

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.91+544.22:666.327(470.56)

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11944>

Синергизм трансформации изоморфных структур филлосиликатов

А. Г. Четверикова¹✉, В. Н. Макаров¹, О. Н. Каныгина¹, М. М. Серегин², А. А. Юдин¹¹ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет»,
пр. Победы, 13, Оренбург 460018, Российская Федерация²ООО «БО-ЭНЕРГО.АСТС»,
пр. Мира, д. 19, стр. 1, Москва 129090, Российская Федерация

Аннотация

Рассмотрен синергизм структурных трансформаций филлосиликатов при высокотемпературных и микроволновых воздействиях с точки зрения разрушения или образования кристаллических структур. Исследование синергизма перестройки кристаллических структур является необходимым аспектом в разработке новых материалов и технологий, поскольку он позволяет создавать материалы с уникальными свойствами, которые невозможно получить при использовании только одного фактора.

Объект исследования представлял собой полиминеральный комплекс, содержащий (в порядке убывания массовой доли): кварц, монтмориллонит, каолинит, хлорит, парагонит и оксиды железа. Использованы методы, позволяющие оценить структурные трансформации. Рассчитаны усреднённые структурные формулы исследуемых филлосиликатов кислородным методом в сочетании с пересчётом по результатам микронзондового анализа. С помощью дифференциального термического анализа установлен синергизм высокотемпературных и микроволновых полей, проявляющийся в снижении температурного градиента в керамической массе и запуске процесса спекания при меньших температурах и с большей интенсивностью. Для всех обработанных проб наблюдалось содержание аморфной фазы в значительных количествах: от 15 до 25 об. %. Половина трёхслойных филлосиликатов (хлорит и монтмориллонит) разрушились в микроволновом поле. Структуры каолинита и парагонита слабо реагировали на внешние воздействия. Синергизм наиболее явно проявился в структурных трансформациях оксидах кремния и железа.

Впервые экспериментально установлен механизм образования кристаллов магнетита и гематита из рентгеноаморфных железосодержащих плёнок, обволакивающих частицы глинистых минералов. Под действием СВЧ-поля в результате дегидратации образовались зародыши кристаллов оксидов железа. Последующие высокотемпературные процессы активировали увеличение агрегативного железа (магнетита и гематита). Рентгеноструктурным анализом установлено наличие синергетических процессов эволюции структур, «невидимых» методами ИК-спектроскопии. Методом ЭПР зарегистрировано исключительное состояние редких нерегулярных ячеек с примесными парамагнитными атомами. Смещения примесных ионов Fe³⁺ из геометрических центров кристаллических октаэдров в положения минимумов потенциальной энергии вследствие действия эффекта Яна-Теллера понизило потенциальную энергию кристаллической решётки. При этом произошло упрочнение одних химических связей, образующих кристаллическую ячейку, и ослабление других.

Ключевые слова: кристаллическая ячейка, трансформация, монтмориллонит, каолинит, хлорит, парагонит, СВЧ-поле, термообработка

Благодарности: авторы выражают благодарность сотруднику лаборатории Национального исследовательского Томского политехнического университета Сыртанову М. С. за оказание методической помощи.

Для цитирования: Четверикова А. Г., Макаров В. Н., Каныгина О. Н., Серегин М. М., Юдин А. А. Синергизм трансформации изоморфных структур филлосиликатов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 327–338. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11944>

✉ Четверикова Анна Геннадьевна, e-mail: kr-727@mail.ru

© Четверикова А. Г., Макаров В. Н., Каныгина О. Н., Серегин М. М., Юдин А. А., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

For citation: Chetverikova A. G., Makarov V. N., Kanygina O. N., Seregin M. M., Yudin A. A. The synergy of transformation of isomorphous phyllosilicate structures. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 327–338. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11944>

1. Введение

Современная трактовка понятия «структура» включает следующие признаки: морфометрические (размер, форма, поверхность структурных элементов и их количественное описание), геометрические (пространственная композиция структурных элементов) и энергетические (тип структурных связей и общая энергия структуры). Однако это определение неполно отражает динамику развития структуры, имеющей пространственно-временной характер [1].

Синергизм трансформации кристаллической структуры – это сочетание процессов, обеспечивающих её эволюцию на разных иерархических уровнях. При этом реализация взаимодействий может проследиваться между различными физическими параметрами, такими как, например, температурное и электромагнитное поля, и между различными химическими факторами, такими как концентрация примесных ионов или фаз и активаторов процесса синтеза [2, 3].

Исследование синергизма перестройки кристаллических структур является необходимым аспектом в разработке новых материалов и технологий, поскольку он позволяет создавать материалы с уникальными свойствами, которые невозможно получить при раздельном использовании этих же факторов. В результате синергетических процессов образуются новые кристаллические фазы, которые обладают более высокой теплопроводностью и прочностью [4] или огнестойкостью [5]. Число исследований по совместному воздействию температурного, микроволнового полей и примесных ионов на конденсированные среды весьма ограничено [6]. Но, по видимому, нет публикаций, посвящённых исследованию синергетических эффектов подобных факторов в трансформациях кристаллических ячеек филлосиликатов.

