УДК 544.72 (571.54)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ГЛИН МЕСТОРОЖДЕНИЙ БУРЯТИИ

Дашинамжилова Э.Ц., Ханхасаева С.Ц., Брызгалова Л.В., Савина А.А.

Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, e-mail: edash@binm.bscnet.ru

В результате проведенного исследования были определены гранулометрический, химический и минералогический составы глинистых пород двух месторождений Бурятии. Установлено, что глинистые породы изученных месторождений являются представителями монтмориллонит-каолинит-гидрослюдистых глин. Согласно результатам рентгенофазового анализа порошков глин наибольшим содержанием монтмориллонита отличалась обогащенная проба месторождения Мухортала. На термограмме глины данного месторождения наблюдались термоэффекты, характерные для монтмориллонита. Величина удельной поверхности обогащенных проб природных глин, определенная методом низкотемпературной адсорбции азота, изменялась в ряду: мухорталинская (100 м^2/г) > тарятская (65 м^2/г), что соответствовало уменьшению в них доли монтмориллонита. Результаты тестирования адсорбционных свойств показали, что глина месторождения Мухортала характеризуется высокой способностью к адсорбции катионного красителя «метиленовый голубой».

Ключевые слова: природная глина, монтмориллонит, химический и минералогический состав, удельная поверхность, катионообменная емкость

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF NATURAL CLAYS OF DEPOSITS OF BURYATIA

Dashinamzhilova E.Ts., Khankhasaeva S.Ts., Bryzgalova L.V., Savina A.A.

Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude, e-mail: edash@binm.bscnet.ru

As a result of the study, granulometric, chemical and mineralogical compositions of clay rocks of two deposits of Buryatia were determined. It has been established that clay rocks of studied deposits are representatives of montmorillonite-kaolinite-hydromica clays. According to the results of the x-ray diffraction analysis of clay powders, the enriched sample of the Mukhortala deposit was distinguished by the greatest content of montmorillonite. Thermal effects of the clay of this deposit were observed to be characteristic for montmorillonite. The specific surface area of the enriched samples of natural clays, determined by the method of low-temperature adsorption of nitrogen, varied in the series: Mukhortala clay (100 m^2 / g) > Tarjat clay (65 m^2 / g), which corresponded to a decrease of the montmorillonite proportion in those. The results of the adsorption properties testing had shown that the clay of the Mukhortala's deposit was characterized by a high ability to adsorb cationic dye «methylene blue».

Keywords: natural clay, montmorillonite, chemical and mineralogical composition, specific surface, cation-exchange capacity

Глинистые минералы составляют до 75 % осадочных пород земной коры. Их месторождения создаются в результате выветривания базальтовых, гранитовых пород, вулканических пеплов, туфов и пемз. Химический состав глинистых минералов в основном представлен оксидами следующих элементов: SiO_2 (30–70 %), Al_2O_3 (10–40 %) и H_2O (5–10 %). В соответствии с рекомендациями Международной комиссии по глинам [1] «кристаллическими глинистыми минералами являются филлосиликаты, для которых характерны псевдогексагонально расположенные кремнекислородные тетраэдры, соединенные с октаэдрическими слоями; они обычно представлены частицами малой величины и обладают способностью давать с водой более или менее пластичные агрегаты». Кристаллохимическая классификация глинистых минералов Франк-Каменецкого [2] подразделяет минералы этого класса на слоистые и слоисто-ленточные силикаты. В основе структур слоистых силикатов лежат тетраэдрическая кремнекислородная SiO_4 (Т-сетка) и октаэдрическая Al или Mg кислородно-гидроксильная сетка $Al(O,OH)_6$ или $Mg(O,OH)_4$ (О-сетка). Каждый слоистый минерал представляют собой определенную комбинацию слоев, состоящих из этих сеток [2]. Физико-химические свойства глинистых минералов во многом определяются их кристаллохимическими особенностями и высокой дисперсностью. Наибольшее применение в различных отраслях промышленности и водоочистки находят бентонитовые глины, основным породообразующим минералом которых является монтмориллонит, диоктаэдрический слоистый алюмосиликат типа 2:1. Высокая эффективность применения бентонитовых глин в процессах водоочистки от катионов металлов и катионных органических красителей обусловлена высокой обменной емкостью монтмориллонита и способностью его кристаллической структуры к расширению [3, 4]. Бентониты обладают хорошей

