

ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМИНЕРАЛЬНОЙ ГЛИНЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ТРЕХСЛОЙНЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ ФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Представлены результаты спектральных и аналитических исследований структурных характеристик монтмориллонит-хлорит содержащей глины Оренбургской области. Установлено, что данные химического и рентгенофазового анализов состава удовлетворительно согласуются с данными ИК-спектроскопии, дополняя друг друга. Использование комплекса методов помогло установить количественное содержание Fe в глине и его вхождение в решетки слоистых силикатов в качестве ионов замещения.

Ключевые слова: рентгеновские методы, ИК-спектроскопия, монтмориллонит, хлорит, силикаты, область когерентного рассеяния.

Введение

Идентификация глинистых минералов не всегда является простой задачей, зачастую требуется применять несколько аналитических методов для установления природы минерала, его структурных параметров и химических связей. Для этого обычно используют методы ИК-, УФ- и рентгенофлуоресцентной спектроскопии, рентгеноструктурный анализ. Более других результатов химический и рентгенофазовый анализы, а также – ИК-спектроскопия.

На наш взгляд, именно комплекс перечисленных методов дает полную характеристику структуры глины и позволяет на этой основе смоделировать ее отклик на условия внешнего воздействия в процессе эксплуатации. Инфракрасные спектры поглощения дают ценное дополнение к дифракционным методам исследования кристаллического строения слоистых силикатов, основного сырья широко распространенных керамических материалов. Изменение частот или интенсивностей абсорбционных полос поглощения может быть использовано для оценки количества и положения замещающих ионов [1]–[4], т. е. степени равновесности структуры.

Материал и методы исследования

В качестве объекта исследования выбрана природная глина Оренбургского месторождения. Глина относится к сложным полиминеральным системам с низкосимметричными кристаллическими модификациями.

Традиционно природную глину подвергают обогащению, чтобы обеспечить соответствие требованиям ГОСТ. Самыми распространенными

приемами обогащения являются: магнитная сепарация, промывка (удаление водорастворимых солей и оксидов калия и натрия), рассев на фракции и подбор для затворения шихты воды с оптимальными значениями *pH*.

Минералогический и фазовый составы природной или нативной глины оценивали методами рентгенофазового анализа по стандартным методикам. Знание химического и минерального составов не дает полного представления о структуре глины, об основных типах химических связей. Поэтому исследовали состав, типы и характер структурных связей в глине с помощью инфракрасной спектроскопии, сопоставляли данные, полученные различными методами анализа для установления соотношения между ними. Использовали ИК-спектрометр с Фурье-преобразованием «Инфралюм ФТ-02» в диапазоне измерений 350–6000 см⁻¹ с пределом погрешности 0,005 см⁻¹. На полимерную подложку наносили 15 мкл дистиллированной воды и небольшое количество пробы из глины, образцы сушили при комнатной температуре до полного испарения воды. Измерения проводили в диапазоне от 600 до 1600 см⁻¹ относительно полимерной подложки.

Результаты

Магнитная сепарация глины оказалась неэффективной ввиду малого количества магнитных соединений железа в ней, да и содержание оксидов железа меньше предельного значения ТУ (12%) для бентонитовых глин.

Фазовый и химический составы полиминеральной нативной глины, представлены в виде

диаграмм на рисунке 1. Согласно химическому анализу [5] (рис. 1, а), глина наполовину состоит из кремнезема SiO_2 , а по содержанию оксида алюминия, согласно ГОСТ 9169-75, относится к полукислым материалам. Необходимо отметить высокое содержание водорастворимых оксидов K_2O и Na_2O (в сумме 5,14 мас.%) и оксидов железа (9,51%). Содержание диоксида кремния в виде полиморфных модификаций кварца и кристобалита составляет 55%, в том числе около 30% свободного кварца (рисунок 1, б). Объемные доли аморфных составляющих не превышают 10%. Часть оксида кремния SiO_2 находится в связанном виде, положительно влияя на пластичность и формовочные свойства керамической массы. Глинозем Al_2O_3 находится как в составе глинообразующих минералов, так в свободном а-состоянии. Кристаллиты низкотемпературного кварца, корунда и кальцита имеют тригональную решетку.