Ранее сообщалось о том, что воздействие СВЧ-полей на монтмориллонит способно приводить к структурным превращениям (перестройке кристаллической структуры и аморфизации), вызванными нагревом образца [7]. Широко известно [8, 9], что воздействие высоких температур на филлосиликаты приводит к деградации структуры глинистых минералов.

Воздействие различных полей на филлосиликаты с целью создание функциональных ма-

териалов с высокими сорбционными свойствами, является одним из актуальных направлений исследования. В работе [10] рассмотрено воздействие микроволнового поля в течение 10 минут на морфологию, фазовый состав и сорбционную способность монтмориллонитовой глины. Отмечена принципиальная возможность модификации филлосиликатов, но без объяснения трансформаций на микро- и мезоуровне. Авторами рукописи [11] установлено положительное влияние как резистивного, так и СВЧ-нагрева на сорбционную ёмкость монтмориллонита. Там же выдвинута гипотеза, что изменение сорбционных свойств материалов, содержащих филлосиликаты, под воздействием СВЧ-поля и температур вызвано трансформацией изоморфных структур.

В связи с этим представляет интерес рассмотрение синергизма высокотемпературного и микроволнового воздействий на структурные трансформации частиц монтмориллонитового полиминерального комплекса (М-ПМК).

Целью настоящей статьи является анализ признаков синергизма структурных трансформаций филлосиликатов при высокотемпературных и микроволновых воздействиях с точки зрения разрушения или образования кристаллических структур.

2. Экспериментальная часть

2.1. Объект исследования

Объектом исследования выбрана монтмориллонит содержащая глина (М-ПМК) месторождения Оренбургской области. После измельчения в лабораторной шаровой мельнице iMold и рассева на сите с ячейкой 26 мкм выход монтмориллонита в полиминеральном комплексе превысил 30 %, суммарное количество глинистых минералов – 50 %. Значительное количество органических соединений, установленное методом рамановской спектроскопии, убрали обработкой 30 %-ным раствором H_2O_2 .

Элементный состав полученной А-пробы, пересчитанный на оксиды, установили с помощью химического анализа [12]. Согласно результатам рентгенофазового анализа [13] глина представляла собой полиминеральный комплекс, содержащий (в порядке убывания массовой доли): кварц, монтмориллонит, каолинит, хлорит, па-

рагонит и оксиды железа. В табл. 1 приведены структурные формулы и объёмные доли кристаллических фаз в А-пробе.

Порошковые пробы (А) подвергали микроволновому облучению в течение 10 мин. Источником СВЧ-поля являлся магнетрон с частотой излучения 2.45 ГГц, мощностью 750 Вт [14]. Дисперсные объекты размещали в кювете слоем толщиной 10 мм на вращающейся пластинке для усреднения условий нагрева в среде влажностью 70±5 % (проба В). Температура образцов в СВЧ-поле достигла 220–250 °С. Третья проба С была нагрета до 900 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин. Четвертая проба ВС получена последовательной СВЧ-обработкой и нагревом до 900 °С.

Понимание и моделирование синергичных структурных превращений, происходящих под воздействием СВЧ-поля и повышенной температуры, требует комплексных экспериментальных исследований на трех иерархических уровнях: миллиметровом, микро- и наноразмерном. Достоверная информация может быть получена только при контроле воспроизводимости результатов измерений. В данной работе использованы методы, позволяющие оценить развитие структурных трансформации под действием СВЧ-поля и температуры в присутствии примесных элементов: кристаллохимические (2.1) и физико-химические (2.2-2.5) характеристики и строение тонкой структуры (метод 2.6).

2.2. Кристаллохимический анализ

Структурные формулы, приведённые в табл. 1, не отражают распределения примесных элементов по тетраэдрическим, октаэдрическим

и межслоевым положениям в кристаллической решетке. Согласно [15], в химической структуре слоистых силикатов такие положения должны учитываться. Для расчёта кристаллохимических формул исследуемых филлосиликатов были применены обычный кислородный метод в сочетании с методом пересчёта по результатам микронзондового анализа [16].

2.3. Дифференциально-термический анализ

Процессы структурных превращений в пробе отслеживали с помощью дифференциально-термического анализа (ДТА). Термограммы для ДТА-анализа получали на аппарате Термоскан-2 (ООО «Аналитприбор», Россия) со скоростью нагрева 5 °С/мин от 25 до 1000 °С, погрешность определения температуры составила ± 1 °С. В качестве эталона использован запаянный в кварцевом сосуде порошок оксида алюминия (Al₂O₃) массой 0.5 г. Масса исследуемой пробы, помещённой в кварцевый тигель, составляла 0.50 ± 0.01 г.