сорбционной способностью по отношению к основным красителям и могут быть использованы в процессе очистки сточных вод [5, 6]. Природные и модифицированные глины также могут использоваться для очистки воды от дисперсных примесей, неионогенных поверхностно-активных веществ и фенолов [7–9]. Адсорбционные свойства глинистых минералов различных месторождений и возможность использования их для очистки сточных вод определяются их химическим и минералогическим составом, а также их физико-химическими свойствами, такими как дисперсность, пористость, сорбционная емкость.

Целью настоящего исследования является изучение физико-химических свойств природных глин месторождений Мухортала и Таряты Республики Бурятия.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования являлись пробы глинистых пород месторождений Бурятии. Исходная глина месторождения Мухортала по внешнему виду была белой рыхлой, слабо уплотненной; глина месторождения Таряты – сухарной, ярко-бурого цвета, с примесями щебня (38,6%) и небольшим содержанием органических остатков. Для удаления пустой породы и увеличения содержания глинистых минералов были получены обогащенные пробы глин методом гравитации с выстаиванием водных суспензий глин в течение 24 ч и последующим выделением верхней фракции путем декантации. При воздействии на частицы исходных глин с размером 1 мм раствором 10%-ной HCl наблюдалось слабое вскипание проб, что свидетельствовало о присутствии в них незначительной примеси карбонатных включений. Гранулометрический состав определялся седиментационным методом по ГОСТ 21216.2-93 [10]. В качестве диспергатора использовался водный раствор пирофосфорнокислого натрия с концентрацией 40 г/л. Химический анализ исследуемых глин проводился согласно ГОСТ 2642-86 [11]. Рентгенофазовый анализ порошков глин проводили на автоматическом дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (λCuK_α, максимальный угол $2\theta = 100°$, шаг сканирования 0,02076). Для термического анализа глины была использована термоаналитическая система для проведения синхронных ДСК/ДТА/ТГ анализов STA 449F3 Jupiter. Удельную поверхность глины определяли по методу БЭТ [12] по изотерме низкотемпературной адсорбции азота при 77 К, которая была снята на установке ТермоСорб LP. Изучение адсорбции проводили по методу ограниченного объема: навеску глины с рассчитанной массой (1,0 г/л) помещали в колбу, заливали водным раствором красителя «метиленовый голубой» (МГ) с заданной начальной концентрацией (0,31–10,9 ммоль/л), перемешивали со скоростью 180 об/мин в течение 5 ч (время установления равновесия) на устройстве ЛАБ-ПУ-01, затем отделяли сорбент от жидкости путем центрифугирования. Концентрацию МГ в водном растворе определяли по калибровочному графику зависимости оптической плотности от концентрации красителя. Оптическую плотность раствора измеряли на спектрофотометре UV-Vis Agilent 8453 (Agilent Technologies, США) при 660 нм. Величину адсорбции (a) рассчитывали по формуле

$$a = \frac{C_0 - C_t}{m} V, \qquad (1)$$

где a – количество красителя, адсорбированного на 1 г сорбента в момент времени, соответствующий равновесию (ммоль/ г); C_0 – начальная концентрация раствора красителя, ммоль/л, C_t – концентрация раствора красителя при равновесии, ммоль/л, m – масса сорбента, г, V – объем раствора красителя, л.

Результаты исследования и их обсуждение

В табл. 1 приведены результаты анализа гранулометрического состава глин, которые свидетельствуют о том, что исследуемая проба исходной глины месторождения Таряты (проба 3) по содержанию тонкодисперсной фракции (размером менее 1 мкм) по ГОСТ 9169-75 [13] относится к группе грубодисперсного глинистого сырья, а согласно диаграмме Охотина проба представляет собой пылеватую глину с содержанием глинистых частиц более 30%. Тарятская глина в исходном виде (проба 3) имеет высокое содержание песчаной фракции, что позволяет характеризовать ее как запесоченную глину.

