

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН*

П.Е. Белоусов, Ю.И. Бочарникова, Н.М. Боева

ИГЕМ РАН

Старомонетный пер., д. 35, Москва, Россия, 119017

Идентификация глинистых минералов является одной из наиболее сложных задач в минералогии в связи с высокой дисперсностью глинистых частиц. Данная статья посвящена основным аналитическим методам диагностики глинистых минералов на примере бентонитовых глин. Описываются возможные способы интерпретации количественного химического, рентгенофазового и термического анализа.

Ключевые слова: глины, бентонит, монтмориллонит, количественный химический анализ, рентгенофазовый анализ, термический анализ

Общие сведения о бентоните

Свое название бентонитовые глины получили от форта Бентон, расположенного в штате Вайоминг (США), где их первая промышленная добыча была начата в конце XIX в.

В мировой практике к бентонитам принято относить тонкодисперсные глины, состоящие не менее чем на 70% из минералов группы смектита (монтмориллонита, бейделлита, нонтронита, сапонита и гекторита), которые обладают высокой связующей способностью, термической устойчивостью, а также адсорбционной и каталитической активностью [1].

В виде примесей в бентонитах присутствует кварц, кальцит, кристобалит, полевой шпат, гидрослюда, смешаннослойные минералы, цеолиты, палыгорскиит, галлуазит, каолинит и т.д.

Наиболее широко бентонитовая глина традиционно используется в металлургической промышленности, в качестве связующего при окомковании железорудных концентратов; бурении, для приготовления буровых растворов; литейной промышленности, в качестве связующего при изготовлении литейных форм; химической, резиновой, бумажной, фармацевтической отраслях промышленности, в строительстве, сельском хозяйстве и т.д. Всего насчитывается более 200 направлений использования бентонита. К сравнительно новым весьма перспективным направлениям относится производство органоглин разного качества и назначения. В эту группу входят различного рода слоисто-силикатные нанокomпозиты, безводные литейные смеси, герметики, буровые растворы на углеводородной основе.

* Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания ИГЕМ РАН № 0136-2014-0004.

Структура монтмориллонита представляет трехслойный пакет (2:1): два слоя кремнекислородных тетраэдров, с двух сторон покрывают слой алюмогидроксильных октаэдров (рис. 1) [2].

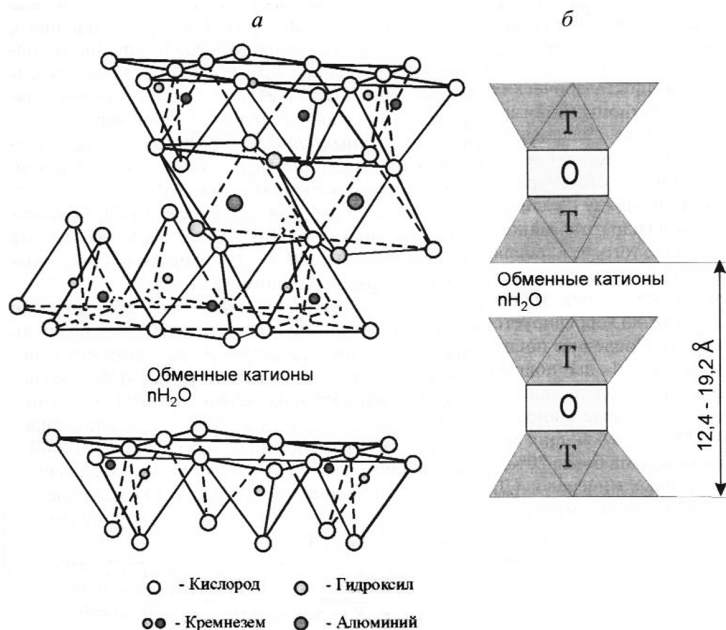


Рис. 1. Структура монтмориллонита:
а — атомная; б — схематическая (Т — тетраэдр; О — октаэдр) [5]

В промежутке между пакетами монтмориллонита располагаются катионы металлов (Na, Ca, K, Mg, реже Li и иногда группа NH_3). Они уравновешивают отрицательные заряды слоев. В зависимости от преобладания того или иного типа обменных катионов, например, Ca+Mg или Na в природе встречаются щелочноземельные (Ca^+ , Mg^+) и щелочные (Na^+) монтмориллониты. Помимо обменных катионов, в межслоевом пространстве всегда присутствуют молекулы связанной воды [3]. Часто в обменном комплексе присутствуют все перечисленные выше катионы. Наиболее высокими технологическими свойствами обладают щелочные бентониты гидротермального и вулканогенно-осадочного генезиса.

