МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГЛИН МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ПОЛЯНА» КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ СОРБЦИОННО АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Везенцев А.И., доктор технических наук, профессор,
Воловичева Н.А., кандидат технических наук,
Дудина С.Н., кандидат технических наук,
Белгородский государственный национальный исследовательский университет

***Аннотация**: в настоящей работе приведены результаты исследования фазового (минералогического) состава глины месторождения Поляна Шебекинского района Белгородской области. Для изучения морфологических и структурных особенностей минеральных компонентов, составляющих указанную глину, применен комплекс методов растровой и просвечивающей электронной микроскопии, который включал метод получения изображения на просвет, микродифракцию электронов и энергодисперсионный анализ. Электронномикроскопическое исследование Полянской глины, показало, что она сложена из таких минералов, как: кальциевый и магний-железистый монтмориллонит, мусковит, низкотемпературный тригональный кварц, иллит и рутил. Чаще других, в препаратах наблюдаются частицы, идентифицируемые как монтмориллонит, отличающиеся структурой без оформленных краев и имеющие слоистую структуру (толщина слоя порядка 1 нм). Частицы данного минерала проявляют высокую склонность к агрегации, но при этом достаточно легко расщепляются по плоскости спайности при диспергировании, в связи с чем имеют развитую удельную поверхность, что обуславливает хорошие сорбционные характеристики.*

***Ключевые слова**: глинистые минералы, слоистые гидроалюмосиликаты, монтмориллонит, электронная микроскопия, энергосперсионный спектр, минералогический состав, неорганические сорбенты*

MINERALOGICAL COMPOSITION OF CLAYS OF THE «POLYANA» FIELD AS POTENTIAL SORPTION-ACTIVE MATERIALS OF INORGANIC ORIGIN

Vezentsev A.I., Doctor of Engineering Sciences (Advanced Doctor), Professor,
Volovicheva N.A., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.),
Dudina S.N., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.),
Belgorod State National Research Universty

***Abstract:** this work presents the results of a study of the phase (mineralogical) composition of clay from the Polyana field, Shebekinsky district, Belgorod region. To study the morphological and structural features of the mineral components that make up the specified clay, a set of methods of scanning and transmission microscopy, electron microdiffraction and energy dispersive analysis were used. Electron microscopic examination of Polyan-*

skaya clay showed that it is composed of such minerals as: calcium and magnesium-iron form of montmorillonite, muscovite, low-temperature trigonal quartz, illite and ruthyl. More often than others, the preparations contain particles identified as montmorillonite, differing in structure without shaped edges and having a layered structure (layer thickness of about 1 nm). Particles of this mineral show a high tendency to aggregation, but at the same time they are quite easily split along the cleavage plane during dispersion, and therefore have a developed specific surface area, which determines good sorption characteristics.

Keywords: *clay minerals, layered hydroaluminosilicates, montmorillonite, electron microscopy, energy-dispersive spectrum, mineralogical composition, inorganic sorbents*

Введение

Природные ресурсы минерального сырья, разведанные на территории Белгородской области, характеризуются достаточным разнообразием и пригодны к использованию в различных отраслях хозяйственной деятельности [1]. В том числе на территории Белгородчины выявлены и в различной степени разработаны месторождения огнеупорных (месторождение Красная Яруга), тугоплавких (месторождение Сергиевка), черепичных и кирпичных (Алексеевский, Белгородский, Вейделевский, Валуйский, Шебекинский районы и др.), гончарных (Борисовское месторождение) глин [2].

Традиционно белгородские глины используется в качестве сырьевой базы для производства строительных материалов [1, 3]. Однако научный и практический интерес вызывают и другие возможные аспекты применения данного нативного материала, например, в качестве потенциального сорбента для обеззараживания объектов биосферы, пострадавших от воздействия техногенных факторов.

Хорошо известно [4, 5], что из глинистых минералов, обладающих наиболее высокой поглотительной способностью, выделяются минералы, относящиеся к группе монтмориллонита. Кристаллическая решетка монтмориллонита отличается электрической неуравновешенностью, создаваемой избытком отрицательных зарядов (рис. 1).

