

# 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.

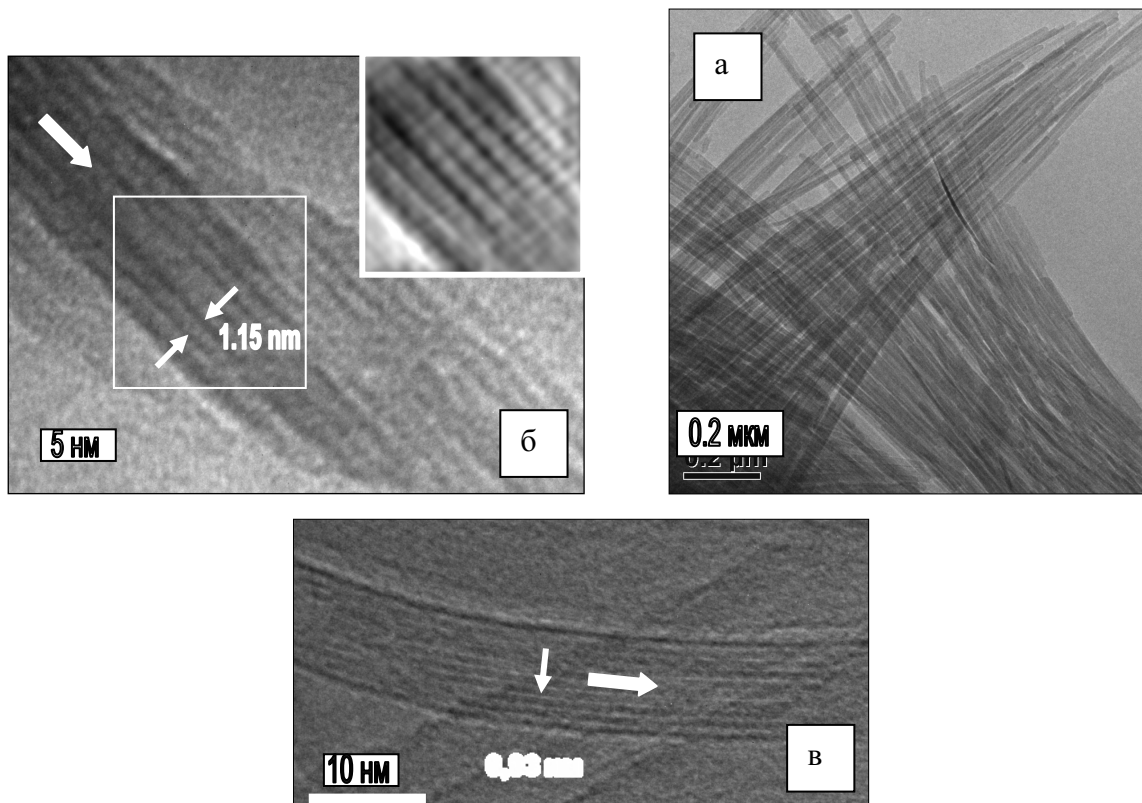


Рис. 1. Палыгорскит Калиново-Дашковского месторождения: а - характерен волокнистый габитус кристалла; б – видны дефекты кристаллической структуры минерала; в - участки решетки с межплоскостным расстоянием 0,93 нм