Из анализируемых глин мухорталинская глина (проба 1) относится к группе тонкодисперсного глинистого сырья и представляет собой пластичную глину. Результаты химического анализа исследуемых глин приведены в табл. 2.

Минералогический состав тонкодисперсных фракций глинистых пород устанавливался методом РФА. Согласно результатам РФА все пробы исходных глин являются представителями глинистого

сырья полиминерального состава, так как их глинистая часть состоит из смеси монтмориллонита, гидрослюды в виде иллита и каолинита, и представляют собой монтмориллонит-каолинит-гидрослюдистые глины. Наибольшее количество глинистых минералов имеет мухорталинская глина в обогащенной форме. Данная глина была выбрана для дальнейшего исследования. На дифрактограмме (рис. 1) мелкодисперсной фракции мухорталинской глины (< 0,001 мм) присутствуют рефлексы при 2θ = 6,30°, 19,83°, 35,01°, 54,04° и 62,00° (d = 14,02; 4,47; 2,56; 1,69 и 1,49 Å), которые соответствуют монтмориллониту [10, 11], и рефлексы при 2θ = 21,90°, 28,50°, 31,50° и 36,05° (d = 4,06; 3,14; 2,84; 2,49 Å), соответствующие примеси – кристобалиту [14].

Таблица 1

Гранулометрический состав глинистых пород

Глины	Содержание, %, фракции размером, мм					
	1–0,25	0,25–0,06	0,06–0,08	0,01–0,005	0,005–0,001	< 0,001
мухорталинская глина						
проба 1	0,69	1,53	21,54	1,84	20,40	54,00
проба 2	0,01	0,08	15,27	3,96	18,64	62,04
тарятская глина						
проба 3	32,45	12,01	10,74	9,84	9,84	25,12
проба 4	1,56	9,17	43,39	5,96	5,96	27,92

Примечание. Пробы 1, 3 – исходная глина, пробы 2, 4 – обогащенная глина.

Таблица 2

Химический состав глин

Глины	Содержание оксидов, % мас.								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	MnO	$\Delta m_{прк}$
мухорталинская глина									
проба 1	68,06	11,54	1,56	2,75	1,48	0,14	0,18	следы	14,27
проба 2	67,90	12,51	2,02	2,15	1,53	0,20	0,48	следы	13,20
тарятская глина									
проба 3	65,12	12,49	2,91	2,74	2,45	2,72	3,36	0,10	8,11
проба 4	64,07	13,29	3,18	2,61	3,01	3,08	3,92	0,10	6,74

Примечание. $\Delta m_{прк}$ – потеря массы при прокаливании.

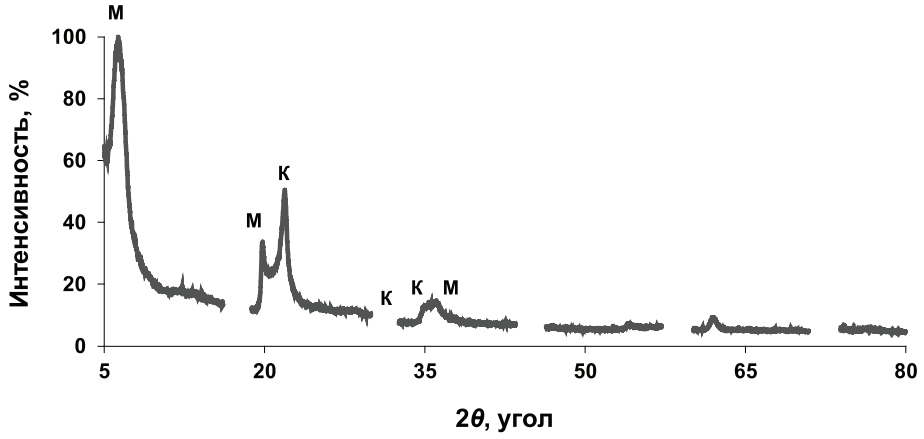

Рис. 1. Дифрактограмма мелкодисперсной фракции (< 0,001 мм) глины месторождения Мухортала (М – монтмориллонит, К – кристобалит)