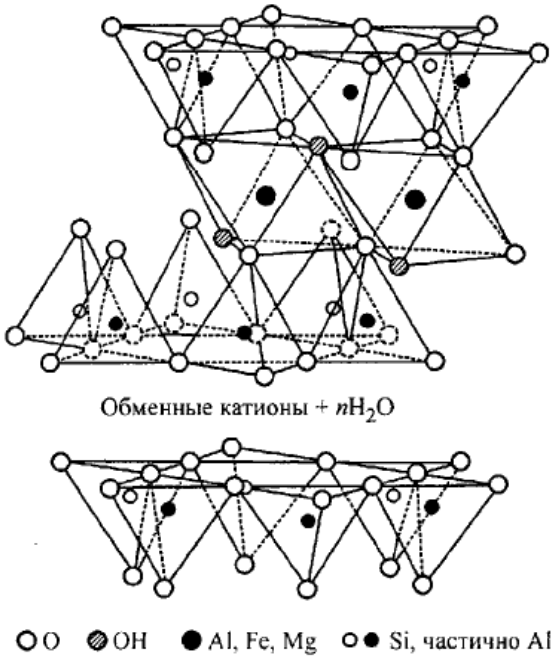


Рис. 1. Структура элементарного пакета монтмориллонита [6]

К одной из причин нестабильности кристаллической решетки можно отнести изоморфные замещения, вследствие которых и возникает избыток нескомпенсированных отрицательных зарядов. Так, например, в тетраэдрическом слое характерны незначительные изоморфные замещения ионов Si^{4+} на Al^{3+} [4, 7]. Также в тетраэдрическом слое возможна замена кремния на фосфор, а в октаэдрическом – алюминий способен замещается на магний, железо, цинк, никель, литий и т. д. Суммарный отрицательный заряд компенсируется сорбирующимися обменными катионами между структурными слоями и вокруг их краев.

Ранее проведенными исследованиями показано, что на территории Белгородской области зафиксированы ряд месторождений и место проявлений полиминеральных бентонитоподобных глин, относящихся к киевской свите палеогена [8, 9]. Содержание монтмориллонита в них варьирует в пределах от 40,0 до 65,0 масс. %. Указанные глины обладают повышенной сорбционной активностью по отношению к ионам тяжелых металлов, таких как железо, медь, свинец, хром, а также к патогенным микроорганизмам [10-13]. При этом актуальным остается вопрос о детализации минералогического состава и выяснение особенностей морфологии и структуры породообразующих минералов, слагающих изученные глинистые материалы. Данные знания позволят впоследствии оценить влияние акцессорных фаз на поглотительную активность сырья и предоставить возможность регулирования процессов сорбционной селективности.

Целью настоящего экспериментального исследования являлось выявление особенностей микроструктуры полиминеральной монтмориллонит содержащей глины месторождения «Поляна» Шебекинского района Белгородской области. Выбор материала обусловлен тем, что образцы данной породы успешно прошли тестовые лабораторные испытания и неоднократно показывали повышен-

ную сорбционную способность по отношению к патогенным веществам различного генеза [14, 15].

Экспериментальная часть

Согласно данным [8, 9] в формирование геологического строения глины месторождения «Поляна» внесли вклад отложения меловой, неогеновой, палеогеновой и четвертичной систем. Функциональную толщу образуют четвертичные и неогеновые суглинки и палеогеновые глины, относящиеся к киевской свите. Практический интерес представляет глинистая порода, которая распределена сплошным пластом под неоген-четвертичными суглинками. Следует отметить, что в южной, центральной и юго-восточной частях Белгородчины глинистые пласты обнаруживаются непосредственно под почвенно-растительным слоем.

