

# РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ СЛОИСТЫХ И ЛЕНТОЧНЫХ СИЛИКАТОВ НА НАНОУРОВНЕ, ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

*Наседкин В.В.<sup>1</sup>, Васильев А.Л.<sup>2</sup>, Боева Н.М.<sup>1</sup>*

1 – ГЕМ РАН, Москва

2- ИК РАН им. А.В.Шубникова, Москва

Использование комплекса методов, в том числе электронной микроскопии высокого разрешения, при исследовании минерального состава и структурных особенностей минералов открывает широкие перспективы для решения прикладных задач технологической минералогии. В частности, это хорошо подтверждается на примере таких хорошо известных минералов как смектиты и палыгорскит, которые широко используются в бурении, литейном производстве, в качестве сорбентов и многих других направлениях промышленного производства.

Одной из специфических особенностей этих минералов является способность к самопроизвольной диспергации. Конечным результатом этого процесса является образование элементарных частиц или так называемых плейтлетов, имеющих размеры до  $0\div 100$  нанометров в длину и ширину,  $0,8- 2$  нм – в толщину.

Слоистые силикаты типа смектитов на поверхности каждой частицы имеют отрицательный заряд, появление которого связано с реакциями изоморфного замещения в тетраэдрическом и октаэдрическом слоях. Нейтрализующие этот заряд обменные катионы, окруженные гидратными оболочками различной толщины, расположены в межслоевом пространстве между отдельными элементарными плейтлетами. Плейтлеты или элементарные частицы, группируясь за счет электростатических сил притяжения, образуют глинистую частицу, размеры которой определяются микронами. Характерно, что глинистые суспензии, дисперсной фазой в которых являются смектиты, представляют собой систему с беспорядочно ориентированными в водной среде и относительно свободно перемещающимися друг относительно друга плейтлетами.

Исследование суспензий показывает, что такие их весьма важные промышленные свойства как набухаемость, коллоидальность и др. зависят от плотности заряда на поверхности частиц, их размера, формы частиц, наличия межслоевых структурных включений, вызывающих нарушение периодичности кристаллической решетки и других особенностей.

Ленточные силикаты типа палыгорскита кроме элементов слоистости характеризуются наличием межслоевых каналов, заполненных лентами октаэдров. В этом смысле палыгорскит напоминает цеолит. Также как и цеолиты палыгорскиты могут использоваться как молекулярные сита и сорбенты. Способность палыгорскитов к молекулярной сорбции также во многом зависит от формы и диаметра отдельных волокон и состава катионов.

Как для слоистых, так и для ленточных силикатов важное значение имеет форма, размер плейтлетов, количество дефектов кристаллической решетки и их структуры. Цель данной работы, показать, что особенности структуры кристаллической решетки минерала могут оказывать принципиальное влияние на промышленные свойства минерала и определять возможность его промышленного использования. Для исследования были взяты детально изученные образцы смектитов и палыгорскита из коллекции группы неметаллических полезных ископаемых (постоянная экспозиция им. В.П.Петрова) ИГЕМ РАН. Образцы отличаются друг от друга по морфологическим особенностям агрегатов, геологическому возрасту, химическому составу, условиям залегания.

## ***Материалы и методы***

### **Методы исследования**

Для исследования были использованы следующие методы: электронная микроскопия высокого разрешения, ИК спектроскопия.

**Просвечивающая электронная микроскопия.** Образцы изучались в просвечивающем электронном микроскопе Теспаі G<sub>2</sub>30ST TEM/STEM (FEI, Hillsboro, OR, США) при ускоряющем напряжении 300кВ. В микроскопе установлена линза super twin (ST), характеризующаяся коэффициентом сферической аберрации 1,2 мм, что позволяет достичь разрешения по точкам 0,21 нм. Кроме этого микроскоп оборудован приставкой для сканирования и высокоугловым кольцевым детектором темного поля (High Angle Annular Dark Field – HAADF) программы производился с помощью приставки для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа EDAX (EDAX Inc., Mahwah, NJ, США) с ультратонким окном. Спектры были получены как при работе в режиме светлого поля с диаметром пучка электронов в 5-8 нм, так и в режиме сканирования в темном поле. В последнем случае диаметр пучка составлял 3-5 нм. Иногда для поиска областей, обогащенных или обедненных определенными элементами, применялось картирование химического состава. В процессе исследований было обнаружено, что под действием облучения частиц электронами в ПЭМ в течение нескольких секунд происходит аморфизация частиц. Для получения изображений отдельных частиц на уровне кристаллической решетки и картин электронной дифракции, использовалась техника малых доз облучения,

малые интенсивности пучка электронов и запись изображения на CCD камеру с выдержкой, не превышающей 0,5 с. От изображений с высоким разрешением были получены двухмерные спектры Фурье, и для части изображений проведена фильтрация с помощью Digital Micrograph (Gatan, Warrendail). Моделирование изображений и картин электронной дифракции осуществлялось с использованием программы JEMS [1].