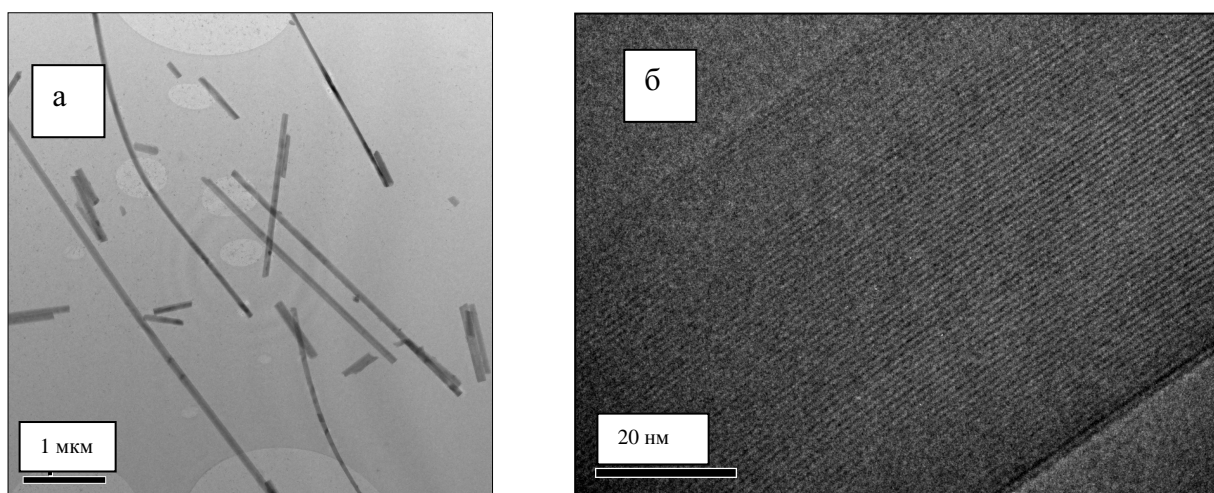


Рис. 2. Палыгорскит месторождения Мутник: а - характерен волокнисто-игольчатый габитус кристалла; б – бездефектная кристаллическая структура минерала

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

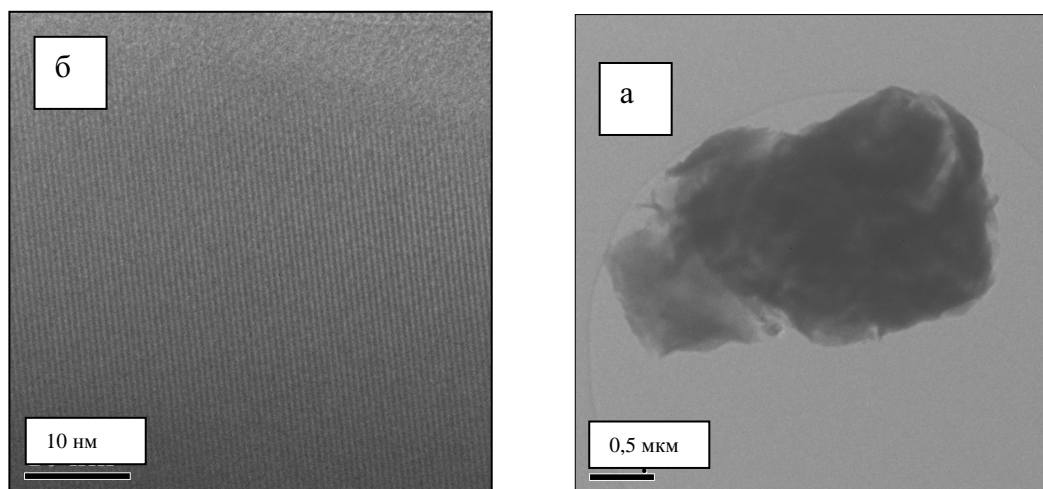
**Образец М.** Активированный Са-Мг бентонит. Порода имеет зеленовато-серый цвет (месторождение острова Милос, Греция).

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; СаО - 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.