В процессе отбора проб в карьере зафиксированы следующие слои:

– почвенно-растительный плодородный слой, толщиной 0,25 – 0,35 м;

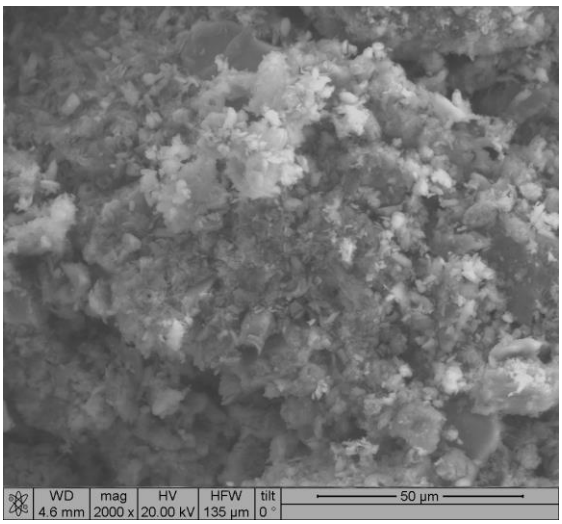
– плотный суглинок коричневого оттенка, ожелезненный, местами с присутствием тонких включений карбонатов и органики – толщина до 0,70 м;

– глинистая порода светло-зеленая, с сероватым оттенком, плотная, ожелезненная, с тонкими карбонатными прожилками. Также имеются участки с достаточным большим количеством карбонатных включений размером до 3,0 – 5,0 мм;

– глина серо-зеленая, плотная, с раковинистым изломом, незначительно ожелезненная – толщина слоя до 3,5 м.

Средняя лабораторная проба массой 50 кг отобрана нами из третьего и четвертого слоев. Перед проведением исследований пробу глинистого материала измельчали и высушивали до постоянной массы при температуре 105 ± 5°С.

С целью детального изучения структурных особенностей породообразующих фаз исследуемой глинистой породы на первом этапе экспериментальной работы был применен комплексный электронно-микроскопический анализ, включавший в себя растровую электронную микроскопию (микроскоп Quanta 200-3D с функцией проведения исследования в режиме естественной среды при статочном давлении 0,1 атм.) в сочетании с энергодисперсионным определением элементного состава (анализатор EDAX). Результаты исследований представлены на рис. 2.

а) 

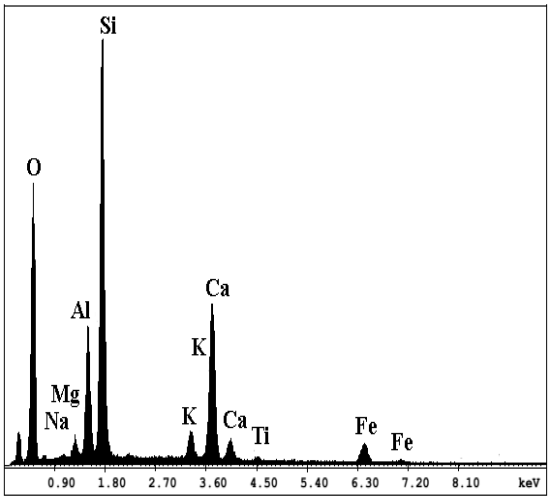
б) 

Рис. 2. Электронная микрофотография (а) и типичный энергодисперсионный спектр (б) глины месторождения Поляна

На РЭМ-микрофотографии изученного образца зафиксированы агрегаты глинистых частиц размером от долей до 10-15 мкм. Пластинчатые частицы, слагающие агрегаты, характеризуются отсутствием правильной формы и имеют неоднородную поверхность.

При анализе электронной микрофотографии обращает на себя внимание тот факт, что для исследованной глины характерно высокое содержание тонкодисперсных фракций частиц, что может свидетельствовать о достаточно развитой удельной поверхности материала. Однако высокая склонность к агрегации затрудняет фазовую идентификацию отдельных глинистых частиц.

На энергодисперсионном спектре образца зафиксированы следующие элементы (в порядке убывания): Si; O; Al; Fe; K; Mg; Ca; Na, Ti. Данный элементный состав является типичным для гидроалюмосиликатных пород. Достаточно высокое содержание железа в материале может быть объяснено тем, что указанный элемент может довольно часто присутствовать как в виде катионов, входящих в структуру гидроалюмосиликатов (как правило, в октаэдрических позициях), слагающих породу, так и в виде примесных включений железосодержащих фаз, например, оксидов [16, 17].

Калий и магний могут свидетельствовать о наличии в фазовом составе нативной глины минералов группы гидрослюд. А присутствие кальция может быть объяснено содержанием кальцита в нативной минералогической композиции.