**Термический анализ.** Для термических исследований использовался дериватограф марки Q-1000. Производилась автоматическая запись 3 кривых: термовесовой кривой ТГ, дифференциальной термовесовой кривой ДТГ, дифференциальной термоаналитической кривой ДТА. Все пробы исследовались с соблюдением единых параметров эксперимента. Величина навески варьировала от 420 до 425 мг, в основном 424 мг. Чувствительность весов – 2,5 мг. Скорость нагрева 100–10 мин.

**Инфракрасная спектроскопия.** Спектры были получены на Фурье спектрометре Nicolet Magna 750 FTIR, оборудованном KBr и CaF<sub>2</sub> разделителем, с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Таблетки с запрессовкой образца в KBr приготавливались стандартным методом: 2 и 0,5 мг вещества были диспергированы в 200 мг KBr для достижения оптимальных условий съемки в диапазоне 4000-3000 и 4000-400 см<sup>-1</sup> соответственно. Диаметр таблеток 13 мм.

Для того чтобы исключить взаимодействие между палыгорскитом и KBr были изучены также образцы, приготовленные в виде суспензии в вазелиновом масле. Материалы, представленные в статье, основаны в основном на исследовании препаратов второго типа.

**Рентгеновская дифракция.** Съемка производилась на дифрактометре марки Siemens D-500, используя CuKα излучение, интервал сканирования – 2-70° 2θ с шагом 0,02° 2θ из расчета 4 сек/шаг. Снимались 4 дифрактограммы: общая порошкограмма, ориентированный препарат, ориентированный препарат после насыщения этилен-гликолем, ориентированный препарат после прокаливании при 550°C.

### Краткая характеристика образцов

#### *Палыгорскиты*

Как было отмечено выше, были исследованы 2 образца: палыгорскита Калиново-Дашковского месторождения и месторождения Мутник, расположенного в Словакии.

**Палыгорскит Калиново-Дашковского месторождения.** Взят из геологического разреза Калиново-Дашковского месторождения палыгорскит-бентонитовых глин в 4 км к ЮЗ от г. Серпухов Московской обл. Минеральный состав образца КД-3 (объем ан.%): палыгорскит – 74, смектит – 12, кварц – 6, доломит – 7, анкерит – 1. Химический состав (вес, %): SiO<sub>2</sub> – 50,69; TiO<sub>2</sub> – 0,52; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 14,01; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 7,55; MgO – 8,23; CaO – 6,71; Na<sub>2</sub>O – 0,23; K<sub>2</sub>O – 1,70; SO<sub>3</sub> – 0,08; H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> – 4,35; H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> – 7,00. Сумма – 100,47.

Макроскопически палыгорскитовая глина представлена тонко-сланцеватой породой. Возраст – карбоновый (C<sub>1</sub>). Палыгорскитовые глины образуют горизонт значительной мощности среди глинисто-карбонатных пород лагунно-прибрежной фации. Непосредственно в местах распространения палыгорскита наблюдается чередование мергелей, известняков и доломитов с прослоями смектита.

На основании этих данных можно предположить существование мелководного бассейна типа лагуны с устойчивой тектонической обстановкой. Имеются признаки вторичной доломитизации. Доломит встречается непосредственно в смектит-палыгорскитовом агрегате, а также в виде идеальных кристалликов вдоль плоскостей сланцеватости. Возможна связь между образованием палыгорскита и процессами доломитизации.

Под электронным микроскопом кристаллы обнаруживают волокнистый габитус (рис. 1а). Для образца КД-3 характерны следующие многочисленные дефекты тонкой структуры минерала: нарушение последовательности, искривления слоев, изменение величины межплоскостных расстояний (рис. 1б). Спорадически появляются участки решетки с межплоскостным расстоянием 0,93 нм (рис. 1в). Этот факт дает основание предположить, что некоторая часть палыгорскитов могла образоваться при замещении слоистых силикатов типа смектита.