В глине содержится около 30% монтмориллонита, а общая доля глинистых минералов с учетом хлоритов, как показано на рисунке 1, б составляет около 50%. Слоистые минералы типа монтмориллонитов и их частых спутников – хлоритов имеют кристаллические решетки преимущественно моноклинной сингонии, поэтому их сложно идентифицировать методом рентгенофазового анализа.

Монтмориллонит ($\text{Al}_2[\text{OH}]_2\{\text{Si}_4\text{O}_{10}\}_m\text{H}_2\text{O}$) – ценный глинистый минерал, относится к группе смектита. Главной особенностью минерала является способность к адсорбции различных ионов (в основном, катионов) и к ионному обмену. Наличие изоморфных замещений, огромная удельная поверхность (до 600–800 м²/г) и лёг-

кость проникновения ионов в межпакетное пространство обеспечивают значительную ёмкость катионного обмена монтмориллонита (80–150 моль экв/100 г) [6].

Монтмориллонит, как правило, образует плотные глинистые массы. Кристаллы размерами менее 1 мкм обычно имеют вид тонких листочков с неправильными очертаниями. Монтмориллонит способен образовывать с водой пластичные студенистые массы, при этом, разбухая, может увеличиваться в объеме в 2–3 раза. На воздухе минерал теряет воду (дегидратируется) и становится порошковатым.

Хлориты относятся к трехслойным силикатам, состоящим из двух тетраэдрических и одного октаэдрического слоев. В большинстве хлоритов ионы Mg замещаются на ионы Fe в любых слоях, а Al замещает Si в тетраэдрических позициях, поэтому общая химическая формула хлоритов может быть представлена в следующем виде: $(\text{Mg,Fe})_{6-2x}(\text{Al,Fe})_{2x}[\text{OH}]_8\{\text{Si}_{4-2x}\text{Al}_{2x}\text{O}_{10}\}$ [6]. По общему содержанию различных модификаций, глина относится к запесоченным, что значительно усложняет работу с ней в качестве универсального сырья. Оксиды железа в чистом виде практически отсутствуют, ионы железа находятся в связанном состоянии в виде атомов замещения минералов, что объясняет низкую эффективность магнитной сепарации.

После промывания полиминеральной нативной глины для удаления водорастворимых примесей, рассевом на трех ситах 0,63 мм, 0,16 мм и 0,04 мм получили три фракции. Фракция с размерами частиц (0,16–0,04) мм содержит глинистых минералов больше, чем остальные фракции: около 60%.