На втором этапе экспериментальной работы проведено изучение водных глинистых суспензий методом светлопольной электронной микроскопии, в сочетании с микродифракцией электронов и энергодисперсионным определением химического состава. Исследования осуществляли с помощью трансмиссионного электронного микроскопа JEM – 2100, который оснащен электронной пушкой, работающей при ускоряющем напряжении 200 kV и энергетическим фильтром. Указанный прибор позволяет производить локальное определение химического состава исследуемого объекта, включая распределение элементов вдоль заданного отрезка и распределение элементов внутри выбранной области.

В данном исследовании выявлено, что основным породообразующим минеральным компонентом нативной глины месторождения «Поляна», является монтмориллонит (рис. 3).

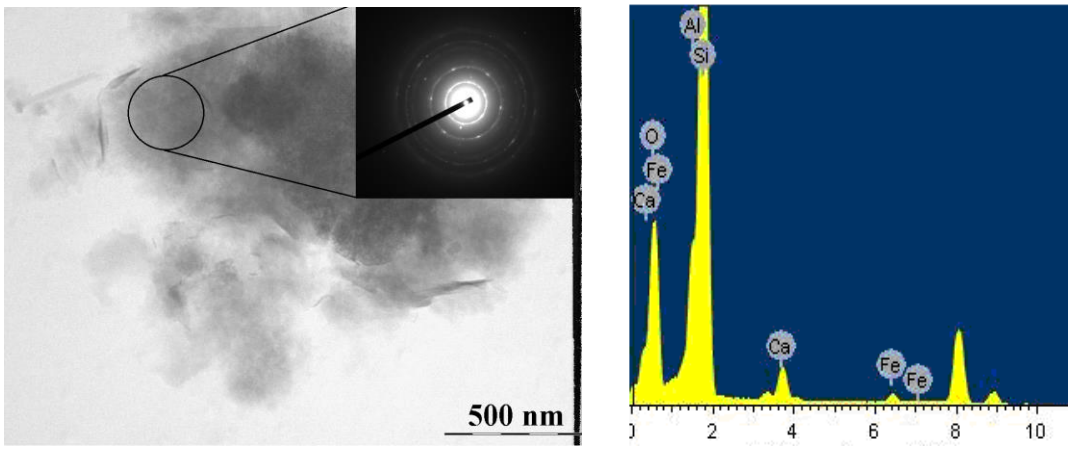


Рис. 3. Частица монтмориллонита из нативной глины месторождения «Поляна»

Частицы данного минерала в суспензированных препаратах можно идентифицировать по характерной расплывчатой облакоподобной форме. Их размер варьируется от долей до 5-10 мкм.

Особенностью зафиксированных частиц монтмориллонита является поликристаллическое строением, что сказывается как на их морфологических особенностях, так и на формируемых ими микродифракционных картинах, которые, как правило, имеют кольцевой характер распределения рефлексов hK0 (рис. 3). Многие частицы имеют свойственные для этого минерала загибы и складки, образующиеся на краях, что благоприятствует получению картин микродифракции с рефлексами 00*l* [18-20]. Относительно высокое содержание кальция в элементном составе (4,3 масс. %), которое установлено с помощью энергодисперсионного анализа, может указывать на кальциевую разновидность монтмориллонита.

В образцах изученной глины наряду с монтмориллонитом идентифицируется достаточное количество частиц, соответствующих низкотемпературному тригональному кварцу (рис. 4).