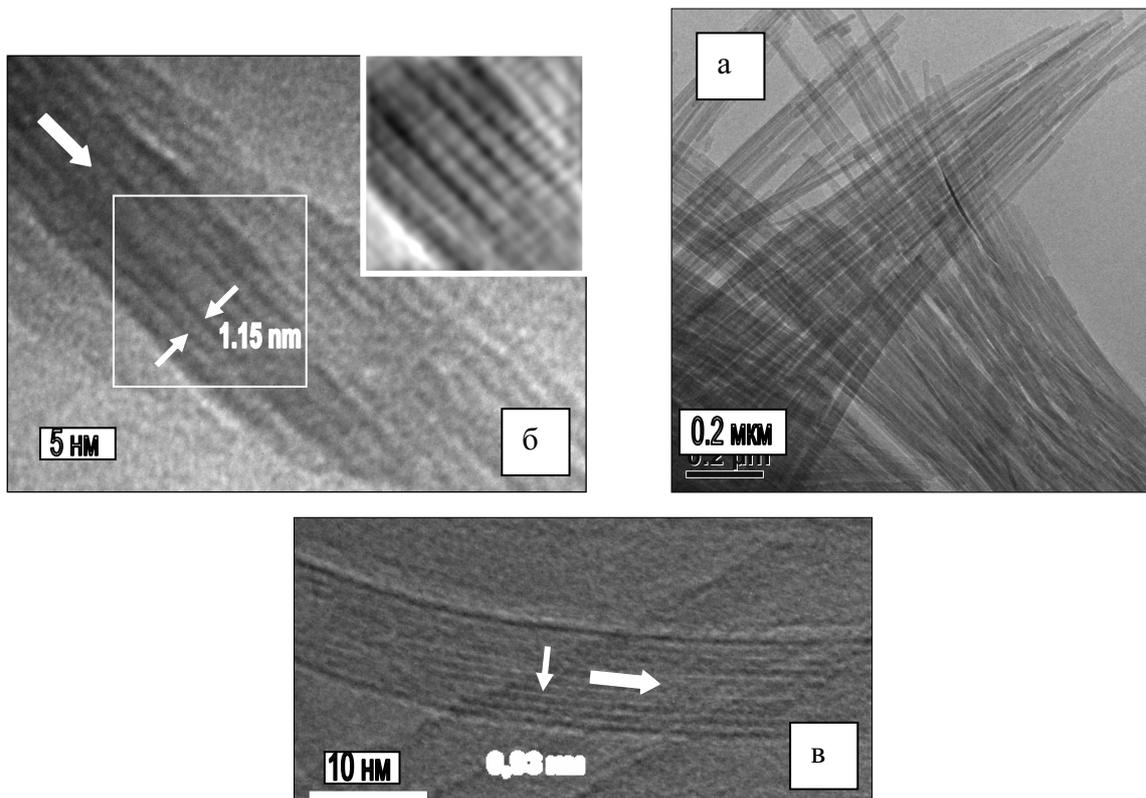
**Образец SI-1.** Взят на месторождении тальково-магнезитового камня в Центральной Словакии, к востоку от Братиславы.

Минеральный состав (%): палыгорскит – 98, доломит – 2.

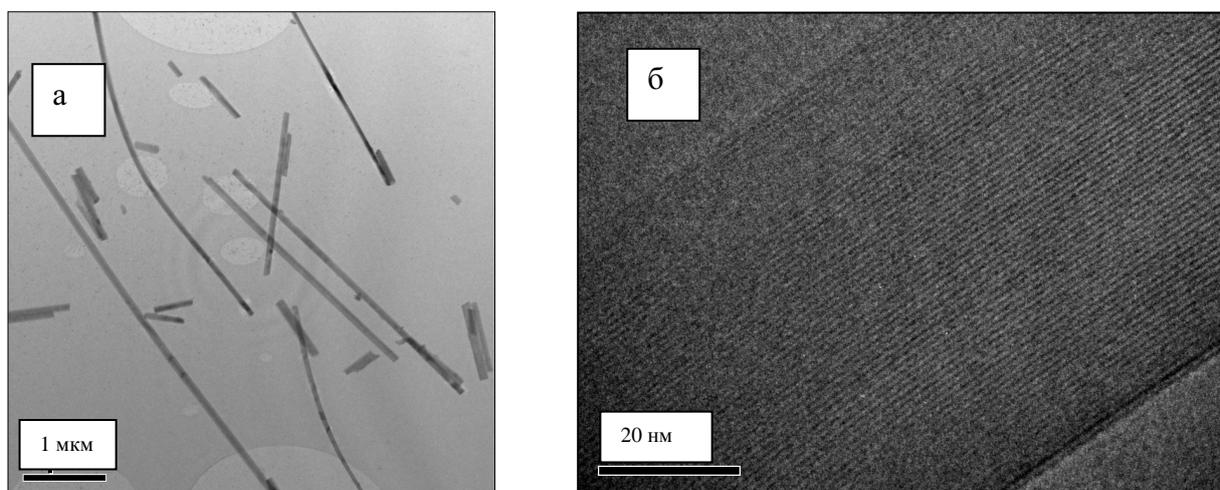
Химический состав (вес, %): SiO<sub>2</sub> – 56,70; TiO<sub>2</sub> – не обн.; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 7,95; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5,30; MgO – 13,18; CaO – 1,3; Na<sub>2</sub>O – не обн.; K<sub>2</sub>O – 0,07; Bi – 0,5; Se – 0,13; Cl – 0,54; H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> – 6,35; H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> – 7,00. Сумма – 99,02.