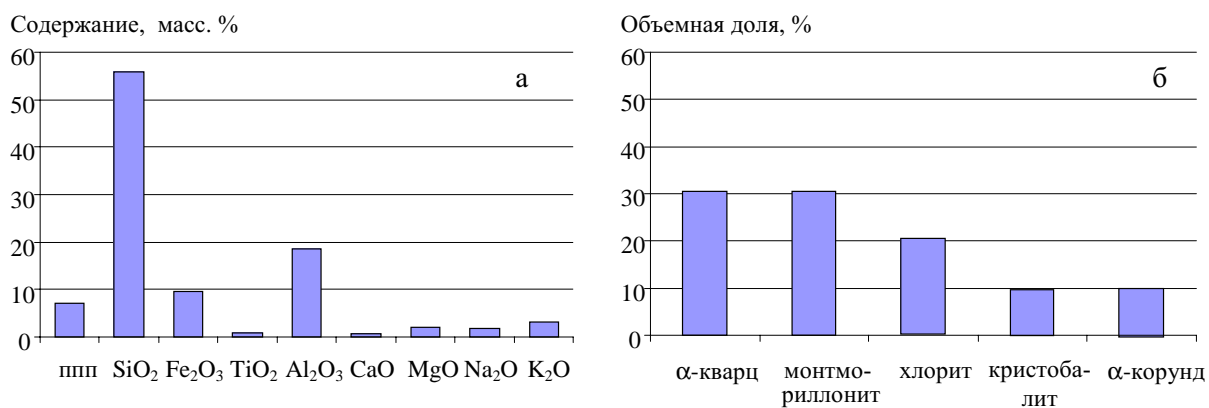


Рисунок 1. Химический (а) и фазовый (б) составы полидисперсной глины

Проведенные ранее авторами [7]–[8] исследования показали, что керамика из этой глины имеет хорошие показатели термостойкости при умеренных теплосменах. Образцы, полученные из глины фракции (0,16–0,04) мм оказались наиболее перспективными. Для них характерна высокая стойкость к умеренным теплосменам и жестким тепловым ударам. Во время испытаний существующие в образцах микротрещины Гриффитса разветвляются, диссипируя энергию по всему образцу, позволяя выдерживать термоудар более 700 °С. В дальнейшем методом инфракрасной спектроскопии исследовали структурные характеристики только этой фракции.

Согласно результатам химического анализа (рис. 1, а), более 50% (масс.) глины составляет SiO_2 . Из результатов рентгеноструктурного анализа (рис. 1, б) ясно, что в пяти из шести фаз элементарной структурной единицей будет являться тетраэдр SiO_4 , поэтому в качестве одной из главных характеристик тонкой структуры рассмотрели размеры областей когерентного рассеяния (ОКР). Для расчета использовали формулу Шерера [9].

Пики кварца на дифрактограмме обладают максимальной интенсивностью. Проанализировав две линии рентгенограммы с индексами hkl (100) и (200) при углах дифракции $q_1 = 10,4^\circ$ и $q_2 = 22,9^\circ$, получили, что средний размер ОКР для $\alpha\text{-SiO}_2$ в выбранной фракции составил около 100 нм.

Известно, что схожие минеральные составы пород определяют наличие в спектрах одних и тех же полос поглощения (рисунок 2). Форма профилей, ширина полос и их интенсивность свидетельствуют о наличии определенных силикатных и алюмосиликатных молекулярных группировок в различных состояниях.

Атомы кислорода могут быть связаны с двумя атомами кремния мостиковыми связями Si-O-Si , или с одним – немостиковыми связями Si-O . В зависимости от структурных особенностей фаз – цепи, слои, или трехмерный каркас, как в монтмориллоните или хлорите, – содержание мостиковых Si-O-Si , концевых Si-O , а также Si-OH -связей будет различным. Исходя из соотношения концевых (немостиковых) атомов кислорода к мостиковым выделяют 5 типов структурных силикатных группировок [10]. В частности, полосы 1009 и 1032 cm^{-1} (таблица 1) приписывается валентным колебаниям мостиковых связей Si-O-Si(Al) в кристаллической решетке минералов группы монтмориллонита и хлоритов [1]. Это согласуется с их слоистым строением, анион которого можно описать структурной группой Q^3 , а структурной группой всех форм кремнезема является Q^0 (рисунок 3).

Разнообразие в типе и характере структурных связей, их длине, валентных углах, находит свое отражение в энергии молекулярных группировок, различия в значениях которой имеют