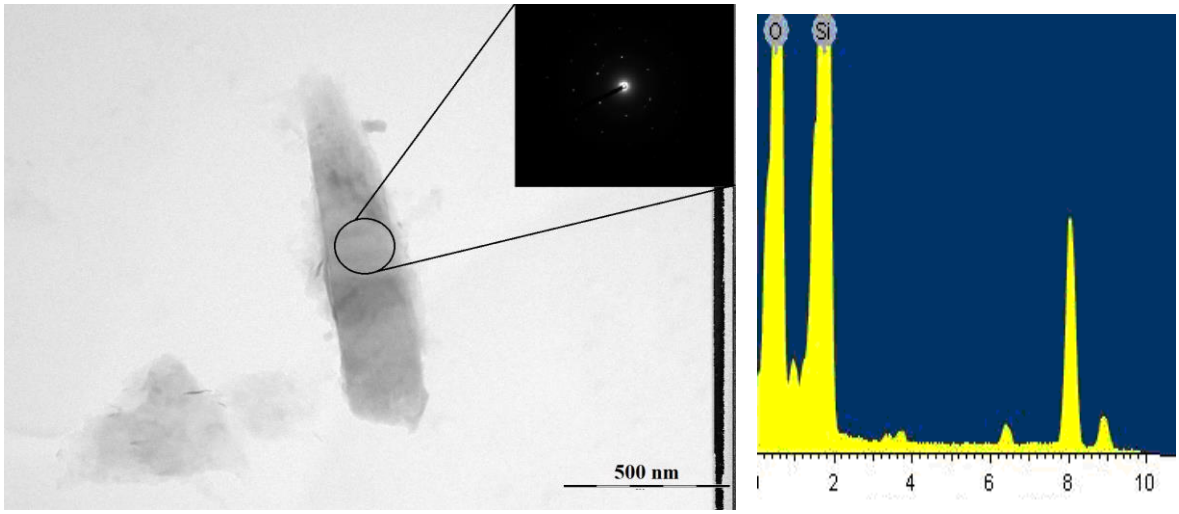


Рис. 4. Частица низкотемпературного тригонального кварца из глины месторождения «Поляна»

Указанный минерал представлен в исследованной породе частицами удлиненной формы с четко оформленными границами и размером от 1 до 7 мкм, которые дают дифракционные картины, типичные для кварца.

Кроме монтмориллонита и кварца в Полянской глине хорошо просматриваются частицы, принадлежащие мусковиту, которые встречаются в материале как в обособленном виде, так и в эпитаксических срастаниях с монтмориллонитом, что прослеживается на их изображениях, а также на формируемых микродифракционных картинах и на энергодисперсионных спектрах.

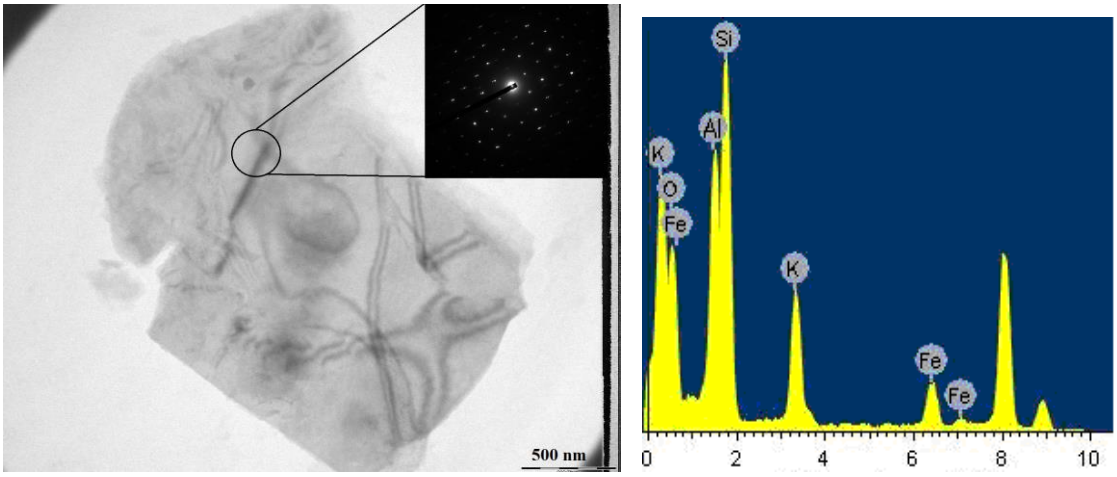


Рис. 5. Мусковит из глины месторождения «Поляна»

Кроме указанных минералов, в глине присутствует иллит, т.е. минерал из группы гидрослюд (рис. 6).