Месторождение состоит из нескольких магнезит-тальковых линз. Образец палыгорскита взят на глубине 25 м. Линза талька и доломита протяженностью до 10 м залегает внутри крупной магнезитовой линзы. Падение линзы близко к вертикальному. Мощность линзы доломита порядка 20-30 см. Степень оталькования доломита возрастает от центральной части линзы к краевым участкам.

Непосредственно на контакте доломита и магнезита находятся мелкие пустоты, к которым приурочены выделения палыгорскита в виде крупных агрегатов сталактитоподобного типа. Морфологически агрегаты напоминают обрывки грубой ткани или кожи. Для этих образований вполне приемлем термин «горная кожа», часто используемый при описании крупных выделений палыгорскитовых агрегатов.



**Рис. 1.** Палыгорскит Калиново-Дашковского месторождения: а - характерен волокнистый габитус кристалла; б – видны дефекты кристаллической структуры минерала; в - участки решетки с межплоскостным расстоянием 0,93 нм



**Рис. 2.** Палыгорскит месторождения Мутник: а - характерен волокнисто-игольчатый габитус кристалла; б – бездефектная кристаллическая структура минерала

Электронно-дифракционные исследования показывают, что структура частиц характеризуется орторомбической элементарной ячейкой (пространственная группа *Pbmn*). Для них характерен волокнисто-игольчатый габитус кристалла (рис. 2а). Исследования с высоким разрешением отдельных частиц не показали присутствие дефектов упаковки (рис. 2б).

#### *Смектиты*

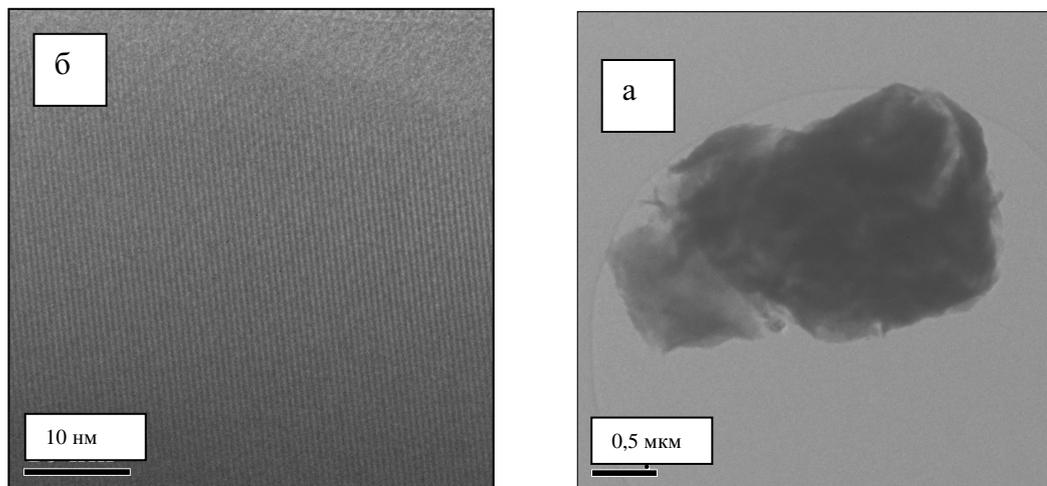
**Образец М.** Активированный Са-Мг бентонит. Порода имеет зеленовато-серый цвет (месторождение острова Милос, Греция).

Минеральный состав: монтмориллонит, главным образом, бейделлит – 80-90%, кальцит 5-12%, примеси: полевой шпат- 2-45, апатит, сера – 1-2%.

Химический состав природного бентонита (вес, %): SiO<sub>2</sub> - 52,46; TiO<sub>2</sub> - 0,65; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 15,6; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 3,67; FeO - сл.; MgO - 3,96; CaO - 1,65; Na<sub>2</sub>O - 0,62; K<sub>2</sub>O - 0,24; SO<sub>3</sub> - 0,30; CO<sub>2</sub> - 0,51; ППП - 20,27.

Химический состав активированного бентонита, предназначенного для бурения, отличается повышенным содержанием натрия (вес. %):  $\text{SiO}_2$  - 52,01;  $\text{TiO}_2$  - 0,45;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 13,71;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 4,16;  $\text{FeO}$ - сл.;  $\text{MgO}$  - 4,77;  $\text{CaO}$  - 6,65;  $\text{Na}_2\text{O}$  - 2,29;  $\text{K}_2\text{O}$  - 0,94;  $\text{SO}_3$  - 0,30;  $\text{CO}_2$  - 0,51; ППП - 14,20. Сумма - 99,99.