В результате вхождения молекулярной воды в межслоевое пространство агрегаты монтмориллонита разбухают. Наибольшей гидратационной способностью обладают ионы щелочных металлов и в первую очередь натрия. Значительно меньшую гидратационную способность имеют ионы щелочноземельных металлов — кальций и магний [4].

Щелочные бентониты обладают высокой степенью адсорбции воды в межплоскостной промежутке, характеризуются высокой набухаемостью, коллоидальностью, пластичностью и максимально возможной для глин связующей способностью.

Щелочноземельные бентониты, как правило, уступают по качеству щелочным бентонитам. Они характеризуются меньшей гидрофильностью и связующей способностью.

Аналитические исследования бентонита

Идентификация глинистых минералов является одной из наиболее сложных задач в минералогии в связи с высокой дисперсностью частиц. В бентонитовых глинах помимо монтмориллонита, примесей не глинистых минералов (кварц, полевой шпат, карбонаты и т.д.) могут присутствовать гидрослюды, каолинит и смешанослойные образования. Для более полного и точного изучения глинистых минералов необходим комплексный подход, включающий в себя рентгенофазовый, химический и термический анализы.

Количественный химический анализ

Определение концентрации породообразующих и микроэлементов в пробах горных пород в большинстве случаев выполняется методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). В некоторых отраслях промышленности существуют строгие ограничения по содержанию того или иного элемента. Например, бентониты для формовочных смесей, согласно ГОСТу [6], не должны содержать оксидов железа более 12%, сульфидов серы более 0,3%, а карбонатов в пересчете на CaCO_3 более 10%. Это обусловлено образованием брака при изготовлении отливок. Напротив, для производства железорудных окатышей повышенное содержание Fe_2O_3 является положительным фактором, а повышенное содержание SiO_2 — негативным.

Рассмотрим основные оксиды и их роль при интерпретации количественного химического анализа глин.

SiO_2 и Al_2O_3 — являются породообразующими оксидами и входят в состав кристаллической решетки монтмориллонита. Их содержание в породе сильно зависит от примесных минералов таких как кварц, полевой шпат, и др.

TiO_2 и Fe_2O_3 — являются красящими оксидами и основная их масса содержится в примесях, хотя иногда значительная часть железа входит и в структуру глин (нонтронит — железистый смектит). Их среднее содержание колеблется от 1 до 5%. Стоит обратить внимание, что в химических анализах зачастую пишут общее содержание оксидов железа, хотя оно находится в двух формах: FeO и Fe_2O_3 . При этом если в структуре монтмориллонита преобладает трехвалентное железо, то бентонит имеет зеленоватый цвет, а в случае преобладания двухвалентного железа — голубоватый. Содержание красящих оксидов играет не последнюю роль во многих отраслях промышленности и строго лимитируется (пищевая, керамическая, литейная, сельское хозяйство, нанонаполнители, отбеливающие отрасли, медицина и др.).

Na_2O , CaO и MgO — входят в состав как самой глины, так и примесей. В бентонитах катионы натрия, магний и кальций играют роль обменных катионов в межплоскостном пространстве монтмориллонита и содержание каждого оксида может колебаться от долей процента до 2—3%. Однако определять катионообменную емкость с помощью химического анализа нельзя так как содержание этих оксидов сильно зависит от примеси солей, полевого шпата и карбонатов. Помимо этого, магний содержится не только в межплоскостном расстоянии монтмориллонита но и в его октаэдрах.