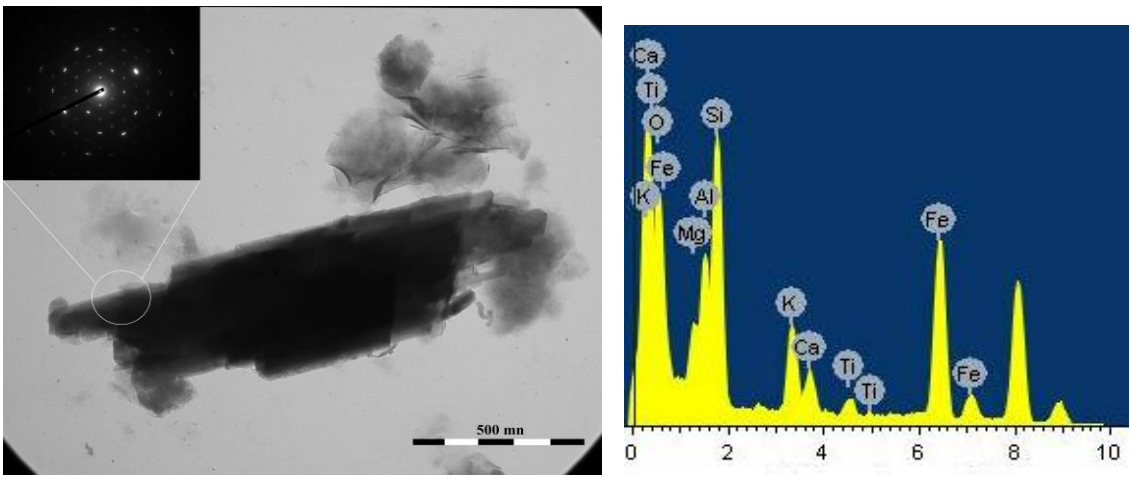


Рис. 6. Иллит из глины месторождения «Поляна»

Частицы иллита в исследованном образце бентонитоподобной глины представлены пластинками без хорошо выраженных форм размером от 3 до 10 мкм. Для указанных частиц характерно наличие дефектов структуры, что отражается на формируемых микродифракционных картинах весьма сложным образом в виде диффузного рассеяния или селективного размытия дифракционных отражений и рефлексов.

Заключение

Проведенное исследование глинистой породы месторождения «Поляна» Белгородской области

позволило установить, что в ее составе можно выделить следующие основные фазы: монтмориллонит, низкотемпературный тригональный кварц, также представлены гидрослюдистые минералы – мусковит и иллит.

Слоистый гидроалюмосиликат монтмориллонит можно отнести к базовым породообразующим минералам, слагающим исследованное нативное глинистое сырье.

Анализ данных электронно-микроскопического изучения глины показал, что монтмориллонит Полянской глины, принадлежащей киевской свите, является преимущественно кальциевым, либо магний-железистым. Кальций, магний и железо располагаются в межслоевом пространстве монтмориллонита. Частицы монтмориллонита изученной глины состоят из слоев толщиной порядка 1 нм. Они легче расщепляются при диспергировании в воде и склонны к образованию упорядоченных структур. Поэтому из-за сравнительно высокой дисперсности и, как следствие, развитой удельной поверхностью указанный минерал обладает хорошей способностью к различным процессам ионно-сорбционного характера.

Литература

1. Погорельцев И.А., Петина В.И., Белоусова Л.И., Гайворонская Н.И., Бугаева Е.А. Минерально-сырьевая база Белгородской области как основа развития в XXI веке // Научные ведомости БелГУ. Серия: Естественные науки. 2016. № 11 (232). Вып. 35. С. 172 – 182.

2. Глазунов Е.Г. Состояние окружающей среды и использования природных ресурсов Белгородской области в 1999 г. Белгород, 2000. 132 с.

3. Дунай Е.И., Белых В.И., Погорельцев И.А. Промышленный потенциал минерально-сырьевых ресурсов Белгородской области // Горный журнал. 2014. №8. С. 37 – 40.

4. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975, 351 с.

5. Orolínová Z., Škvarla J. Mockovčiakova A. Enhancement of the bentonite sorption properties // Journal of Hazardous Material. 2010. V. 180. P. 274 – 281.

6. Грим Р.Э. Минералогия и практическое использование глин. Москва: Мир, 1967. 511 с.

7. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наукова думка, 1988. 248 с.

8. Везенцев А.И., Трубицын М.А., Романщак А.А. Сорбционно-активные породы Белгородской области // Горный журнал. 2004. № 1. С. 51 – 52.