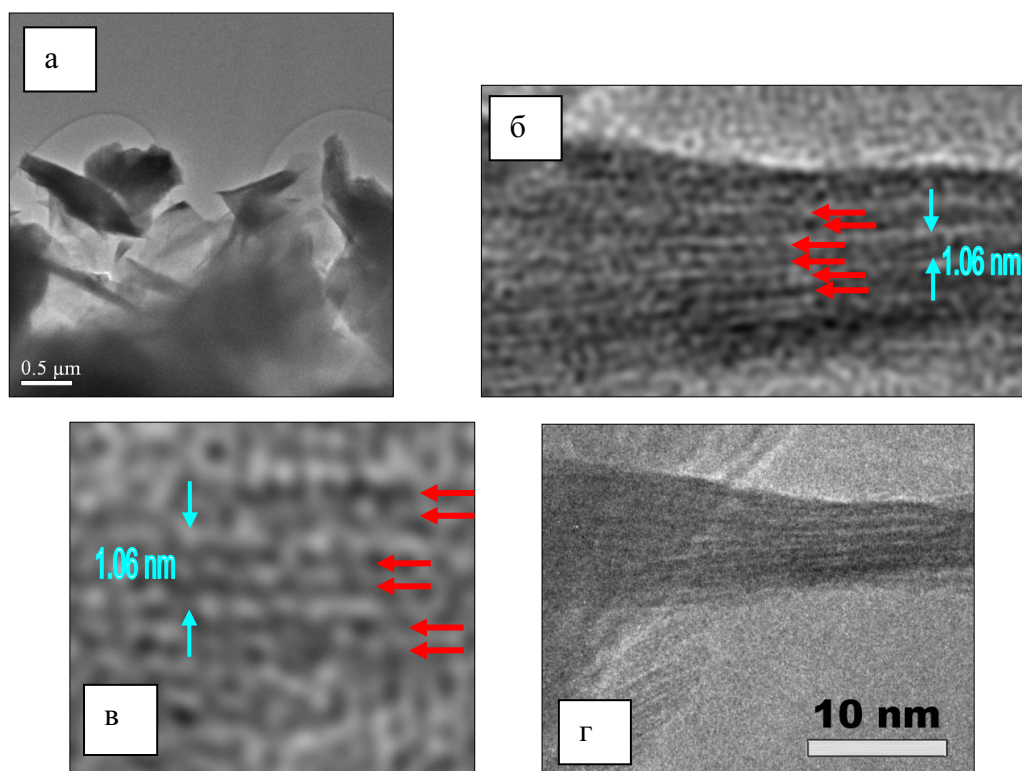
Сумма обменных катионов свыше 120 мг-экв. На 100 г сухого вещества. Состав обменных катионов  $\text{Ca}^{2+}$  - 20,  $\text{Mg}^{2+}$  - 15,  $\text{Na}^+$  - 75,  $\text{K}^+$  - 10.