K_2O — высокое содержание калия может свидетельствовать о присутствии гидрослюды. В чистой гидрослюде его содержание составляет 3—8%. Однако в

небольших количествах калий содержится и в монтмориллоните в роли обменного катиона (до 1%). Основным источником калия в неглинистых минералах являются соли калия и калиевый полевой шпат.

SO₃ — оксиды серы являются вредной примесью, нежелательной практически во всех отраслях промышленности. Основным источником серы являются сульфиды и сульфаты металлов.

Ориентировочный химический состав основных глинистых минералов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Средний состав химического анализа глинистых минералов (%)

Минерал	Количественный химический анализ						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	ППП**
Каолинит	45—48	37—39	<1	0—1	0—1	—	12—14
Монтмориллонит	48—78	12—25	<1	0—5	0—3	0—1	8—25
Гидрослюда	47—55	23—33	<1	1—10	1—3	6—8	8—9
Хлориты	21—42 (30*)	12—30 (19*)	—	25	17—40 (20*)	—	10—14
Пальгорскит	61	7	—	1		—	30

* теоретическое значение, рассчитанное по структурной формуле.

** потери при прокаливании.

Рентгенофазовый анализ

Основным из методов диагностики глинистых минералов является рентгенофазовый анализ. Именно он позволяет определить минеральный состав породы, а его современные возможности помогают рассчитать и их количественное соотношение.

Для более точной идентификации глин необходимо производить съемку одного и того же образца в различных условиях: в воздушно-сухом состоянии (ориентированный или неориентированный препарат), препарат насыщенный этиленгликолем (либо глицерином) и прокаленный при 550—600 °С.

Так как некоторые глинистые минералы имеют приблизительно схожие рефлексы (хлорит, смектит, смешанослойный иллит-смектит), насыщение образца этиленгликолем (глицерином) позволяет диагностировать разбухающие минералы (смектит).

Ниже приведена таблица с наиболее сильными рефлексами глинистых и примесных минералов (табл. 2) и пример дифрактограммы монтмориллонита (рис. 2).

Таблица 2

Наиболее сильные рефлексы глинистых и примесных минералов, Å [7]

Глинистые минералы	Рефлекс, Å		Примесные минералы	Рефлекс, Å
Каолинит			Кварц	4,25
Монтмориллонит	12,5—15,5	Na — 12,5	Гипс	7,61
		Mg — 14	Полевой шпат	3,25, 3,19, 3,18
		Ca — 15,5	Гематит	2,7
Гидрослюда (иллит)	10,0—10,70		Кальцит	3,03
Хлорит	14,1—14,3		Доломит	2,89
Смешанослойный иллит-смектит	10,5—15,4		Гипс	7,61