9. Хресанов В.А., Петин А.Н., Яковчук М.М. Геологическое строение и полезные ископаемые Белгородской области. Белгород: Изд-во БелГУ, 2000. 245 с.

10. Воловичева Н.А., Королькова С.В., Везенцев А.И., Пономарева Н.Ф. Оценка перспективности применения природных монтмориллонит содержащих глин Белгородской области в сорбционной очистке водных сред от ионов тяжелых металлов // Вода: химия и экология. 2011. № 9. С. 60 – 66.

11. Везенцев А.И., Королькова С.В., Буханов В.Д. Текстурные характеристики и сорбционные свойства природной и магний-замещенной монтмориллонит содержащей глины // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. 2010. №9 (80). Вып. 11. С. 119.

12. Везенцев А.И., Воловичева Н.А., Голдовская, Л.Ф. Королькова С.В. Исследование эффективности сорбции ионов Cu(II) и Pb(II) нативными формами монтмориллонитовых глин Белгородской области // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 5. С. 807 – 811.

13. Буханов В.Д., Везенцев А.И., Карайченцев В.Н., Труфанов Д.А., Оспищев В.П., Ходеев Д.А. Особенности определения чувствительности микроорганизмов к сорбционным препаратам на основе силикатов естественного происхождения // Актуальные вопросы сельскохозяйственной биологии. 2021. № 1 (19). С. 38 – 49.

14. Везенцев А.И., Воловичева Н.А., Королькова С.В., Худякова С.В. Сорбционные свойства нативной, обогащенной и активированной глины месторождения Маслова Пристань Белгородской области по отношению к ионам хрома (III) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 6. С. 830 – 834.

15. Везенцев А.И., Королькова С.В., Воловичева Н.А. Сорбция ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} монтмориллонит содержащей глиной Масловопристаньского месторождения при индивидуальном и совместном присутствии в водных растворах // Научные ведомости. Серия: Естественные науки. 2016. № 25 (246). Вып. 37. С. 63 – 69.

16. Архипов Р.В., Гизатуллин Б.И., Дулов Е.Н., Ивойлов Н.Г. Мессбрауновская спектроскопия природных бентонитов различных месторождений // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 10. С. 79 – 85.

17. Borgnino L., Avena M.J., De Pauli C.P. Synthesis and characterization of Fe(III) montmorillonites for phosphate absorption // Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects. 2009. V. 341. P. 46 – 52.

18. Грицаенко Г.С., Звягин Б.Б., Боярская Р.В., Горшков А.И., Самотоин Н.Д., Фролова К.Е. Методы электронной микроскопии минералов. Москва: Наука, 1969, 311 с.

19. Грабовска-Олыпевска Б., Осипов, В.И. Соколов В.Н. Атлас микроструктур глинистых пород. Варшава, 1984. 411 с.

20. Рекшинская Л.Г. Атлас электронных микрофотографий глинистых минералов и их природных ассоциаций в осадочных породах. М.: Недра, 1966. 230 с.

References

1. Pogorel'cev I.A., Petina V.I., Belousova L.I., Gajvoronskaya N.I., Bugaeva E.A. Mineral'no-syr'evaya baza Belgorodskoj oblasti kak osnova razvitiya v XXI veke. Nauchnye vedomosti BelGU. Seriya: Estestvennye nauki. 2016. № 11 (232). Vyp. 35. S. 172 – 182.

2. Glazunov E.G. Sostoyanie okruzhayushchej sredy i ispol'zovaniya prirodnyh resursov Belgorodskoj oblasti v 1999 g. Belgorod, 2000. 132 s.

3. Dunaj E.I., Belyh V.I., Pogorel'cev I.A. Promyshlennyj potencial mineral'no-syr'evyh resursov Belgorodskoj oblasti. Gornyj zhurnal. 2014. №8. S. 37 – 40.

4. Tarasevich YU.I., Ovcharenko F.D. Adsorbciya na glinistyh mineralah. Kiev: Naukova dumka, 1975, 351 s.

5. Orolínová Z., Škvarla J. Mockovčiakova A. Enhancement of the bentonite sorption properties. Journal of Hazardous Material. 2010. V. 180. P. 274 – 281.

