

УДК 553.31+553.25

ОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ В МЕЖПАКЕТНОМ ПРОСТРАНСТВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА — УНИКАЛЬНАЯ ОСОБЕННОСТЬ БЕНТОНИТА ОСТРОВА САХАЛИН

Академик РАН Н. С. Бортников, Н. М. Боева*, С. В. Соболева, Ю. И. Бочарникова

Поступило 19.02.2019 г.

Впервые в бентоните Тихменёвского месторождения острова Сахалин установлен природно-модифицированный органическими комплексами монтмориллонит. Полученные в результате наших исследований данные позволили диагностировать входящие в межпакетное пространство монтмориллонита объёмные цепочечные полиметиленовые, алкиламмониевые и другие части гуминовых молекул, входящих в состав окружающего бентонит гумуса.

Ключевые слова: бентонит, монтмориллонит, органические комплексы, гуминовые молекулы.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524863341-344>

В экзогенных месторождениях свойства полезного ископаемого зависят от физико-химических условий формирования минералов. Яркий пример — бентониты, которые широко используются в бурении, литейном производстве в качестве сорбентов и многих других отраслях промышленности. Бентонитовые глины стали применяться в производстве пластмасс, упаковочных материалов, строительных конструкций. Это стало возможным из-за способности монтмориллонита (МТ) служить буфером между органической полимерной средой и неорганической силикатной матрицей. Обменные катионы в МТ, расположенные в межпакетном пространстве, взаимодействуют с поверхностно-активными веществами, например, алкиламмониевыми соединениями, образуя при этом новую разновидность бентонита — органоглину. Добавка органоглины в полимерную массу позволяет повысить термостойкость, газонепроницаемость, водоотталкивающие свойства и придать высокую механическую прочность некоторым видам пластмасс. В природе насыщенные органическими компонентами монтмориллониты встречаются в различных геологических обстановках — от вулканических пород до морских осадков [1–9]. Однако в месторождениях бентонитов природно-модифицированный МТ ранее обнаружен не был.

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук, Москва

*E-mail: boeva@igem.ru

Впервые органические компоненты в межпакетном пространстве обнаружены в МТ из Тихменёвского месторождения бентонитовых глин (о. Сахалин) при их изучении методом синхронного термического анализа (СТА) [10]. Учитывая значимость понимания особенностей физических свойств и условий образования МТ, содержащего органическое вещество, нами было проведено его детальное изучение.

Исследование структурных особенностей МТ проводилось методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ) Philips CM12 с энерго-дисперсионной приставкой для контроля химического состава. Инфракрасные спектры (ИКС) были получены на Фурье спектрометре Nicolet Magna 750 FTIR, оборудованном KBr и CaF₂ разделителем, с разрешением 4 см⁻¹. Фазовый состав изучался при помощи рентгеновского дифрактометра марки Siemens D-500 с использованием CuK α излучения, интервалом сканирования — 2–70° 2 θ . Измерение химического состава глин проводилось с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра Axios “RANalytical”. Синхронный термический анализ (СТА) выполняли на приборе STA 449 F1 Jupiter “Netzsch”. Одновременно записывались кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ). Перед измерением все образцы обрабатывались раствором H₂O₂ для удаления несвязанных органических примесей. Съёмка производилась при нагревании образцов (масса навески ~ 40 мг) в атмосфере воздуха

в тиглях, закрытых крышками, до температуры 1050 °С со скоростью 10 °/мин.

Тихменёвское месторождение бентонитовых глин находится на юго-восточном побережье острова Сахалин в 1,5 км к западу от пос. Тихменёво (Поронайский район). Среди туфо-терригенных угленосных отложений верхнедуйской свиты средне олигоцен-ового возраста выявлено шесть пластов бентонитовых глин. Они приурочены как к кровле, так и к подошве угленосных отложений. Пласты глин простираются в субмеридиональном направлении и падают на восток под углами от 30° до 80°. Их протяжённость изменяется от 300 до 1850 м, а мощность — от 0,5 до 13 м. Глины содержат: МТ (38–69%), кварц (7–27%), кристобалит (7–20%), полевошпатовый шпат (2–12%), каолинит (3–5%) и гидрослюда (2–7%). Некоторые пласты глин состоят полностью из натрового бентонита. В виде реликтов встречаются вулканическое стекло и в различной степени разложившаяся древесина. Сумма обменных катионов МТ от 13 до 55 мг.экв/100 г [11].