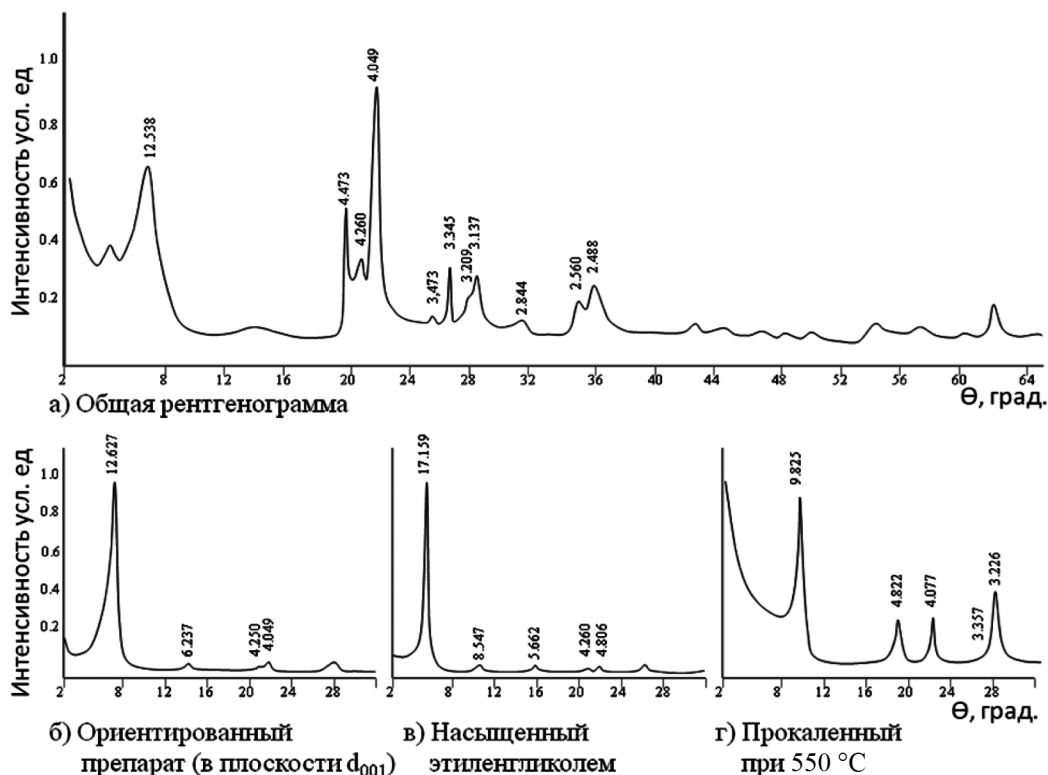


Рис. 2. Дифрактограмма образца бентонитовой глины

Помимо диагностики минерального состава, рентгенофазовый анализ позволяет определить состав преобладающих в межплоскостном расстоянии монтмориллонита катионов. Это связано с различным размером катионов Na, Ca и Mg и соответственно с зависящим от этого размером элементарной ячейки монтмориллонита (см. табл. 2).

Особую сложность представляет собой диагностика смешаннослойных глинистых образований. Одним из примеров смешаннослойности является чередование пакетов иллита и монтмориллонита. Чередование может быть как упорядоченное, с отношением 1: 1, 1: 2 и т.п., так и полностью неупорядоченное с непостоянным количеством иллита и монтмориллонита. Укажем несколько отличительных черт, указывающих на присутствие смешаннослойности: первый рефлекс монтмориллонита не симметричен, а его левое крыло начинается выше, чем правое.

Синхронный термический анализ

О возможностях термического анализа при исследовании тонкодисперсных минералов известно со времен Ле-Шателье, который впервые применил этот метод для испытания глинистых минералов в 1887 г. Метод основан на изучении фазовых превращений объекта при его нагревании или охлаждении. Под синхронным термическим анализом (СТА) понимается совместное использование термогравиметрии (ТГА) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК)

одного и того же образца на одном инструменте. В этом случае условия эксперимента практически одинаковы для обоих сигналов (атмосфера, скорость потока газа, давление насыщенного пара над образцом, скорость нагрева и охлаждения, термический контакт образца с тиглем и датчиком температуры и т.д.). ТГА регистрирует изменение массы пробы при непрерывном нагревании по заданной программе. Кривые ТГ позволяют количественно определять содержание термоактивных минералов в пробе, на качественном уровне установленных по кривым ДСК.