2.4. Инфракрасная спектроскопия

Спектры исследуемых образцов получали с помощью Фурье-ИК спектрометра ИнфРАЛЮМ ФТ-08 (ООО «Льюмэкс», Россия). В качестве кристалла для приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) служил селенид цинка (ZnSe) с одним отражением. Измерения проводились в диапазоне 550÷4000 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹, для Фурье-преобразования использовалась аподизация Бесселя. Спектры записаны в режиме накопления 60 сканирований с коррекцией базовой линии.

Таблица 1. Фазовый состав пробы

Минерал / простр. группа [12]	Структурная формула / описание минерала [13]	Доля, об. %
β-Кварц P6 ₂ 22	SiO ₂ Простой оксид	>40
Монтмориллонит B2/m	(Na,Ca) _{0.33} (Al _{1.67} Mg _{0.33})(Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂ ·nH ₂ O трёхслойный филлосиликат (Т-О-Т): два тетраэдрических кремнекислородных (Т) и один октаэдрический (О) алюмокислородный листы	30
Каолинит P1	Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄ двухслойный филлосиликат: Т-О структура	10
Хлорит C2/m	(Mg,Fe) _{6-x} (Al,Fe) _{2x} Si _{4-x} O ₁₀ (OH) ₈ трёхслойный филлосиликат: Т-О-Т структура	10
Парагонит B2/b	NaAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ двухслойный филлосиликат: Т-О структура	5
Магнетит, гематит Fd3m, R3	Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₂ O ₄ , Fe ₂ O ₃ Простой оксид	<5

2.5. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ порошковых проб проводили, используя дифрактометр Shimadzu XRD 7000S (Shimadzu Corporation, Япония), оснащённый матричным детектором OneSight. Съёмку дифрактограмм проводили при следующих параметрах: анод рентгеновской трубки – Cu (медь), вращение образца, углы 2θ: от 5 до 140°, скорость съёмки 1 °/мин, шаг 0.2°.

2.6 ЭПР-спектроскопия

Спектры электронного парамагнитного резонанса проб в исходном состоянии и после обработки регистрировали на малогабаритном автоматизированном ЭПР-спектрометре CMS8400 (Adani, Белоруссия) при комнатной температуре. Условия регистрации спектров: частота 9.86 ГГц, магнитное поле 1–7 Т, модуляция магнитного поля частотой 200 кГц.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Структурные формулы филлосиликатов с изоморфными ионами

Морфометрический и микроэлементный анализ проб М-ПМК выполнен с помощью настольного электронного растрового микроскопа JSM-6000 (JEOL, Япония). На рис. 1а приведено изображение матричной структуры дисперсной системы: микроструктура сложена из твёрдых структурных элементов (рис. 1б), под которыми понимают отдельные частицы минералов, зерна оксидов и их ассоциации, определяющие природную дисперсность системы. Очевидно, что структура представлена пылеватыми кварцевыми зёрнами (1), микроагрегатами глинистых (2), а также глинисто-пылеватыми частицами (3). Пылеватые зерна имели округлые формы, эле-

ментный состав Si, O; размер их изменялся от 1 до 5 мкм. Часть кварцевых зёрен, традиционно [17], покрыта тонкой плёнкой оксидов железа, а часть – глинистыми «рубашками». Микроагрегаты (2) сложены глинистыми частицами каолинита (O, Si, Al, Fe, Ti) преимущественно изометричной или слабо вытянутой формы размерами от долей до нескольких микрон.

Микроагрегаты изометричной формы (3) имели более рыхлое строение и состояли из мелких тонких частиц, соединённых друг с другом через глинистые мостики. Размеры их составляли 10–20 мкм. Для микроагрегатов монтмориллонита и хлорита с близкими кристаллическими структурами и микроэлементным составом (O, Si, Al, Fe, Na, Mg, Ca) характерна тонкая листообразная форма [18]. Границы между первичными частицами прослеживались плохо, поскольку один микроагрегат постепенно переходил в другой.

Общая кристаллохимическая формула монтмориллонита с учётом изоморфных ионов выглядит следующим образом [19]:



Параметр x изменяется в достаточно широких пределах (от 0.1 до 0.6), зачастую, из-за невозможности получить для химического анализа мономинеральную фракцию глинистого минерала. В качестве катионов металлов (M) входят ионы щелочных и щелочноземельных элементов (Na, Ca, Mg и т. д.), которые располагаются в межслоевых промежутках структуры и компенсируют отрицательный заряд октаэдрических слоев. Рассчитанная формула исследуемого монтмориллонита имеет следующий вид (2):