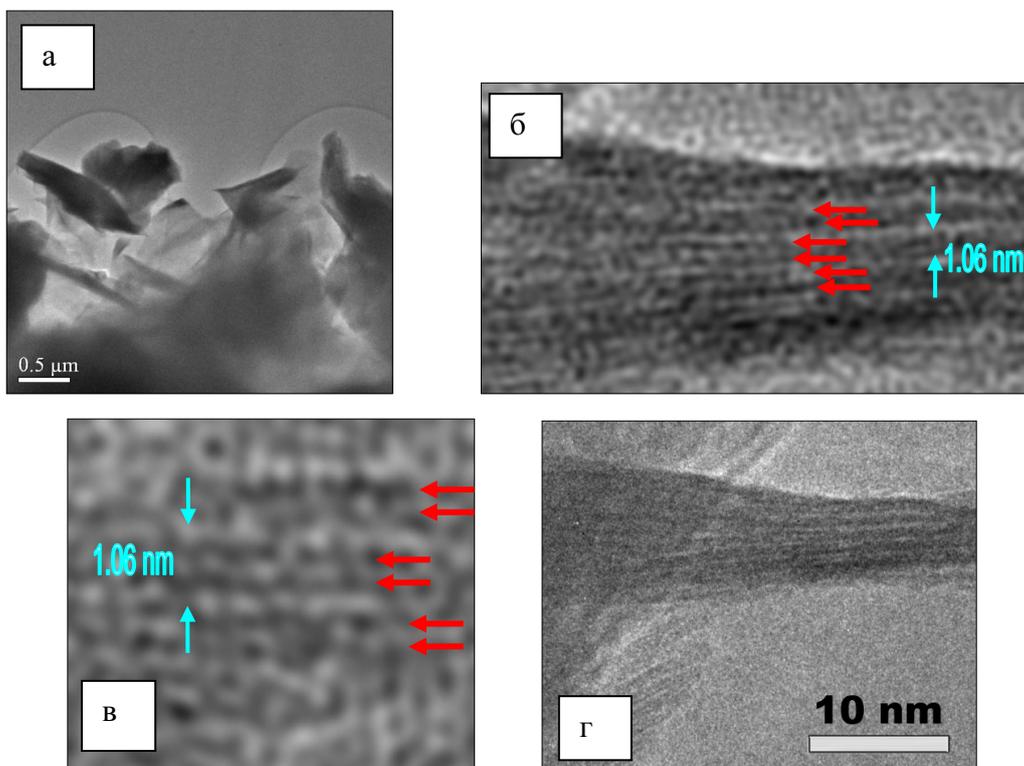
Сумма обменных катионов свыше 120 мг-экв. На 100 г сухого вещества. Состав обменных катионов  $\text{Ca}^{2+}$  - 20,  $\text{Mg}^{2+}$  - 15,  $\text{Na}^+$  - 75,  $\text{K}^+$  - 10.



**Рис. 3.** Электронно-микроскопические снимки смектита месторождения Милос, Греция: а – гранные очертания отдельных частиц; б – бездефектная структура кристаллической решетки минерала

**Образец Ак –13.** Аргиллитоподобные глины состоят из ориентированных частиц смектита, содержание которых варьирует от 70 до 75 %. В качестве примеси присутствует кварц (10-20%), полевой шпат (5-6%), каолинит (3-5%), карбонат, среднее содержание которого может варьировать от 1 - 2 до 8%, и гипс -0,5-1%.

Химический состав бентонитов относительно постояен. Исключение составляют некоторые пробы, содержащие примеси карбонатов и органического вещества. Содержание  $\text{SiO}_2$  сравнительно постоянно - 68-70%, за исключением тех разновидностей, в которых наблюдается значительная примесь других минералов. В некоторых пробах также аномально поведение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 9,86% и 18,39% соответственно. В остальных пробах содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 12-14%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  -2-6%.



**Рис. 4.** Электронномикроскопические снимки смектита Аккалканского месторождения: а - для смектита характерны гранные очертания частиц; б, в, г - видны многочисленные дефекты кристаллической решетки минерала

Практически все разновидности аргиллитов относятся к натровым разновидностям: содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  варьирует от 1,3 до 2,6%. Содержание  $\text{K}_2\text{O}$ , за исключением немногих проб, не высокое - порядка 0,4-0,8 %. Содержание  $\text{CaO}$  не превышает 0,5-1%. Исключение составляет одна проба с повышенным содержанием кальцита и, вероятно, сидерита.

Для некоторых разновидностей светло-серых аргиллитов характерно повышенное содержание серы и фосфора. В отдельных образцах эта закономерность проявляется особенно четко. Содержание серы варьирует от 0,05 до 0,4 %. Синхронно с возрастанием содержания серы возрастает содержание фосфора, кальция и железа. На основании данных термического анализа можно утверждать, что сочетание названных элементов определяется присутствием таких минералов как гипс, сульфаты железа. В некоторых из перечисленных разновидностей аргиллитов присутствует органическое вещество.