Химический состав бентонитовых глин (мас.%, количество анализов — 48) следующий: SiO₂ 59,19–65,25; Al₂O₃ 14,95–18,15; MgO 1,26–1,96; Na₂O 2,3–3,4; K₂O 1,92–2,15; CaO 0,35–0,59; Fe₂O₃ 1,96–3,41; TiO₂ 0,1–0,98.

На рентгенограмме порошка бентонита зафиксирована последовательность отражений (001) от собственно Na-МТ со значениями $d(001)$ 1,24 нм и $d(002)$ 0,62 нм и от МТ, насыщенного органической компонентой (МТО) со значениями $d(001)$ 2,64 нм, $d(002)$ 1,32 нм и $d(003)$ 0,88 нм. Структура МТ состоит не только из последовательности МТО (в этом случае значение $d(001)$ было бы примерно 1,60 нм). Эта структура представляет собой парагенетическую ассоциацию, представленную последовательностью МТ–МТО–МТ. Это отражается в значительно более высоком значении $d(001)$ — 2,64 нм.

Картина прямого изображения решётки демонстрирует переслаивание обезвоженного вследствие вакуума МТ с межплоскостным расстоянием 1,0 нм (относительно характерного для МТ в естественном состоянии значения 1,24 нм) с МТО, сохраняющим в условиях вакуума высокое значение межплоскостного расстояния 2,40 нм. Это свидетельствует о сохранении органической компоненты в межслоевом пространстве МТ в условиях вакуума и высокой температуры под действием электронного луча (рис. 1, 2). Очевидно органическая компонента имеет положительный заряд и электростатически связана с отрицательно заряженным 2:1 слоем МТ.

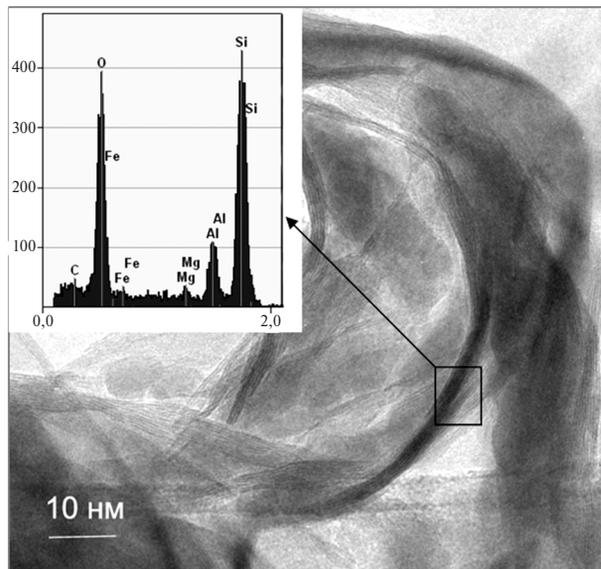


Рис. 1. Частица монтмориллонита и её ЭДС-состава (ПЭМ).

На кривой ДСК присутствуют три эндотермических эффекта (рис. 3). Первый эндоэффект с максимумом в 123,5 °С, свидетельствует о выделении адсорбционной и межпакетной воды. По форме этого пика можно установить характер гидратированных обменных катионов. Симметричность пика указывает на типично натровый состав обменных катионов. Второй эндоэффект (693,4 °С) связан с дегидроксидацией монтмориллонита, при этом происходит частичная аморфизация вещества. Третий эндоэффектом (907,6 °С) свидетельствует о выделении незначительного количества конституционной воды. В интервале температур 430–630 °С на кривой ДСК наблюдается чёткий выположенный экзоэффект, отвечающий за диссоциацию органической компоненты [12].

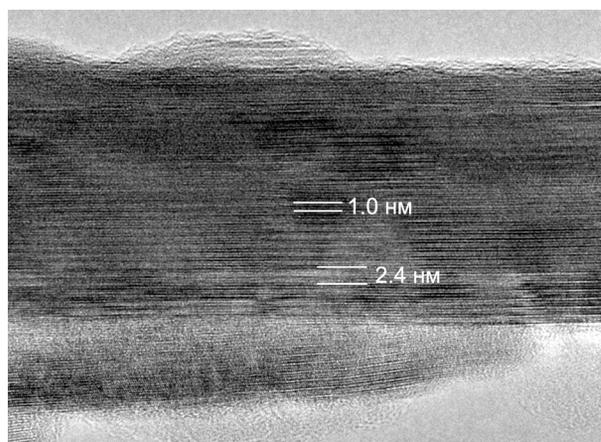


Рис. 2. Прямое изображение решётки монтмориллонита (ПЭМ).