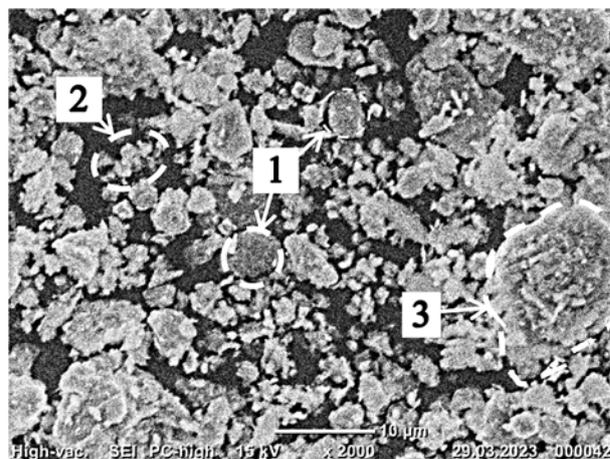
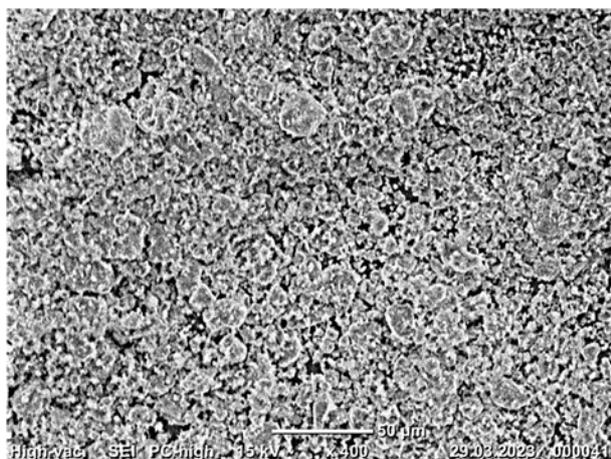
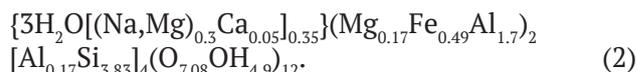
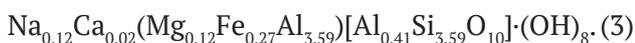
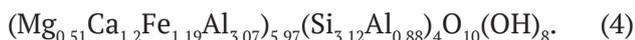


Рис. 1. Матричная микроструктура: общий вид (а) и твердые структурные элементы (б)

Усреднённая рассчитанная структурная формула каолинита также отражает высокий изоморфизм:



Структура хлорита должна быть строго определённой, отклонения в отношениях групповых коэффициентов должны отсутствовать. Поэтому полученная пересчётная структурная формула (4) близка к типичной для хлоритов:



Уточнение структурной формулы парагонита невозможно из-за малого содержания (сложности выделения мономинеральной фракции).

3.2. Интерпретация дифференциально-термического анализа (ДТА)

Термограммы образцов **A** и **B** приведены на рис. 2. При анализе эмпирических зависимостей выделено 5 основных стадий структурных трансформаций **A**- и **B**-образцов. Вид термограмм **A** и **B** хорошо согласуется с результатами работы [20].

На первом этапе нагрева (от 25 до 310 °C) **A**-пробы наблюдался интенсивный эндотермический эффект, что достаточно традиционно для комплексов, в состав которых входят глинистые минералы. На этой стадии происходит удаление основной части воды, удерживаемой в межчастичных капиллярах и диффузной части двойного электрического слоя [21]. На дериватограмме **B**-образца на этой стадии нет явных эндотермических эффектов, большая часть физически связанной воды из массы вышла в результате воздействия СВЧ-поля.

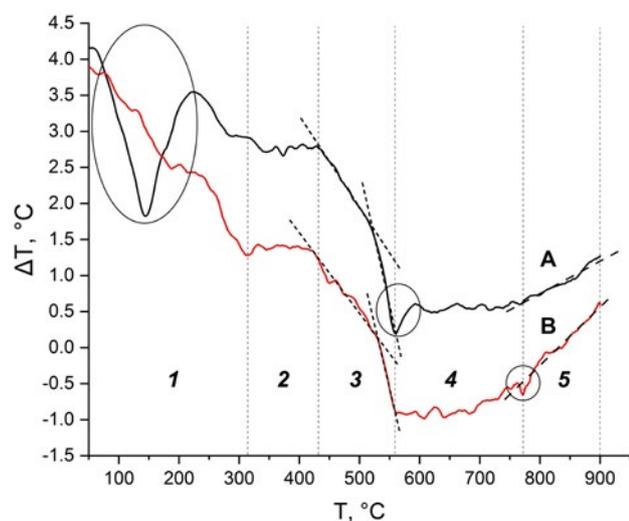


Рис. 2. Термограммы **A**- и **B**-проб

На втором этапе состояние **A**- и **B**-проб стабилизировалось, и вся подводимая энергия пошла на нагревание.

На третьей стадии в диапазоне температур от 430 до 540 °C в пробах **A** и **B** шли синхронные процессы разложения, вероятно, связанные с удалением химически связанной воды из структуры филлосиликатов [22, 23]. В конце третьего этапа в **A**-пробе наблюдался второй, менее интенсивный эндотермический эффект, который перевел дисперсную систему в более равновесное состояние на четвертой стадии. Он характерен как для т. н. «метакаолинизации» глинистых минералов в данном диапазоне температур, так и для превращения β→α-кварц. Подобного эндотермического эффекта в образце **B** не заметно.