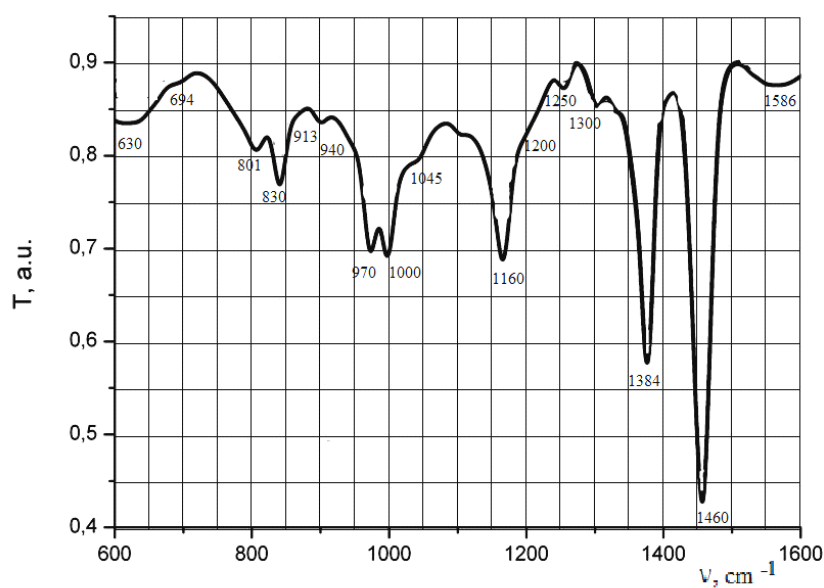


Рисунок 2. ИК-спектр обогащенной глины

место в виде характерных для каждой из групп полос поглощения в инфракрасных спектрах этих соединений. Частоту можно считать характерической, если ее величина значительно отличается от значений других частот конкретного соединения. Так, например, для силикатов, содержащих ОН-группы, в спектре обнаруживаются полосы в области 1200–800 см⁻¹, которые относятся к валентным Si–O и Si–O–Si связям в различных кремнекислородных радикалах. Слоистые силикаты, хлорит и монтмориллонит, всегда обнаруживают одну интенсивную полосу около 1000 см⁻¹ и более слабые полосы в области 1100 и 900 см⁻¹.

Появление полос поглощения в области 900–1000 см⁻¹ также связано с валентными колебаниями немостиговых связей Si–O в различных силикатных и алюмосиликатных группировках, а также в простых орто- и диортосиликатных анионах в аморфной фазе [1].

Полосы поглощения от 1100 до 1300 см⁻¹ можно интерпретировать как асимметричные колебания внешних Si–O-связей [10]. Очень слабые полосы на 695 и 797 см⁻¹ в пробе можно объяснить связями Si–O–Si (Al) с искажением тетраэдрических и октаэдрических слоев [1]. В частности, полоса в области 695 см⁻¹ относится к деформа-

ционным колебаниям Si–O–Si, включающим мостиговый кислород, а полоса 795 см⁻¹ – к валентным симметричным колебаниям Si–O–Si, характерным для кремния в тетраэдре SiO₄. В спектрах исследованных нами проб, как и у авторов [11], наблюдается выраженная широкая полоса поглощения при частоте ~1045 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям связей Si–O–Si кремнекислородного каркаса.

Другим важнейшим компонентом минералов большинства горных пород является алюминий, находящийся в алюмосиликатах либо в тетраэдрической координации, либо в октаэдрической. Если принять предположение о частичной обособленности групп [AlO₃], тогда для α-Al₂O₃ закономерно обнаруживаются валентные колебания Al–O в области 800 и 1160 см⁻¹. Связь Al–O по сравнению с Si–O является бо-

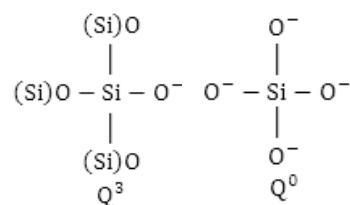


Рисунок 3. Структурные единицы силикатов [10]

Таблица 1. Положение полос поглощения в ИК-спектре обогащенной глины

Полоса поглощения, см ⁻¹	Вид связи
630	δ (Fe–OH), ν (Si–O–Al)
694	Fe–O в α -Fe ₂ O ₃ , ν (Al–O) в α -Al ₂ O ₃ , ν (Si–O–Al)
801	ν (Si–O–Si), δ (Fe–OH)
830	ν (Si–O–Si)
913	δ (Al–O–H)
940	δ (Al–O–H)
970	δ (O–Si)–OH _{поверх}
1000	ν (Si–O), δ (Al–O–H)
1045	ν (Si–O–Si)
1160	Fe–O в α -Fe ₂ O ₃ , ν (Al–O) в α -Al ₂ O ₃
1200	ν (O–Si–O)
1250	ν (Si–O) в слоистых силикатах
1300	Fe–O в α -Fe ₂ O ₃
1340	ν (Si–O) в слоистых силикатах
1384	δ (O–H)
1460	δ (O–H, H–O–H)
1586	δ (O–H, H–O–H)

лее удлиненной и ослабленной, ее прочность меньше в 1,5–1,7 раза.