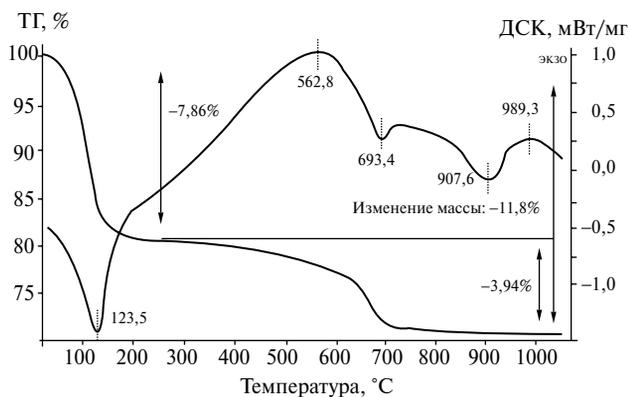


Рис. 3. Термические кривые бентонита.

На ИК спектрах бентонита присутствуют полосы 3500–3300, 1650–1500, 1360 см^{-1} , соответствующие поглощению аминов, связанных валентными и деформационными колебаниями N–H и C–N-связей (рис. 4). Полосы 3675, 3647, 3629, 3587 см^{-1} свидетельствуют о наличии свободной не ассоциированной OH-группы спиртов и фенолов. Появление на ИК спектрах интенсивных полос в области 3000–2820 см^{-1} указывает на валентные колебания CH-, CH₂- и CH₃-групп. Также проявляется набор полос в области 1300–625 см^{-1} , так называемой области “отпечатков пальцев”, куда попадают полосы поглощения, отвечающие колебаниям групп C–C, C–O, C–N, а также деформационные колебания. Полосы слабой интенсивности в области 1650–1510 соответствуют колебаниям C=C ароматических групп. Валентные колебания 1650–1550, ~1400–1300 отвечают C–O группе карбоксилат аниона. Сильные широкие полосы поглощения в области 1200–1000 соответствуют колебаниям C–O–C в сложных эфирах, в том числе эфирам первичных и вторичных спиртов.

Присутствие органического вещества в структуре монтмориллонита Тихменёвского месторождения

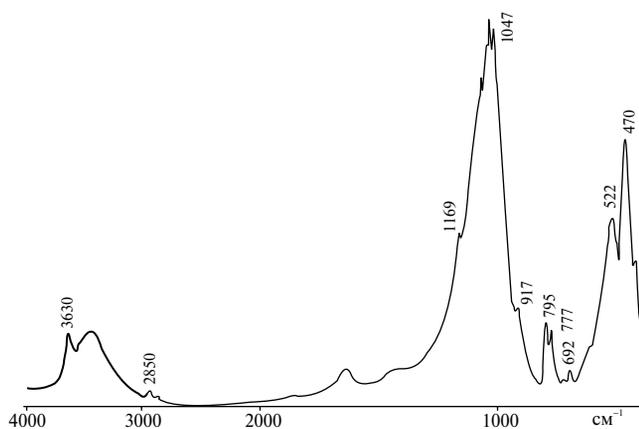


Рис. 4. ИКС монтмориллонита.

указывает на возможность образования слоёв органических комплексов внутри межпакетного пространства МТ в природных условиях в месторождениях бентонита. В стадию диагенеза гуминовые вещества, поступающие из угольных пластов, участвовали в модификации бентонитовых глин.

На поверхности каждой частицы монтмориллонита имеется отрицательный заряд, появление которого связано с реакциями изоморфного замещения в тетраэдрическом и октаэдрическом слоях. Нейтрализующие этот заряд обменные катионы, окружённые гидратными оболочками различной толщины, расположены в межпакетном пространстве между отдельными элементарными кристаллитами. Важные промышленные свойства монтмориллонита зависят от плотности заряда на поверхности частиц, их размера, формы, наличия межслоевых структурных включений, вызывающих нарушение периодичности кристаллической решётки и других особенностей.