На четвертой стадии при температуре около 700 °C в **B**-пробе началось спекание (агломерация) на 70 °C раньше и более интенсивно, чем в **A**-пробе. Спекание развивалось на пятой стадии. Тем самым проявился синергизм действия высокотемпературного и микроволнового полей: их совместное влияние привело к снижению температурного градиента в массе **B**-пробы и запуску процесса спекания при меньших температурах и с большей интенсивностью.

3.3. Интерпретация ИК-спектров (трансформация химических связей)

Основной задачей ИК-спектроскопии стало уточнение характера химических связей в пробе **A** и их изменения в пробах **B**, **C**, **BC**. Для решения этой задачи получены ИК-спектры, представленные на рис. 3. Результаты анализа спектров приведены в табл. 2. Для спектров была проведена коррекция базовых линий и нормирована

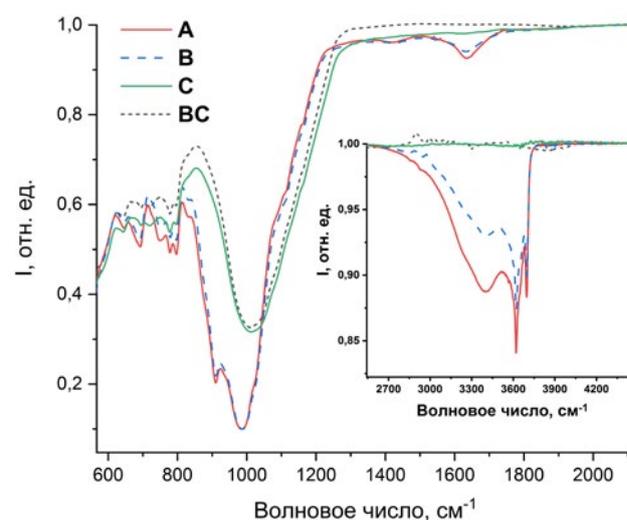


Рис. 3. ИК-спектры партий образцов: **A**, **B**, **C**, **BC**

Таблица 2. Характерные моды межатомных связей в образцах М-ПМК по результатам ИК спектроскопии

Волновое число, см ⁻¹				Химическая связь	Минерал
А	В	С	ВС		
645	645	645	645	O-Si(Al)-O [24–26]	Монтмориллонит/ Хлорит, Каолинит
693	693	694	694	Si-O [27]	Кварц
750	750	750	750	Si-O-Al [25, 26]	Каолинит
778	778	778	778	Si-O [27]	Кварц
797	797	796	796		
833	833	831	831	Al(Mg)-OH [24–26, 28]	Монтмориллонит, Каолинит
878	878	–	–	Al(Fe)-OH [28]	Монтмориллонит
911	910	–	–	Al(Al)-OH [25, 26, 28]	Каолинит, Монтмориллонит
935	935	–	–		
985	988	1010	1010	O-Si-O [24–26, 28]	Каолинит, Монтморил- лонит/ Хлорит
1025, 1113, 1164	1025, 1113, 1164	1088, 1164	1088, 1164		
1636	1636	–	–	Конституционная вода (ОН-группа) [24, 28]	Монтмориллонит/ Хлорит
3397	3397	–	–		
3620	–	–	–	Конституционная вода (ОН-группа) [25–27]	Каолинит
3649, 3670, 3696	3620, 3649, 3670, 3696	–	–	Конституционная вода (ОН-группа) [24–26, 28]	Каолинит, Монтмориллонит

ны максимумы поглощения так, чтобы образцы с близкой структурой полос поглощения были максимально схожи.

При сопоставлении полос поглощения полученных спектров с литературными данными невозможно надёжно различить монтмориллонит и хлорит при их совместном присутствии в глине ввиду схожести спектров [24].

Широкая полоса поглощения на 990–1000 см⁻¹ появляется при возбуждении колебаний Si-O-Si в тетраэдрических листах кристаллов монтмориллонита либо хлорита [24, 28]. Факт присутствия этих минералов подтверждается профилем в районе 3000–3700 см⁻¹, где на А-спектре видна слабая полоса поглощения с минимумом в 3620 см⁻¹, возникшая от колебаний O-H группы в трёхслойной структуре минерала. Монтмориллонит и хлорит имеют межслоевые молекулы воды, что проявилось на спектре

дополнительной широкой полосой поглощения O-H колебания адсорбированной воды с минимумом пропускания на 3400 и 1636 см⁻¹ [24, 28]. Два чётких интенсивных пика колебаний O-H на 3620 и 3696 см⁻¹ в спектре образца указывали на присутствие каолинита [25, 26]. Три полосы поглощения – 1025, 1113, и 1164 см⁻¹ отражали связи O-Si-O в структуре каолинита, также как и линии на 935 и 909 см⁻¹, которые появились в результате возбуждения колебаний Al(Al)-OH.

Пик на 645 см⁻¹, обусловленный деформационными колебаниями O-Si(Al)-O в хлорите, имел интенсивность, близкую к полосам каолинита [24].