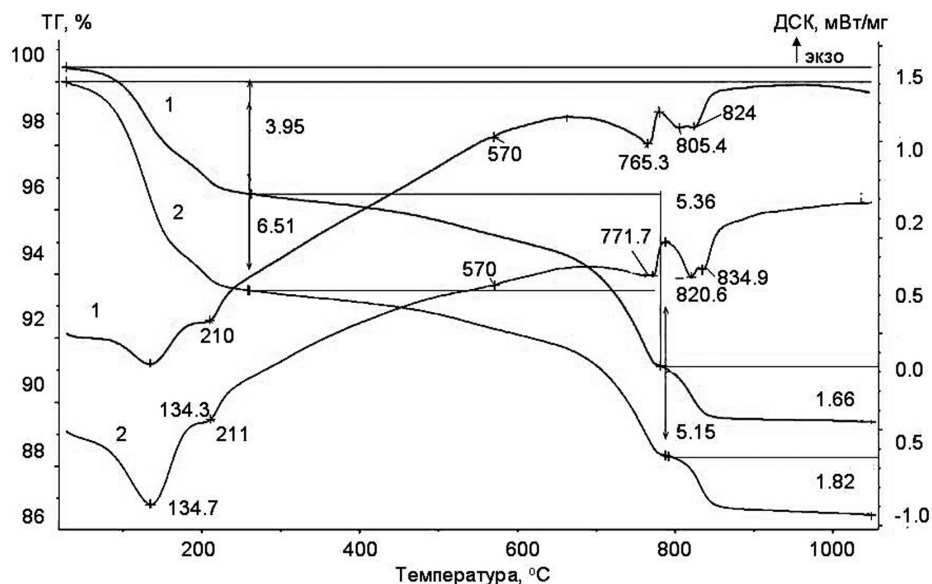


Рис. 3. Кривые СТА бентонита:
1 — в атмосфере аргона; 2 — в атмосфере воздуха

На примере бентонита показано, какую информацию можно получить, расшифровав кривые, полученные на приборе синхронного термического анализа (рис. 3). На термических кривых выделяется три эндотермических эффекта. Первый эндоэффект связан с выделением свободной и физически связанной воды, его максимум составляет 134,7 °С. Этот эффект позволяет установить состав и характер гидратированных обменных катионов, так как они влияют на интенсивность и форму термических эффектов. В данном случае мы наблюдаем перегиб основного эндоэффекта при температуре 211 °С, свидетельствующий о кальциево-магнезиальном составе обменных катионов. Второй эндотермический эффект с максимумом в 771,7 °С, отвечает за выделение гидроксила. Он характеризует термическую устойчивость минерала, и зависит от соотношения Al, Fe и Mg в октаэдрических слоях решетки. Изоморфное замещение алюминия железом способствует понижению температуры максимума этого эффекта, а алюминия магнием — повышению [8]. Определить, входит ли Fe в структуру минерала или присутствует в виде примеси, можно, снимая образец в разных атмосферах. Третий эндоэффект в бентоните обусловлен выделением незначительного количества оставшейся конституционной воды и сопровождается полным разрушением

структуры минерала. В нашем случае этот эффект накладывается на эндоэффект, связанный с термической диссоциацией доломита, присутствующего в образцах. На кривых ДСК мы наблюдаем два резко очерченных эндотермических эффекта с максимумами при 820,6 и 834,9 °С, отвечающими реакциям диссоциации магнетитовой и кальцитовой составляющей доломита. По количественным данным термогравиметрического анализа [9] можно рассчитать количественное соотношение примеси доломита в бентоните.

$$C_{(\text{доломита})} = \frac{M_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}}{n \cdot M_{\text{CO}_2}} d = \frac{46}{11} d = 4,18 \cdot 1,82 = 7,6\%.$$

Таким образом, получить максимальную информацию о минеральном составе и некоторых свойствах бентонитовых глин возможно только в результате комплексных исследований, которые состоят из количественного химического, рентгенофазового и термического методов анализа.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ГКЗ. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. М.: Глинистые породы, 2007.
- [2] *Наседкин В.В., Кваша Ф.С., Стаханов В.В.* Бентонит в промышленности России. М.: ГЕОС, 2001.
- [3] *Наседкин В.В., Демиденко К.В., Боева Н.М., Белоусов П.Е., Васильев А.Л.* Органоглины. Производство и основные направления использования // Актуальные инновационные исследования: наука и практика. 2012. № 3.
- [4] *Овчаренко Ф.Д., Ничипоренко С.П., Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ф.* Исследование в области физико-химической механики дисперсий глинистых минералов. Киев: Издательство АН УССР, 1965.
- [5] *Осинов В.И., Соколов В.Н.* Глины и их свойства. М.: ГЕОС, 2013.
- [6] ГОСТ 28177–89. Глины формовочные бентонитовые. М., 1991.
- [7] Wilson M.J. (ed.) *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*, Blackie, Glasgo. 1987.
- [8] *Боева Н.М., Наседкин В.В.* Сравнительная характеристика двух генетических типов месторождений бентонитового сырья // Изв. вузов. Геология и разведка. 2009. № 6. С. 27–31.
- [9] *Абрамов В.Ю.* Геофизические методы для поисков и разведки россыпных месторождений и месторождений в корях выветривания: учеб. пособие. М.: РУДН, 2014. 198 с.