6. Grim R.E. Mineralogiya i prakticheskoe ispol'zovanie glin. Moskva: Mir, 1967. 511 s.

7. Tarasevich Yu.I. Stroenie i himiya poverhnosti sloistyh silikatov. Kiev: Naukova dumka, 1988. 248 s.

8. Vezencev A.I., Trubicyn M.A., Romanshchak A.A. Sorbcionno-aktivnye porody Belgorodskoj oblasti. Gornyj zhurnal. 2004. № 1. S. 51 – 52.

9. Hresanov V.A., Petin A.N., Yakovchuk M.M. Geologicheskoe stroenie i poleznye iskopaemye Belgorodskoj oblasti. Belgorod: Izd-vo BelGU, 2000. 245 s.

10. Volovicheva N.A., Korol'kova S.V., Vezencev A.I., Ponomareva N.F. Ocenka perspektivnosti primeneniya prirodnyh montmorillonit soderzhashchih glin Belgorodskoj oblasti v sorbcionnoj ochistke vodnyh sred ot ionov tyazhelyh metallov. Voda: himiya i ekologiya. 2011. № 9. S. 60 – 66.

11. Vezencev A.I., Korol'kova S.V., Buhanov V.D. Teksturnye harakteristiki i sorbcionnye svojstva prirodnoj i magnij-zameshchennoj montmorillonit soderzhashchej gliny. Nauchnye vedomosti Belgorodskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Estestvennye nauki. 2010. №9 (80). Vyp. 11. S. 119.

12. Vezencev A.I., Volovicheva N.A., Goldovskaya, L.F. Korol'kova S.V. Issledovanie effektivnosti sorbcii ionov Cu(II) i Pb(II) nativnymi formami montmorillonitovyh glin Belgorodskoj oblasti. Sorbcionnye i hromatograficheskie processy. 2008. T. 8. Vyp. 5. S. 807 – 811.

13. Buhanov V.D., Vezencev A.I., Karajchencev V.N., Trufanov D.A., Ospishchev V.P., Hodeev D.A. Osobennosti opredeleniya chuvstvitel'nosti mikroorganizmov k sorbcionnym preparatam na osnove silikatov estesstvennogo proiskhozhdeniya. Aktual'nye voprosy sel'skohozyajstvennoj biologii. 2021. № 1 (19). S. 38 – 49.

14. Vezencev A.I., Volovicheva N.A., Korol'kova S.V., Hudyakova S.V. Sorbcionnye svojstva nativnoj, obogashchennoj i aktivirovannoj gliny mestorozhdeniya Maslova Pristan' Belgorodskoj oblasti po otnosheniyu k ionam hroma (III). Sorbcionnye i hromatograficheskie processy. 2009. T. 9. Vyp. 6. S. 830 – 834.

15. Vezencev A.I., Korol'kova S.V., Volovicheva N.A. Sorbciya ionov Cu2+ i Fe3+ montmorillonit soderzhashchej glinoj Maslovopristan'skogo mestorozhdeniya pri individual'nom i sovmestnom prisutstvii v vodnyh rastvorah. Nauchnye vedomosti. Seriya: Estestvennye nauki. 2016. № 25 (246). Vyp. 37. S. 63 – 69.

16. Arhipov R.V., Gizatullin B.I., Dulov E.N., Ivojlov N.G. Messbraunovskaya spektroskopiya prirodnyh bentonitov razlichnyh mestorozhdenij. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universi-teta. 2011. № 10. S. 79 – 85.

17. Borgnino L., Avena M.J., De Pauli C.P. Synthesis and characterization of Fe(III) montmorillonites for phosphate absorption. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects. 2009. V. 341. P. 46 – 52.

18. Gricaenko G.S., Zvyagin B.B., Boyarskaya R.V., Gorshkov A.I., Samotoin N.D., Frolova K.E. Meto-dy elektronnoj mikroskopii mineralov. Moskva: Nauka, 1969, 311 s.

19. Grabovska-Olypevska B., Osipov, V.I. Sokolov V.N. Atlas mikrostruktur glinistyh porod. Varshava, 1984. 411 s.

20. Rekshinskaya L.G. Atlas elektronnyh mikrofotografij glinistyh mineralov i ih prirodnyh associacij v osadochnyh porodah. M.: Nedra, 1966. 230 s.