Гуминовые вещества имеют неопределённые состав и свойства, которые варьируются в зависимости от происхождения и процесса получения. Однако для всех гуминовых веществ характерно наличие каркасной и периферической частей (алифатические фрагменты). Экспериментальные работы по насыщению различными органическими соединениями как собственно бентонитов, так и входящего в их состав монтмориллонита, с последующим изучением свойств полученных разбухающих разновидностей проводятся весьма интенсивно [13, 14]. Основной целью этих исследований является установление пределов расширения межпакетного пространства монтмориллонита и возможности внедрения в это пространство тяжёлых катионов и различных объёмных радикалов.

Полученные в результате наших исследований данные позволили диагностировать входящие в межпакетное пространство монтмориллонита объёмные цепочечные полиметиленовые части гуминовых молекул, имеющиеся в составе окружающего бентонит гумуса. Размер подобных молекул вполне согласуется с характерным для монтмориллонита, насыщенного органической компонентой, значения $d(001)$ 2,64 нм (1,24 + 1,4) (2). Поскольку в слое силиката присутствует отрицательный заряд, положительно заряженные азотные части гуминовых молекул, в том числе концевая группа алкиламмониевого катиона, электростатически взаимодействует с отрицательно заряженным 2 : 1 пакетом монтмориллонита. Предпочтительней располагается на поверхности слоя, оставляя углеводородную цепь направленной, или вдоль поверхности.

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания № 0136–2018–0025, аналитические исследования проведены в ЦКП “ИГЕМ АНАЛИТИКА”

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Parasher C.D., Lowe L.E.* // *Canad. J. Soil Sci.* 1970. № 50. P. 403–407.
2. *Theng B. K.G., Churchman G.J., Newman R.H.* // *New Zealand soils.* Soil. Sci. 1986. Т. 142. P. 262–266.
3. *Manjaiah K.M., Ghosh S.K.* // *J. Indian Soc. Soil Sci.* 1995. № 43. P. 557–561.
4. *Bhattacharyya R., Prakash V., Kundu S., Srivastava A.K., Gupta H.S.* // *Ecosyst. Environ.* 2009. № 132. P. 126–134.
5. *Manoj K., Ghosh S.K., Manjaiah K.M.* // *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 2004. № 35. P. 1795–1890.
6. *Bertagnolli C., Carlos de Silva M.G.* // *Material Res.* 2012. № 2. P. 15–18.
7. *Jones G. P.* // *Aust. J. Soil. Res.* 1998. № 26. P. 289–299.
8. *Manjaiah K.M., Kumar S., Sachdev M.S., Sachdev P., Datta S.C.* // *Current Science.* 2010. V. 98. № 7. P. 910–921.
9. *Гиниятуллин К.Г., Шинкарев-мл. А.А., Шинкарев А.А., Кринари Г.А., Лыгина Т.З., Губайдуллина А.М., Корнилова А.Г., Мельников Л.В.* // *Почвоведение.* 2012. № 11. С. 1211–1225.
10. *Боева Н.М.* // *Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Геология.* 2016. № 3. С. 27–29.
11. *Боева Н.М., Бочарникова Ю.И., Новиков В.М.* // *Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Геология.* 2015. № 4. С. 84–90.
12. *Бортников Н.С., Новиков В.М., Соболева С.В., Савко А.Д., Боева Н.М., Жегалло Е.А., Бушугева Е.Б.* // *ДАН.* 2012. Т. 443. № 3. P. 296–300.
13. *Zhu L., Tian S., Shi T.* // *Clay Minerals.* 2005. № 53. P. 123–136.
14. *Navratilova Z., Wojtowicz P., Vaculikova L., Sugarkova V.* // *Acta Geodyn. Geomaterialia.* 2007. № 4. P. 59–65.
15. *Newton Dias Filho L., Ribeiro do Carmo D.* // *Talanta.* 2006. № 68. P. 919–927.

ORGANIC COMPLEX OF MONTMORILLONITE INTERLAYER SPACE IS THE ORIGINAL FEATURE OF SAKHALIN ISLAND BENTONITE

Academician of the RAS **N. S. Bortnikov, N. M. Boeva, S. V. Soboleva, Yu. I. Bocharnikova**

Institute of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Received February 19, 2019

The first determine organic complex nature-modification montmorillonite of Sakhalin Island bentonite. In result, obtained data allowed identify volume chain of polyethylene, alkylammonium and other parts of humic molecule, which included in the surrounded bentonite humus.

Keywords: bentonite, montmorillonite, organic complexes, humic molecules.