ANALYTICAL METHODS FOR DIAGNOSTIC OF MINERAL COMPOSITION IN BENTONITE CLAY

P.E. Belousov, Yu.I. Bocharnikova, N.M. Boeva

Institute of deposits, petrography, mineralogy and geochemistry
Staromonetny per., 35, Moscow, Russia, 119017

Clay minerals identification is one of the most difficult tasks in mineralogy due to high dispersion of clay particles. This article is devoted to the basic analytical methods for clay minerals diagnostic in

the context of bentonite clay. The possible ways of interpretation of the quantitative chemical, X-ray and thermal analyzes are described.

Key words: clay, bentonite, montmorillonite, quantitative chemical analysis, X-ray analysis, thermal analysis

REFERENCES

- [1] State Commission for Reserves. Guidelines on the application of the classification of reserves and forecast resources of solid minerals deposits. M.: Clay rocks, 2007. [GKZ. Metodicheskie rekomendacii po primeneniju Klassifikacii zapasov mestorozhdenij i prognoznyh resursov tverdyh poleznyh iskopaemyh. M.: Glinistye porody, 2007.]
- [2] Nasedkin V.V., Kvasha F.S., Stahanov V.V. Bentonite in Russian Industry. M.: GEOS, 2001. P. 135. [Nasedkin V.V., Kvasha F.S., Stahanov V.V. Bentonit v promyshlennosti Rossii. M.: GEOS, 2001. S. 135.]
- [3] Nasedkin V.V., Demidenok K.V., Boeva N.M., Belousov P.E., Vasil'ev A.L. Organoclay. The production and basic directions of using. Contemporary innovative research: Science and Practice. № 3. 2012. [Nasedkin V.V., Demidenok K.V., Boeva N.M., Belousov P.E., Vasil'ev A.L. Organogliny. Proizvodstvo i osnovnye napravlenija ispol'zovanija. Aktual'nye innovacionnye issledovanija: nauka i praktika. № 3. 2012.]
- [4] Ovcharenko F.D., Nichiporenko S.P., Kruglickij N.N., Tretinnik V.F. Research in the field of physical-chemical mechanics of clay minerals dispersion. Kiev: Ukrainian Academy of Sciences Publishing House, 1965. [Ovcharenko F.D., Nichiporenko S.P., Kruglickij N.N., Tretinnik V.F. Issledovanie v oblasti fiziko-himicheskoj mehaniki dispersij glinistyh mineralov. Kiev: izdatel'stvo AN USSR, 1965.]
- [5] Osipov V.I., Sokolov V.N. Clays and their properties. M.: GEOS, 2013. [Osipov V.I., Sokolov V.N. Gliny i ih svojstva. M.: GEOS, 2013.]
- [6] GOST 28177—89. Foundry bentonite clays. M., 1991. [GOST 28177—89. Gliny formovochnye bentonitovye. M., 1991.]
- [7] Wilson M.J. (ed.) A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy, Blackie, Glasgo. 1987.
- [8] Boeva N.M., Nasedkin V.V. Comparative characteristics of two genetic types of bentonite clay deposits. M.: Universities news. Geology and Exploration. 2009. № 6. P. 27—31. [Boeva N.M., Nasedkin V.V. Sravnitel'naja harakteristika dvuh geneticheskikh tipov mestorozhdenij bentonitovogo syr'ja. M.: Izv. vuzov. Geologija i razvedka. 2009. № 6. S. 27—31.]
- [9] Abramov V.Yu. Geophysical methods for research and prospecting of placer deposits and deposits in weathering crusts: training manual. M.: PFUR, 2014. 198 p. [Abramov V.Yu. Geofizicheskie metody dlja poiskov i razvedki rossypnykh mestorogdenij i mestorogdenij v korah vyvetrivanija: uteb. posobie. M.: RUDN, 2014. 198 s.]