Для смектитов Акалканского месторождения характерны дефекты строения решетки минерала: изгибы и выклинивание слоев, образующих отдельные плейтлеты, нарушение периодичности в чередовании слоев, изменение расстояния между отдельными слоями, их обрывы и т.д. (рис. 4 б,в,г).

### Результаты технологических исследований

**Смектиты.** Критерием качества 2 исследованных образцов смектита приняты их реологические свойства и в частности динамическое сопротивление сдвигу. Суспензии для проведения эксперимента были приготовлены следующим образом. Состав суспензии: 22,5 г смектита на 350 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Всего для каждой суспензии было сделано 10 замеров. Первый замер после 5 мин перемешивания суспензии в миксере при 9000 об/мин. Затем следовала выдержка в течение 1 часа, далее перемешивание в течение 15 мин и снова замер. Данная процедура продолжалась 10 раз.

Сравнение результатов исследования пробы о-ва Милос и Аккалканского месторождения (рис. 5) показало, что смектит с совершенной и бездефектной структурой кристаллической решетки показал значительно более высокие технологические свойства, нежели смектит из пробы Ак-13, взятой из слоя бентонита, взятого из тектонической зоны и испытывавшего динамические напряжения после основной фазы минералообразования.

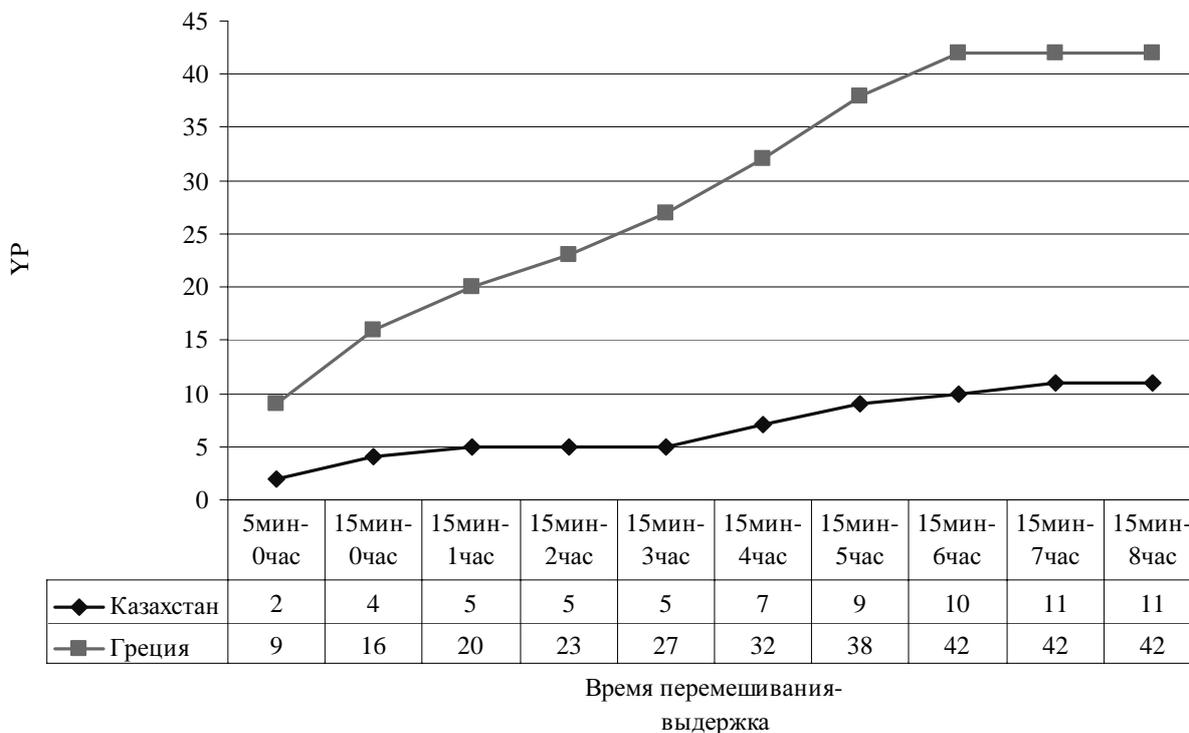
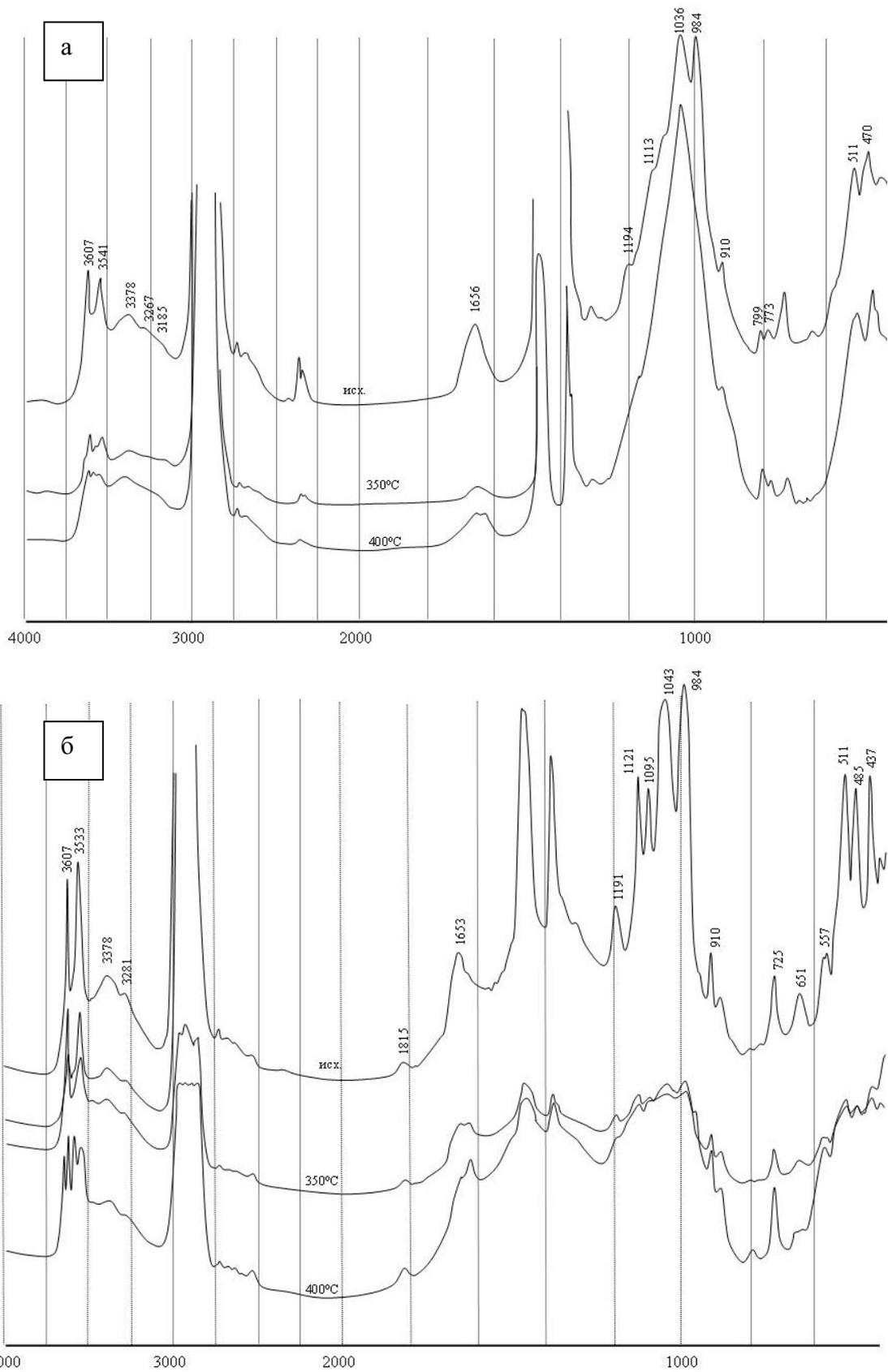