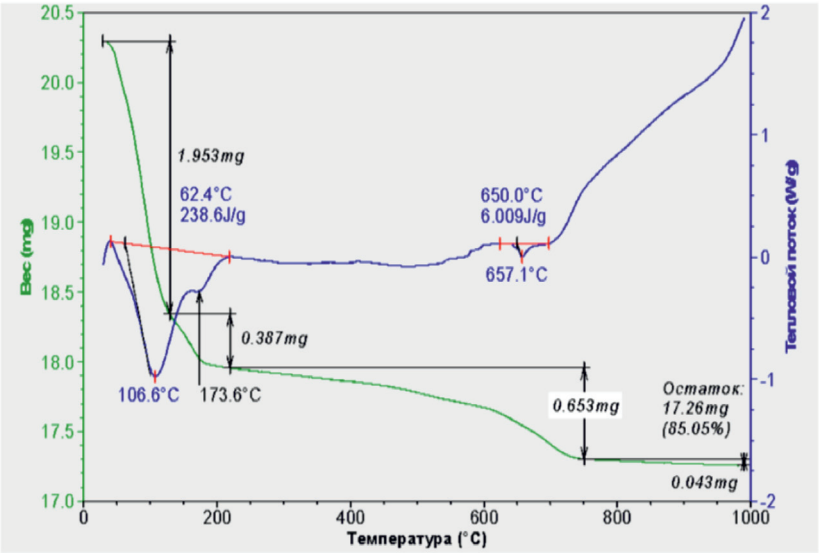

Рис. 2. Кривая ДСК-ТГ природной глины месторождения Мухортала

Таблица 3

Результаты адсорбции красителя МГ на глине месторождения Мухортала

$C_{нач}$, ммоль/л	0,31	0,94	1,87	2,50	3,12	6,25	7,82	9,38	10,90
а, ммоль/ г	0,03	0,09	0,18	0,24	0,31	0,50	0,54	0,55	0,55

На кривой ДСК-ТГ (рис. 2) мухорталинской глины наблюдаются термоэффекты, характерные для монтмориллонита [14]: 106,6, 173,6, 657,1 °С. Эндотермические эффекты (106,6, 173,6 °С) соответствуют выделению из минерала адсорбированной воды, что сопровождается потерей веса 11 %.

Следующий эффект менее интенсивен и обусловлен потерей конституционной воды, представленной гидроксильными группами алюмосиликатных слоев минерала. При 500–700 °С образуется безводная модификация и происходит разрушение слоистой структуры монтмориллонита. При дальнейшем повышении температуры следует экзотермическая реакция, которая сопровождается перекристаллизацией аморфных продуктов разложения монтмориллонита с образованием стекловидных фаз [14].

Благодаря доступности и дешевизне, широкому распространению в природе, а также наличию адсорбционных центров различной природы глинистые минералы находят все большее применение в сорбционных технологиях. Одним из важных факторов, от которых зависит адсорбционная способность сорбентов, является их удельная поверхность. Величина удельной поверхности обогащенных проб природных глин, определенная методом низкотемпературной адсорбции азота, изменялась в следующей последовательности: мухорталинская (100 $м^2$/г) > тарятская (65 $м^2$/г), что соответствовало уменьшению в них доли монтмориллонита. На основании полученных результатов о минералогическом составе и удельной поверхности можно заключить, что глина месторождения Мухортала представляет большой интерес для применения в качестве сорбента для очистки воды от катионов. Фракция данной глины с размером частиц < 0,005 мм была протестирована в адсорбции катионного красителя «метиленовый голубой» (МГ), который часто используется в качестве стандартного органического адсорбата в водных растворах [15]. Величина адсорбции (*а*) красителя на глине составляет 0,55 ммоль/ г (176 мг/г), что свидетельствует о высокой катионообменной емкости данной глины (табл. 3).