Для основного пика колебания O-Si-O в решётке монтмориллонита наблюдались соседние линии, соответствующие деформационным колебаниям O-H групп, координированных с Al(Al), Al(Mg), Al(Fe). Наличие полос поглоще-

ния, связанных с последними двумя замещениями, позволило судить о значительном изоморфизме структур [24]. Исследуемый М-ПМК имел интенсивные полосы поглощения Al(Mg)-ОН на частоте 830 см⁻¹ и Al-(Fe)-ОН - на 878 см⁻¹ соответственно. Следовательно, А-проба содержала значительное количество магния и железа, которые заместили алюминий в кристаллах филлосиликатов с Т-О-Т структурой.

Слабая полоса на 694 см⁻¹ и ещё более слабые полосы на 777 и 796 см⁻¹ в спектрах обозначили присутствие кварца [27].

В спектрах В-проб произошло уменьшение интенсивностей полос поглощения на 3386 и 1636 см⁻¹, связанное с выходом молекул воды из межслоевого пространства монтмориллонита и хлорита.

Для С-пробы характерна потеря всех полос поглощения, связанных с колебаниями ОН-групп. Помимо этого, полностью исчезли широкие полосы поглощения на 3380 и 1636 см⁻¹, что означало выход конституционной воды из структуры. Распознавание полученных спектров структур затруднены из-за возможного образования аморфного оксида кремния, полосы поглощения которого сливаются с полосами поглощения безводных алюмосиликатов.

Спектр ВС-образца имел тот же профиль поглощения, что и спектр С-образца. Однако видно различие относительных интенсивностей как основной полосы поглощения О-Si-O связи, так и полос поглощения на других волновых числах. Это, предположительно, вызвано образованием различных фаз ИК-аморфного кварца и искажённых структур глинистых минералов.

Проследить поведение парагонита при различных воздействиях с помощью ИК-спектроскопии не удалось, так как основные полосы поглощения данного минерала перекрывались полосами поглощения основных фаз, составляющих М-ПМК [29].

3.4. Эволюции фазовых составов

На рис. 4 снизу вверх приведены дифрактограммы проб А, В, С и ВС. Наибольший наблюдаемый эффект для всех обработанных проб (В, С, ВС) – появление аморфной фазы в значительном количестве. Наиболее интенсивная аморфизация отмечена в В- (22 об. %) и ВС-пробах (25 об. %). Резистивный нагрев до 900 °С перевел в аморфную фазу 15 % кристаллических модификаций.

Вторым по значимости эффектом стало разложение 23 % монтмориллонита. Главной причи-

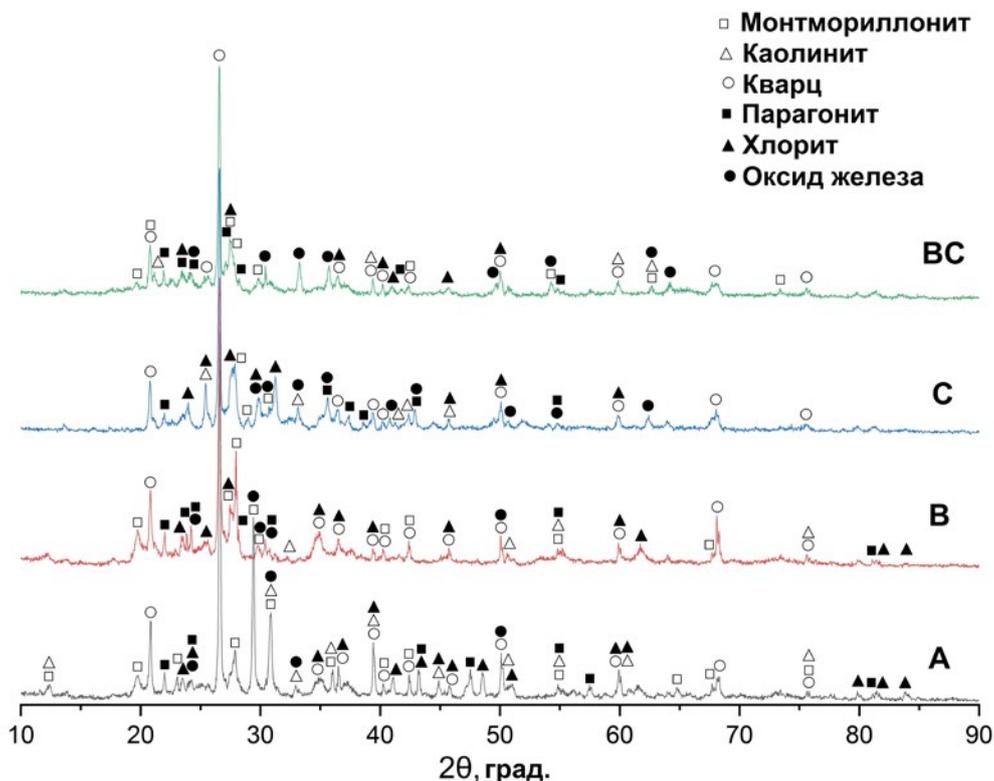


Рис. 4. Дифрактограммы образцов: А, В, С, ВС (снизу-вверх)

ной этого процесса стал высокотемпературный нагрев (В-, ВС-пробы). В СВЧ-поле разрушилась половина кристаллических решеток монтмориллонита (15 %). Ранее было установлено [30], что степень аморфизации монтмориллонита зависит от режима СВЧ-обработки и может достигать 50–70 %.

