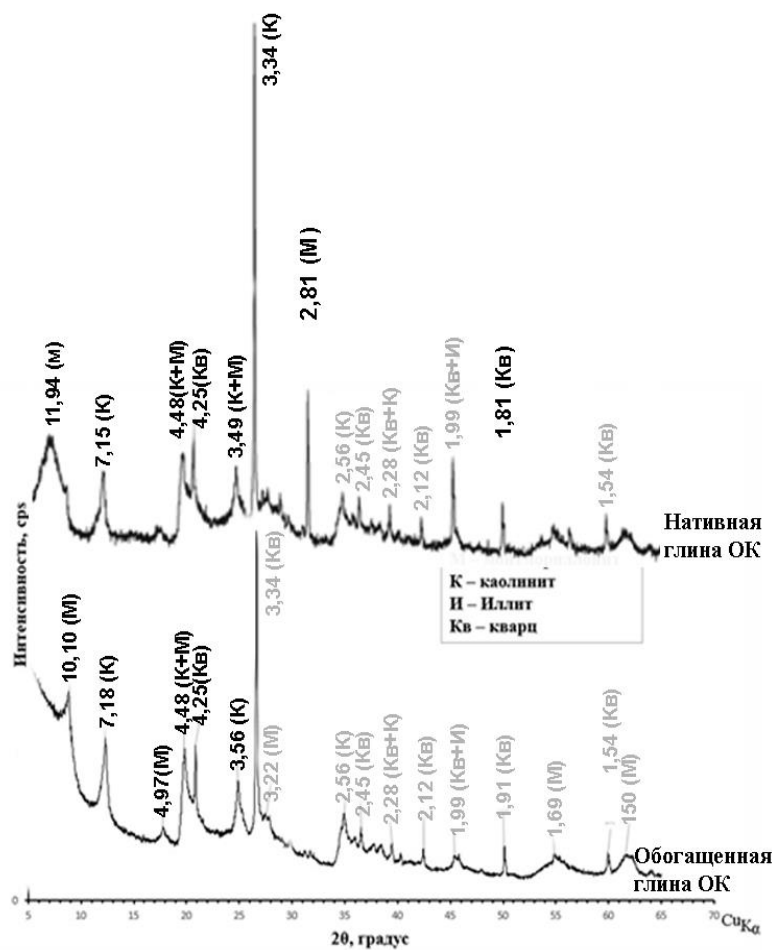


Рис. 2 - Рентгеновская порошковая дифрактограмма обогащенной глины ОК

в нанометровом и коллоидном диапазонах с использованием эффекта динамического рассеяния света»). Пробоподготовка: ультразвуковое диспергирование пробы в воде. Измерение распределение частиц по размеру осуществляли следующим образом: образец исследуемого объемом около 1-5 г помещали в модуль для диспергирования в дистиллированной воде (объемом 500 мл) [6]. Распределение частиц по размерам в виде гистограмм представлены на рисунке 3, данные получены на при помощи лазерного анализатора частиц «Analysette 22 NanoТес». Распреде-

ление частиц глины ОК, согласно гистограмме, приведенной на рис. 3, равномерно в соответствии с их размерами. Следует отметить, что рис. 3 так же дает представление, что размеры частиц глины ОК находятся в диапазоне примерно от 0,45мкм до 52 мкм. Согласно гистограмме (рис. 3) 70±5% частиц имеют размеры от 3,2 мкм до 11,5 мкм.

Распределение частиц глины ОК, согласно гистограмме, приведенной на рис. 3, равномерно в соответствии с их размерами. Следует отметить, что рис. 3 так же дает представление, что размеры ча-

стиц глины ОК находятся в диапазоне примерно от 0,45 мкм до 52 мкм. Согласно гистограмме (рис. 3) $70 \pm 5\%$ частиц имеют размеры от 3,2 мкм до 11,5 мкм.