Полученные результаты показывают, что глина месторождения Мухортала является эффективным сорбентом для удаления

из воды катионных органических красителей и представляет практический интерес для применения в процессах водоочистки и водоподготовки.

Заключение

В работе определены гранулометрический, химический и минералогический составы глинистых пород месторождений Бурятии. Установлено, что глинистые породы изученных месторождений являются представителями глинистого сырья полиминерального состава и представляют собой монтмориллонит-каолинит-гидрослюдистые глины. Наибольшее количество глинистых минералов имеет мухорталинская глина. Согласно результатам РФА и термического анализа основным минералом в составе данной глины является монтмориллонит. Величина удельной поверхности обогащенных проб природных глин уменьшается соответственно понижению в них доли монтмориллонита. Результаты тестирования адсорбционных свойств мухорталинской глины по отношению к красителю «метиленовый голубой» показали, что данная глина является эффективным сорбентом для удаления из воды катионных органических красителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (р_а №16-43-030852).

Список литературы

1. Материалы к классификации глинистых минералов. Информационный бюллетень комиссии по изучению глин [Текст] // ИГЕМ АН СССР. – М., 1961. – 50 с.

2. Тарасевич Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах. [Текст] / Ю.И. Тарасевич, Ф.Д. Овчаренко. – Киев: Наук. думка, 1975. – 351 с.

3. Bhattacharyya K.G., Gupta S.S. Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe(III), Co(II) and Ni(II) in aqueous medium // Applied Clay Science. – 2008. – Vol. 41, № 1–2. – P. 1–9.

4. Sari A., Tuzen M., Citak D., Soylak M. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay // Journal of Hazardous Materials. – 2007. – Vol. 149, № 2. – P. 283–291.

5. Elaziouti A., Laouedj N. Effects of pH and Temperature on the Adsorption of Cationic Dyes from Aqueous Suspension by Maghnia Montmorillonite // J. Korean Chem. Soc. – 2011. – Vol. 55, № 2. – P. 208–217. https://doi.org/10.5012/jkcs.2011.55.2.208.

6. Bulut E., Özacar M., Şengil İ.A. Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design // Microporous and Mesoporous Materials. – 2008. – Vol. 115, № 3. – P. 234–246.

7. Toor M., Jin B. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye // Chemical Engineering Journal. – 2012. – Vol. 187. – P. 79–88.

8. Структурные особенности сорбентов на основе алюмосиликатов, модифицированных наноуглеродными продуктами термораспада органических прекурсоров [Текст] / Д.П. Шолудько [и др.] // Наноструктурное материаловедение. – 2009. – № 4. – С. 83–92.

9. Бадмаева С.В. Закономерности адсорбции фенола из водных растворов на углеродминеральных материалах, полученных из бентонитовой глины [Текст] / С.В. Бадмаева, С.Ц. Ханхасаева // Коллоидный журнал. – 2015. – Т. 77, № 6. – С. 691–697.

10. ГОСТ 21216.2-93 Сырье глинистое. Метод определения тонкодисперсных фракций [Текст]. – Взамен ГОСТ 21216.2-81; Введ. 1995-01-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1994. – 8 с.

11. ГОСТ 2642–86. Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксидов кальция, магния, железа (III) [Текст]. – Взамен ГОСТ 2642—81; Введ. 1987-07-01. – М.: Издательство стандартов, 1988. – 661 с.

12. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов [Текст]. / А.П. Карнаухов. – Новосибирск: Наука; Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.

13. ГОСТ 9169-75 Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация [Текст]. – Взамен ГОСТ 9169-59; Введ. с 01.07.76. – М.: Изд-во стандартов, 2001. – 7 с.

14. Адсорбционные свойства продуктов обогащения природных монтмориллонитсодержащих глин [Текст]. / А.И. Везенцев [и др.] // Научные ведомости Белгородского государственного университета, серия: естественные науки. – 2011. – Т. 15, № 9. – С. 103–109.

15. Almeida C.A.P., Debacher N.A., Downs A.J., Cottet L., Mello C.A.D. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay // Journal of Colloid and Interface Science. – 2009. – Vol. 332, № 1. – P. 46–53.