Следующим филлосиликатом, кристаллическая решетка которого разрушилась под действием СВЧ-поля, стал термостабильный трехслойный хлорит. Его объемная доля полностью сохранилась при нагревании (С-проба), но снизилась в 2 раза в пробах В и ВС.

Каолинит и парагонит слабо «реагируют» на применение внешних воздействий: искаженные ячейки каолинита исчезают, парагонит кристаллизуется [31].

Синергизм наиболее явно проявился в структурных трансформациях оксидов кремния и железа. В оксидах кремния наблюдалось понижение симметрии вновь образующихся фаз, росла их удельная поверхность и неоднородность распределения по размерам [32]. Если в пробах В и С доля кварца снизилась на 5–7 %, то в ВС-пробе – на 10–12 %. Впервые экспериментально установлен механизм образования кристаллов магнетита и гематита из рентгеноаморфных (табл. 1) железосодержащих пленок, обволакивающих частицы глинистых минералов (рис. 16). Под

действием СВЧ-поля в результате дегидратации образовались зародыши кристаллических оксидов железа (В-проба). При высоких температурах процессы образования кристаллов агрегативного железа (магнетита и гематита) активировались, достигнув максимума (11 %) в ВС-пробе.

Рентгеноструктурный анализ позволил установить наличие синергетических процессов эволюции структур, «невидимых» методами ИК-спектроскопии.

3.5. Парамагнитные центры в структуре

Электронный парамагнитный резонанс значительно расширил возможности идентификации структурных трансформаций благодаря наличию парамагнитных примесей в минералах. ЭПР-спектроскопия в последнее время стала важным инструментом в исследовании глин, большое число публикаций посвящено парамагнитным центрам или радикалам, связанным с глинами. Интерпретировать экспериментальные данные, полученные с помощью ЭПР-спектроскопии, возможно только опираясь на классические надёжные методы идентификации (рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопию).

Ионы Fe^{2+} ($3d^6$) не являются Крамерсовскими и, обычно, невидимы для ЭПР-спектроскопии [33], в то время как наблюдаемый ион Fe^{3+} ($3d^5$) широко представлен в минералах. На рис. 5

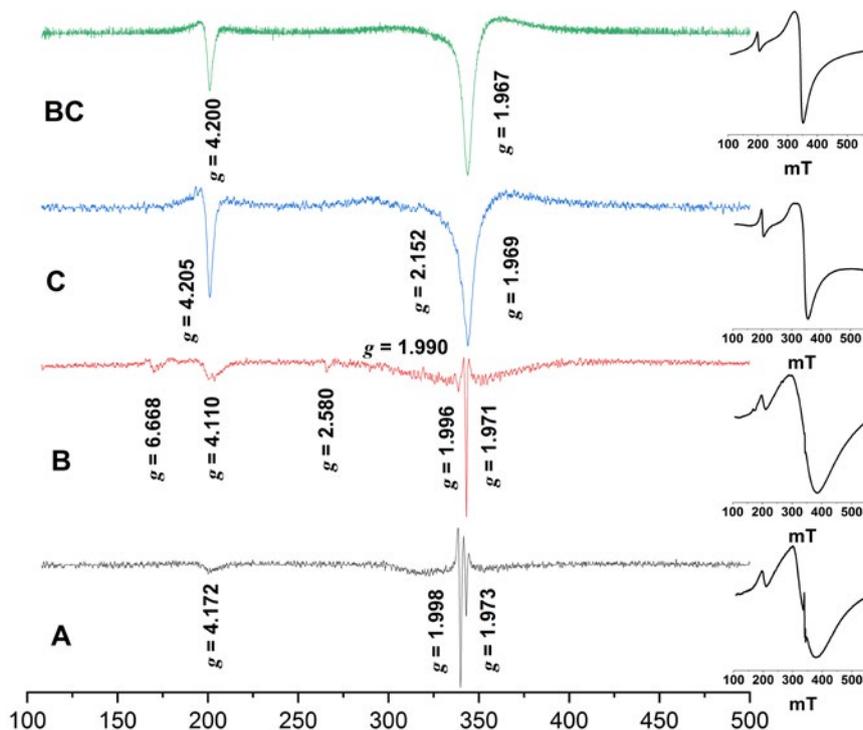


Рис. 5. ЭПР-спектры образцов: А, В, С, ВС (снизу-вверх)

приведены вторые производные ЭПР-спектров четырёх проб, позволяющие хорошо различать сигналы. С правой стороны в кадрах вынесены общие виды спектров (т. н. первая производная).