Рис. 5. Реологические свойства Греческого и Аккалканского бентонитов

**Пальгорскиты.** Как было отмечено выше, для сравнительной характеристики образцов были выбраны 2 пальгорскита: а) пальгорскит гидротермального генезиса (обр. S1 -1) и б) пальгорскит хемогенно-осадочного генезиса (обр. КД-3). Ранее было показано, что эти пальгорскиты имеют различный габитус, а также отличаются по особенностям молекулярного строения. Основное отличие этих двух образцов связано с деталями строения решетки исследуемых минералов. Для образца КД-3 характерны многочисленные дефекты тонкой структуры минерала, в то время как пальгорскит месторождения Мутник характеризуется бездефектной структурой.

В качестве критерия качества выбрана термостойкость минерала. Сравнение ИК спектров, снятых с обеих разновидностей пальгорскита при 350 и 400°С, показало, что кристаллическая решетка пальгорскита Калиново-Дашковского месторождения после нагревания при 400°С практически разрушается, в то время как пальгорскит месторождения Мутник сохраняет особенности ленточной структуры, присущей этому минералу. При этом происходят структурные превращения в октаэдрической ленте и полностью сохраняются адсорбционные свойства минерала.



**Рис. 5. ИК спектры 2 образцов палыгорскита, обожженных при температуре 350 и 400°C (пояснения см. в тексте): а - Калиново-Дашковское месторождение, б - месторождение Мутник**

## Выводы

В данной работе авторы показали, что технологические свойства промышленных минералов зависят не только от химического, минерального состава и условий обработки, но и от особенностей его тонкой структуры, в частности дефектов кристаллической решетки на наноуровне.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В ГЛИНИСТОМ СЫРЬЕ ПРИ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

*Корнилов А.В., Лыгина Т.З., Наумкина Н.И., Пермьяков Е.Н., Хайдаров Ш.Х.*

ФГУП «ЦНИИГеолнеруд», г. Казань

Электрокинетическое воздействие на шликер, представляющий собой глинистую суспензию, приводит к электроосмотическому обезвоживанию, электрофоретическим явлениям переноса заряженных частиц в электрическом поле, а также активацией глинистых минералов в процессе сложных физико-химических превращений в структуре. Все эти процессы находятся в прямой зависимости от минерального состава сырья, а также природы и количественных характеристик налагаемого электрического поля.

Электрокинетическая технология позволяет вовлечь в производство керамических и других изделий глинистое сырье, засоренное карбонатными, каменистыми и иными включениями с одновременным снижением энергозатрат на удаление влаги в 2 - 4 раза, а электрохимическая активация глинистых минералов в процессе обезвоживания позволяет повысить прочность керамики, получаемой из обработанных таким образом глиномасс [1].

В данной работе представлены результаты исследований физико-химических процессов, протекающих в сырье в результате электрокинетического воздействия. Для этого использовался комплекс физико-химических методов: петрографический, рентгеновский фазовый, дифференциально-термический, химический анализы, инфракрасная спектроскопия, электронная микроскопия.

Электрокинетическое обезвоживание сырья проводилось на лабораторной установке (рис. 1), которая состоит из источника постоянного тока типа У-300 мощностью 1 кВт (1), импульсного генератора типа Г5 - 54 с диапазоном частот  $1 \div 105$  Гц (2), нестандартного импульсного усилителя мощности (3), электроизмерительных приборов (4), алюминиевой пластины с отверстиями диаметром 1 мм (5), служащей анодом, ячейки (6) размером 200 x 100 x 100 мм, собранной из текстолита и латунной сетки (7) с отверстиями 0,25 x 0,25 мм, служащей катодом.

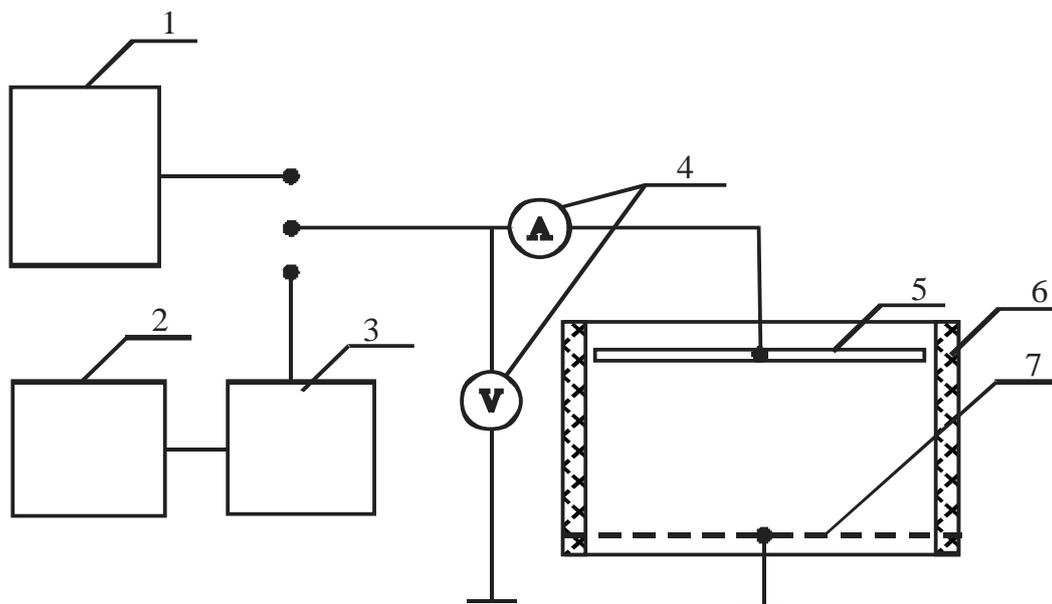


Рис. 1. Схема электрокинетической установки (пояснения в тексте)

Конструкция ячейки обеспечивает исключение неоднородности фильтрационного влагопереноса и максимально приближается к возможным условиям производства на установке непрерывного действия.

Объектом исследования было глинистое сырье Кошачовского месторождения Республики Татарстан. Химический состав глины указан в табл. 1. В образцах исходного глинистого сырья присутствуют глинистые минералы (монтмориллонит, слюда, каолинит), кварц, полевой шпат, кальцит. На