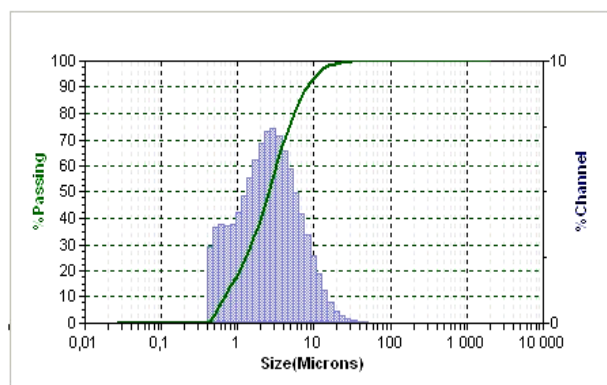


Рис. 3 - Распределение частиц глины ОК по размерам в виде гистограмм в зависимости от объемной доли частиц

Структурно-морфологические характеристики нативной глины

Так как лазерный анализатор позволяет определить только размер частиц и не учитывает их форму, нами проведено изучение анализируемого материала методами растровой (сканирующей) электронной микроскопии. На рис 4 приведены СЭМ фотографии исследуемой глины. Установлено, что в нативной глине размер агломератов находится в диапазоне от 10 мкм до 200 мкм. При анализе рис. 4 выявлено, что кристаллы нантронита имеют форму изометричных чешуек с диффузно размытыми краями. Отдельные кристаллы, то есть монокристаллы нантронита (отмечены на рис. 4 буквами «н»), а их агрегаты (отмечены на рис.4 буквами «Н»). Также на указанном рисунке идентифицированы кристаллы иллита в виде щепковидных чешуек - «И» и кристаллы кварца - «Кв».

Величину удельной поверхности образца нативной глины месторождения «Озерное» определили по методике БЭТ. Анализ произведен при массе навески $m = 0,1 \pm 0,05$ г. Дегазацию образца проводили при температуре 300°C в течение суток по традиционной методике.

Полученная изотерма адсорбции и десорбции азота (рис. 5) характерна для слоистых силикатов. По классификации ИЮПАК изображенная изотерма относится к типу H2.

Этот факт указывает на неравномерное распределение пор по форме и размерам [7].

Из источника [7] изотермы адсорбции и десорбции обогащенной глины соответствуют IV типу, то есть адсорбции типичных для мезопористых твердых тел. По классификации Де Бэра петля гистерезиса нативной глины (рис.5) принадлежит типу А, следовательно, низкотемпературная адсорбция азота протекает в порах щелевидной формы. О наличии микропор свидетельствует смыкание петли гистерезиса при относительном давлении 0,18. Один грамм адсорбента поглощает максимум 48 см^3 газообразного азота. В данном случае речь идет о мономоле-

кулярной адсорбции азота. Поскольку она определяется образованием тонкого слоя адсорбированного азота при значениях относительного давления до 0,47. При относительном давлении выше указанного значения наблюдается капиллярная конденсация в тонких порах. Затем происходит постепенное нарастание давления, а значит и заполнение более широких пор адсорбента. Процесс продолжается до тех пор, пока вся система не заполнится конденсатом – происходит полимолекулярная адсорбция. В интервале значений $P/P_0 \in 0,47 \div 0,59$ мы видим скачок скорости адсорбции газообразного азота.