**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.

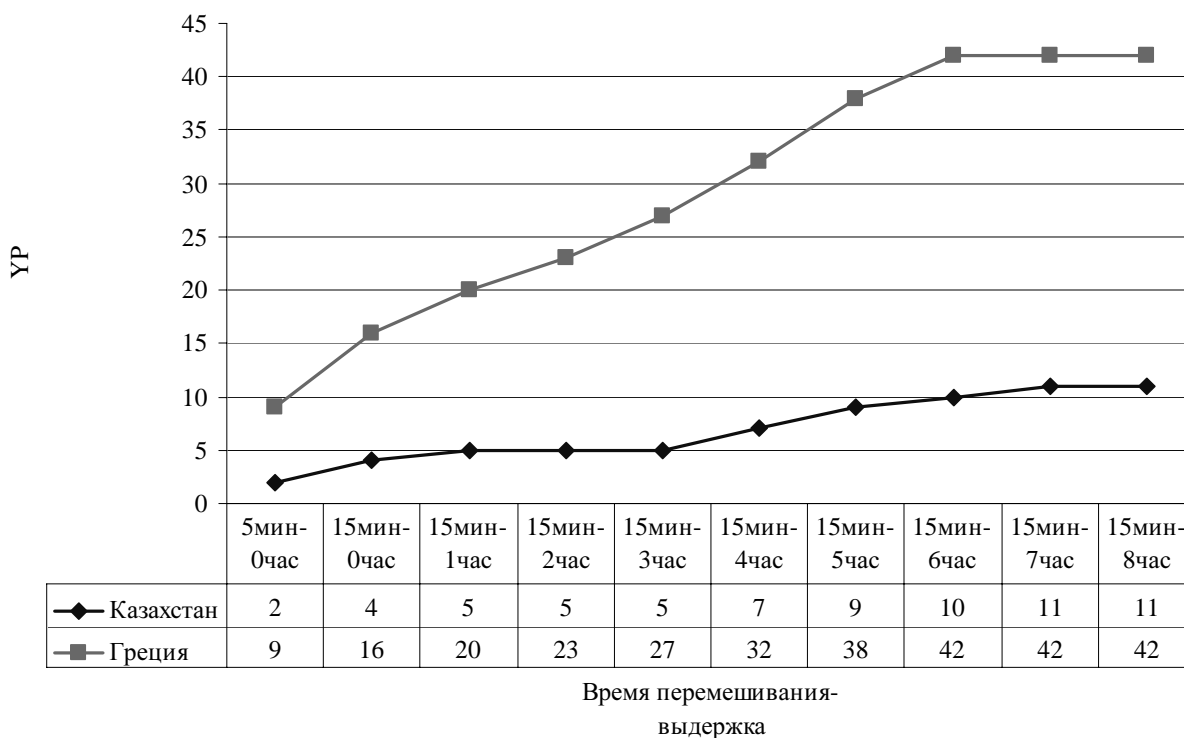
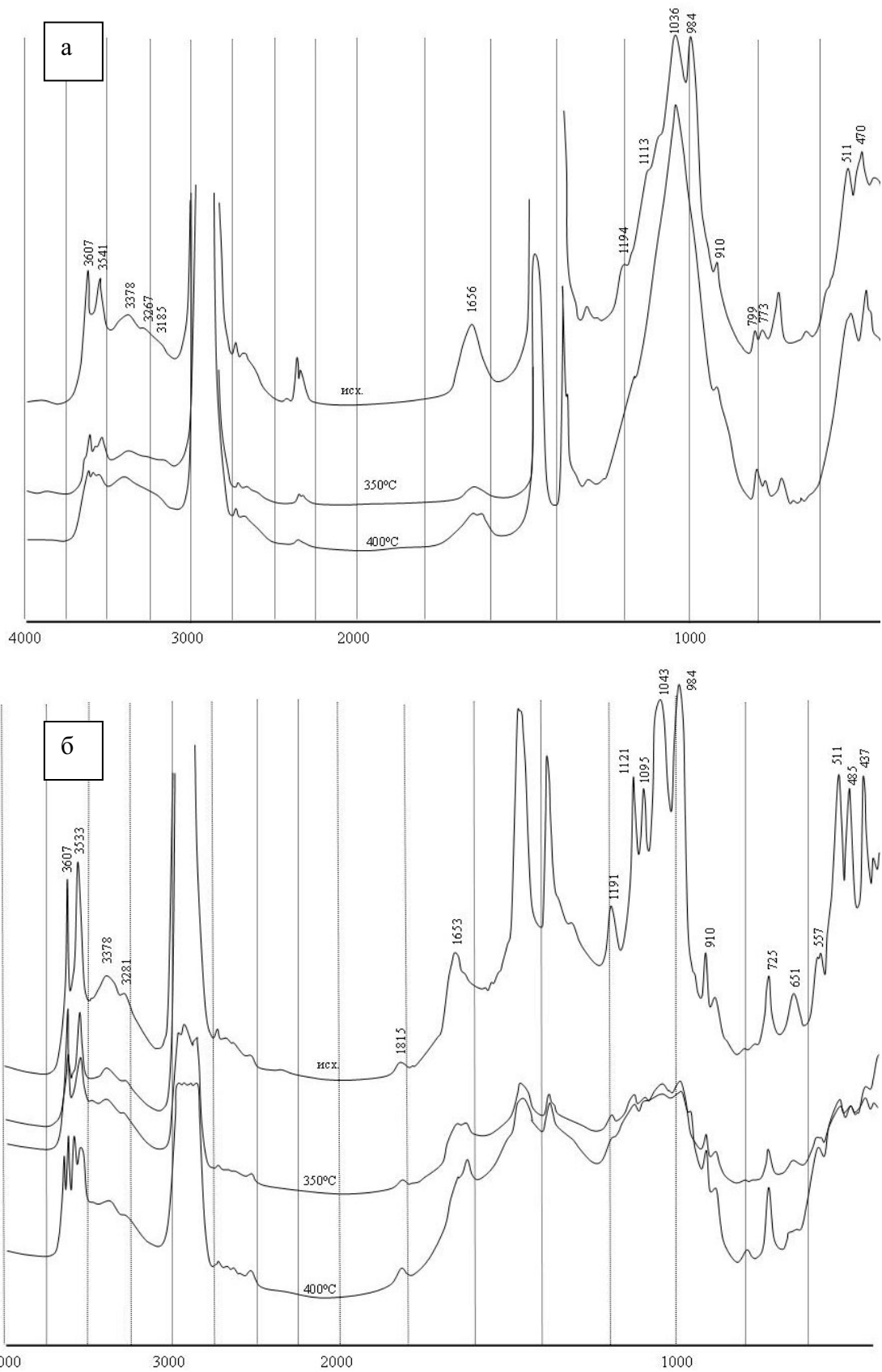