Полоса поглощения небольшой интенсивности при 970–972 см^{-1} может быть обусловлена наличием связей (O–Si)–ОН. Для диоктаэдрических структур, содержащих в основном трехвалентные ионы в октаэдрических позициях (монтмориллонит), обнаруживается другая ОН-полоса в области 800–1000 см^{-1} . Ее положение зависит от расстояния металл-гидроксильной связи и силы связи. Эти полосы относят как Al–O(–H). В данных алюмосиликатных системах наличие очень слабых полос 903 и 940 см^{-1} объясняется проявлением деформационных колебаний немостиковой связи Al–O(–H), которая гораздо длиннее и слабее связи Si–O.

Анализ приведенного ИК-спектра показывает, что основные проявленные на них полосы относятся к валентным связям кремния с кислородом и водорода с кислородом. Полоса поглощения ~1450 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям групп ОН⁻ в вершинах кремнекислородных тетраэдров, является отличительной особенностью силикатов [1]. На ОН-группах слоистых силикатов по механизму образования водородных связей возможна адсорбция воды или других агентов с кислородными атомами на поверхности. Согласно литературным данным [1], [4], у монтмориллонита поверхностные группы ОН имеются только на «периферийных» участках частиц.

Методами рентгенофлуоресцентного [12] и химического анализов установлено наличие большого количества ионов железа в глине. Однако изучение состояний Fe_2O_3 и SiO_2 в гетерофазной системе методом ИК-спектроскопии имеет определенные сложности. Во-первых, известно, что частоты колебаний связей Si–O и Fe–O в соединениях различаются незначительно [11]. Во-вторых, приводимые в литературе данные для характеристических частот колебаний связей Fe–O и Fe–ОН, относимые к разным структурным модификациям оксидов железа, существенно различаются у разных авторов. В спектрах пробы из нативной глины наряду с полосами поглощения, характерными для SiO_2 , появляются слабые полосы поглощения при 635, 800 и 900 см^{-1} , которые, как показано в [11], могут соответствовать колебаниям связи

Fe–ОН в FeOOH . Из гидроокиси железа в случае термической обработки образцов формируется а-фаза гематита [12].

Сильные связи Si–O с высоким процентом ковалентного характера и замещающие кремний другие ионы при невысокой их концентрации оказывают слабое влияние на характер ИК-спектра в области частот валентных (1100–900 см^{-1}) и деформационных (460–430 см^{-1}) колебаний связи Si–O. Этот факт значительно усложняет количественные оценки при ИК-анализе. Характеристические частоты связи Si–O в тетраэдрах сохраняют постоянство для большой совокупности соединений кремния независимо от того, содержатся ли в них другие ионы даже во второй координационной сфере, хотя замещение ионов Si^{4+} на Fe^{3+} приводит к искажению симметрии окружения, изменению расстояния и ионности связи [11].

При понижении симметрии тетраэдров (в результате присутствия воды, ОН-групп, замещения катионов) возможно появление дополнительных полос поглощения или уширение основных. Исследование кварца и скрытокристаллических разновидностей кремнезема обнаружило ряд своеобразных особенностей последних. Такие полосы представляют собой не какую-либо специфическую форму кремнезема, а смесь. В этом случае сильная характеристическая полоса исчезает, образуя две средних по интенсивности полосы валентных колебаний Si–O при 1160 и 995 см^{-1} , причем интенсивность второй оказывается больше.

Очень сильные полосы поглощения, свойственные слоистым силикатам, содержащим Al^{3+} , Fe^{3+} в диоктаэдрических структурах группы монтмориллонита и Mg^{2+} , Fe^{2+} в триоктаэдрических структурах группы хлоритов, как основных ионов в октаэдрических позициях наблюдаются при 1340 см^{-1} и 1250 см^{-1} соответственно.

В инфракрасных спектрах слоистых силикатов не обнаруживаются «чистые» полосы поглощения $\text{Me}^{3+} - \text{O}$ и $\text{Me}^{2+} - \text{O}$, что обусловлено влиянием заряда и силы поляризации иона кремния, с которым катионы Me^{3+} и Me^{2+} делят легко поляризуемые ионы кислорода [1]. Исключением является трехвалентный катион железа, чьи полосы обнаруживаются даже в слоистых силикатах, как в нашем случае.