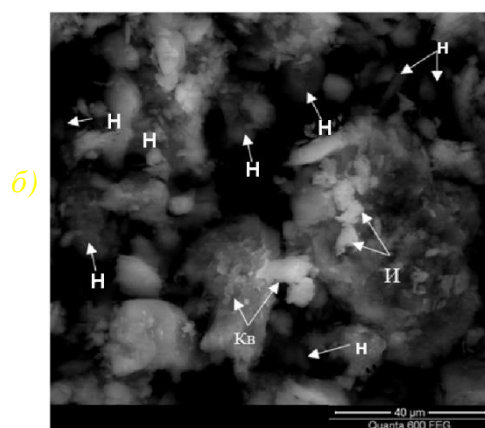
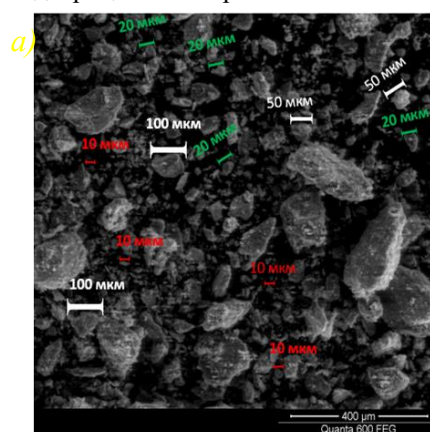


Рис. 4 - Расположение частиц нантронита в нативной глине месторождения «Озерное» (Н- агрегаты кристаллов нантронита, н-отдельные кристаллы нантронита, И- кристаллы иллита, Кв-кристаллы кварца)

Максимум распределения мезопор в образце обогащенной глины ОК принадлежит диапазону $25 \div 30 \text{ \AA}$. Влияние величины относительного давления газообразного азота на способность обогащенной глины его поглощать приведено на рис. 5.

Значение удельной поверхности образца обогащенной глины месторождения «Озерное» определено по однотоочечному методу при относительном давлении 0,05-0,35, и составляет $23,68 \text{ м}^2/\text{г}$ в точке $P/P_0 = 0,299$. Данный метод является рутинным и не дает возможности в полной мере определить удельную поверхность [8]. Для более точной диагностики был проведен пятиточечный анализ, в ходе которого установлена удельная поверхность исследуемой глины - $24,13 \text{ м}^2/\text{г}$. Погрешность между этими мето-

дами составила около 2%. В работе [8] авторы отмечают, что однократный метод не рекомендуется для образцов с небольшим значением удельной поверхности. Объем пор в обогащенной глине составляет $0,0673 \text{ см}^3/\text{г}$, при их среднем размере $111,67 \text{ \AA}$.

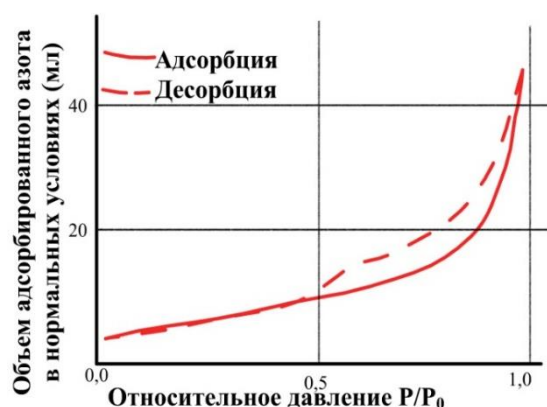


Рис. 5 – Зависимость объема поглощенного азота на образце обогащенной глины ОК от величины относительного давления

ВЫВОДЫ

В глине ОК обнаружены оксиды Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O в большом количестве, что указывает на присутствие в материале железисто-алюминиевой разновидности монтмориллонита, называемый нонтропитом.

По данным рентгенофазового анализа установлено, что Методами рентгенофазового анализа установлено, что исследуемый монтмориллонит соответствует Na-форме монтмориллонита.

Методами растровой сканирующей микроскопии установлено, что кристаллы нантронита имеют форму изометричных чешуек. Также в ходе анализа идентифицированы кристаллы иллита, и кварца.

Изотерма адсорбции и десорбции, полученная методом БЭТ, характеризует минерал как слоистый силикат. При этом поры распределены неравномерно. Наличие смыкания при значении относительного давления $0,18$ указывает на присутствие микропор в минерале. Значение удельной поверхности по пятиточечному методу составляет $24,13 \text{ м}^2/\text{г}$.