Рис. 5. Реологические свойства Греческого и Аккалканского бентонитов

**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 обоих 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.

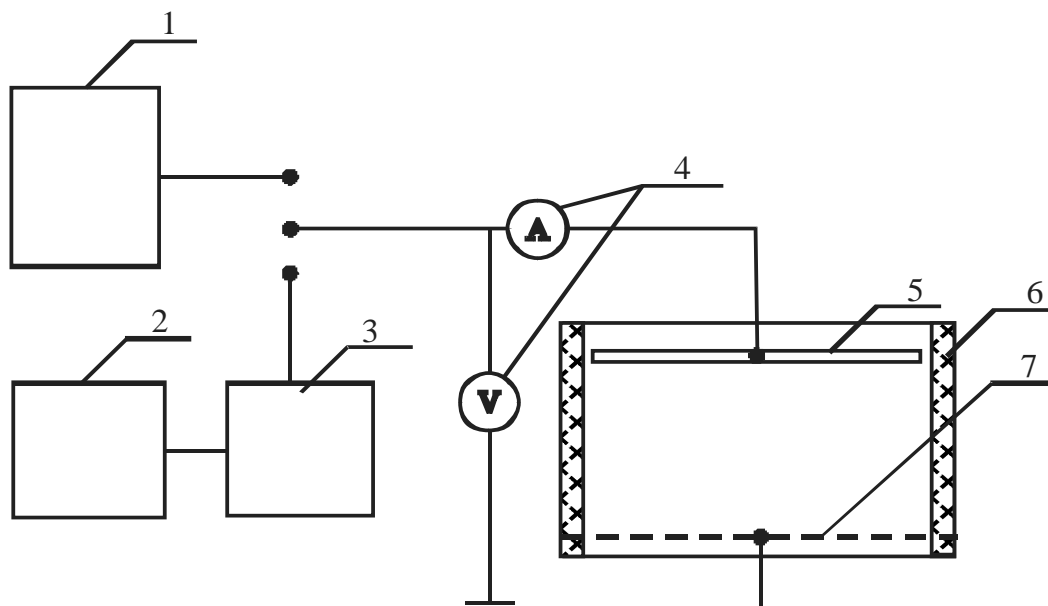


Рис. 1. Схема электрокинетической установки (пояснения в тексте)

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