Выводы

Результаты исследований полиминеральной глины с помощью химического, рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализов, а также инфракрасной спектроскопии позволили определить важные структурные характеристики. Метод ИК-анализа позволил уточнить типы химических кремнекислородных

связей, эволюция которых в физических полях, вероятно, будет определяющей. Химическим и рентгенофлуоресцентным анализами с высокой точностью определили количественное содержание Fe в глине, а рентгенофазовым и ИК-методами установили его вхождение в решетки слоистых силикатов в качестве ионов замещения.

27.10.2014

Список литературы:

1. Плюснина, И.И. Инфракрасные спектры минералов / И.И. Плюснина – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. – 190 с.
2. К вопросу о термической стойкости глазурированного керамического материала и исследование ИК-спектроскопическим методом механизма формирования легкоплавкой глазури / А.В. Абдрахимов [и др.] // Изв. вузов. Строительство. – 2007. – №4. – С. 55–59.
3. Россихина, Г.С. Использование метода ИК-спектроскопии при изучении процессов структурообразования низкоцементных бетонов / Г.С. Россихина, Н.Н. Щербакова, М.П. Щедрин // Стекло и керамика. – 2009. – №5. – С. 32–34.
4. Вернигорова, В.Н. Современные методы исследования строительных материалов / В.Н. Вернигорова, Н.И. Макридин, Ю.А. Соколова – М.: АСВ, 2003. – 240 с.
5. Монтмориллонитсодержащая глина как сырье для функциональных материалов / О.Н. Каныгина [и др.] // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2013. – №10(159). – С. 315–318.
6. Егоров-Тисменок, Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия / Ю.К. Егоров-Тисменок; Под ред. академика В.С. Урусова. – М.: КДУ, 2005. – 592 с.
7. Кожемякина, О.А. Метод определения термостойкости керамики из монтмориллонит содержащей глины Оренбуржья / О.А. Кожемякина, А.Г. Четверикова // «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры». Материалы Всероссийской научно-методической конференции (с международным участием). Оренбург: ООО ИПК «Университет». – 2013. – С. 1080–1087.
8. Кожемякина, О.А. Стойкость к термическому удару керамики из монтмориллонит содержащей глины / О.А. Кожемякина, А.Г. Четверикова // «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры». Материалы Всероссийской научно-методической конференции (с международным участием). Оренбург: ООО ИПК «Университет». – 2014. – С. 1391–1394.
9. Каныгина, О.Н. Об определении размеров областей когерентного рассеяния кристаллов кварца в глинистых системах / О.Н. Каныгина, Д.А. Лазарев // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2012. – № 4 (140). – С. 221–225.
10. Анфилогов, В.Н. Силикатные расплавы / В.Н. Анфилогов, В.Н. Быков, А.А. Осипов. – М.: Наука, 2005. – 357 с.
11. Паньков, В.В. Структура и свойства нанокомпозитов SiO₂-Fe₂O₃ / В.В. Паньков, М.И. Ивановская, Д.А. Котиков // «Химические проблемы создания новых материалов и технологий»: сборник статей по материалам конференции. – Минск, 2008. – С. 24–38.
12. Анисина, И.Н. Синтез кремнеземистой керамики. Анализ физико-химических процессов в производстве керамики из монтмориллонитовой глины: монография / И.Н. Анисина, О.Н. Каныгина, А.Г. Четверикова. – LAP LAMBERT Academic Publishing. – 2012. – 92 с.

Сведения об авторах:

Четверикова Анна Геннадьевна, заведующий кафедрой общей физики

Оренбургского государственного университета, кандидат физико-математических наук, доцент

460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, ауд. 1302а, тел.: (3532) 372439 e-mail: KR-727@mail.ru

Маряхина Валерия Сергеевна, доцент кафедры теплогазоснабжения, вентиляции и гидромеханики

Оренбургского государственного университета, кандидат физико-математических наук,

460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, ауд. 3015, тел.: (3532) 372580, e-mail: valemar@mail.ru