Согласно результатам определения вещественного состава нативной и обогащенной глины месторождения ОК и ранее выполненными научно-исследовательскими работами [9, 10, 11, 12] можно рекомендовать анализируемые глины к апробации их в качестве адсорбционно-активных материалов для очистки природной, технологической, сточной и питьевой воды от ионов тяжелых и радиоактивных металлов. С целью увеличения адсорбционных

свойств нативной глины целесообразно провести ее модифицирование.

Благодарность

Авторы выражают глубокую благодарность и признательность сотрудникам Центра коллективного пользования «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ» за помощь в проведении рентгенофазового и энергодисперсионного анализа, определения удельной поверхности по методу низкотемпературной адсорбции азота, определения размера частиц при помощи лазерного дифрактометра.

Литература

1. А.И. Везенцев, С.В. Королькова, В.Д. Буханов. Научные ведомости. Серия Естественные науки. №9 (80), 11, с. 119-123 (2010),
2. А.И. Везенцев, Н.А. Воловичева. Сорбционные и хроматографические процессы. Т. 7, вып. 4, С. 639 – 643 (2007),
3. <https://yes.mephi.ru/services/ms/difraktometr-rentgenovskij-ultima-iv> (дата обращения 02.02.2020)
4. Ж.К. Анарбекова, А.И. Везенцев, Международная научно-техническая конференция «Инновационные пути решения актуальных проблем природопользования и защиты окружающей среды». (Алушта, 4–8 июня, 2018г.) Белгор. гос. технол. ун-т.; – Белгород, 2018. – Ч. II. С. 3-9
5. Ж.К. Анарбекова. Дисс. Маг. Наук, Белгородский Государственный научно-исследовательский университет, Белгород, 2018. с.139
6. ФР 1.27.2009.06762 «Методика выполнения измерений размера частиц в суспензиях, эмульсиях и аэрозолях в нанометровом и коллоидном диапазонах с использованием эффекта динамического рассеяния света», утвержденному ФГУП ВНИИМС от 10.11.2011
7. А.С. Вячеславов, Е.А. Померанцева, Е.А. Гудилин. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота. Методические рекомендации. Москва, 2006.- 55с.
8. Д. Т. Нгуен, А. И. Везенцев, Л. Ф. Перистая, В. А. Перистый. Текстуальные характеристики адсорбентов из отходов сахарного тростника. Вестник технологического университета. 2019. Т.22, №10, 77-81,
9. А.И. Везенцев, С.В. Королькова, Н.А. Воловичева. Сорбционные и хроматографические процессы, 2010. - Т. 10. -Вып. 1. - С.115-120.
10. С.В. Королькова, А.И. Везенцев. Материалы Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Нано- и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах», Белгород, 14-17 сентября 2010г. - С.85-88.
11. А. И. Везенцев, Х. Нгуен, П. В. Соколовский, В. В. Буханов, В. В. Милютин, Т. Б. Конькова, М. Б. Алехина. Сорбционные и хроматографические процессы, Т.15. Вып.1, с. 127-133 (2018),
12. А. И. Везенцев, П. В. Соколовский, В. В. Милютин, Н. А. Некрасова. Сорбционные и хроматографические процессы, Т. 14. Вып. 5, с. 879-883 (2014).

© Н. М. Горбунова – аспирант кафедры Общей химии Института Фармации, химии и биологии Белгородского государственного национального исследовательского университета, natrase@mail.ru; А. И. Везенцев – д.т.н., профессор кафедры Общей химии того же университета; Ж. К. Анарбекова – химик-аналитик в ТОО "Нур-Май Франция" Республика Казахстан, г. Алматы.

© N. M. Gorbunova - graduate student of Department General Chemistry Institute of pharmacy, chemistry and biology Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education 'Belgorod National Research University', natrase@mail.ru; A. I. Vezentsev – Professor of Department General Chemistry Institute of pharmacy, chemistry and biology Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education 'Belgorod National Research University', Z. K. Anarbekova – position chemist-analyst in "Nur-May Pharmacy LLP", Republic of Kazakhstan, Almaty city