ЭПР-спектр исходного образца (А) состоял из 4 пиков. Один из них, узкий ($\Delta B \approx 16.2$ мТ), расположенный в слабом магнитном поле с $g = 4.172$, является общим для филлосиликатов и относится к иону Fe^{3+} ($J = 5/2$), замещающему Al^{3+} в октаэдрических позициях с ромбическим искажением [34]. Широкая ($\Delta B \approx 40$ мТ) линия с $g = 2.111$ возникла из-за присутствия тонких плёнок-покрытий оксидов железа на глинистых частицах. Кроме того, в поле около 340 мТ (338.3 и 342.5) наблюдался асимметричный дублет из узких ($\Delta B \approx 3$ мТ) линий с $g = 1.998$ и $g = 1.973$ соответственно. Замещение «родного» катиона кристаллической решётки одним из катионов с более высоким зарядом (или анионом с более низким) стабилизировало в структуре парамагнитный электронный центр, который, как правило [33], имел g -фактор менее двух. Такие парамагнитные центры возникали, например, при гетеровалентном изоморфизме. Форма кислорода O^- , которая широко встречается в минералах, традиционно проявлялась в ЭПР-спектрах [35].

После воздействия СВЧ-поля (В-проба) в спектре появились 2 дополнительных сигнала. Линия с $g = 4.110$, отвечающая за изолированные ионы Fe^{3+} с нарушенным октаэдрическим и тетраэдрическим окружением, стала осложнена со стороны слабого поля пиком с $g = 6.668$. Этот аспект отразил повышение кристаллическости филлосиликатов. Появился сигнал с $g = 2.580$, и усилилась по интенсивности линия с $g = 1.990$. Их приписывают [36] как образованию метастабильного железо-пероксидного комплекса, так и формированию кластеров ионов Fe^{3+} в составе железосодержащих филлосиликатов. Интенсивности сигналов от дефектов, симбатно их концентрации, уменьшились в 5–6 раз. Линия с $g \approx 2$ стала в два раза шире за счёт увеличения доли агрегативных оксидов железа. Подобные линии обычно наблюдаются в тех филлосиликатах, где ион железа Fe^{3+} замещает структурный ион Mg^{2+} (например, в хлорите).

После резистивного нагрева (С-образец) в 3–4 раза увеличилась амплитуда и уменьшилась (на $\Delta B \approx 5$ мТ) ширина низкополевой линии, т. к. позиции изоморфных ионов железа в решётке стали эквивалентными. Исчезли сигналы от дефектов, а доля агрегативного железа в парамагнитном ($g = 1.969$) и ферромагнитном

($g = 2.152$) состояниях выросла. Обе линии ионов Fe^{3+} в ЭПР-спектре ВС-образца самые узкие и симметричные в сравнении с предыдущими случаями. В отличие от рентгеноструктурных методов, изучающих весь объём образцов, метод ЭПР позволил зарегистрировать исключительно состояние редких нерегулярных ячеек с примесными парамагнитными атомами. Смещения ионов примесных ионов Fe^{3+} из геометрического центра октаэдрических кристаллических ячеек в положения минимумов потенциальной энергии вследствие действия эффекта Яна-Теллера понизило потенциальную энергию кристаллической решётки [37, 38]. При этом произошло упрочнение одних химических связей, образующих кристаллическую ячейку, и ослабление других.

4. Выводы

Совместное воздействие высокотемпературного и СВЧ-полей приводит к эволюции структуры: разрушению микроагрегатов филлосиликатов и обволакивающих их железосодержащих оболочек, а также кристаллических ячеек трёхслойных глинистых минералов. Происходит искажение октаэдрических слоёв частиц с выходом из них примесных ионов Fe^{3+} , участвующих затем в кристаллизации магнетита и гематита. Наиболее заметные структурные изменения – образования кристаллических фаз оксидов железа, обеспечиваемые синергизмом внешних воздействий.

Заявленный вклад авторов

Четверикова А. Г. – концепция исследования, анализ результатов, ЭПР-спектроскопия, написание и редактирование текста. Макаров В. Н. – анализ результатов, проведение дифференциально-термического анализа, построение графиков, написание и редактирование текста. Каныгина О. Н. – анализ результатов, развитие методологии, дифрактометрия, написание и редактирование текста. Серегин М. М. – анализ результатов ИК-спектроскопии. Юдин А. А. – химический анализ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Коломенский Е. Н., Королёв В. А. Об информационно-энтропийном анализе структурообра-

- зования глинистых грунтов. *Инженерная геология*. 1982;(5): 34–45.
2. Belachew N., Bekele G. Synergy of magnetite intercalated bentonite for enhanced adsorption of congo red dye. *Silicon*. 2020;12(3): 603–612. <https://doi.org/10.1007/s12633-019-00152-2>
3. Здоренко Н. М., Алябьева Т. М., Кормош Т. М. Об эффекте синергизма комплексной добавки в каолиновых и глинистых суспензиях. *Огнеупоры и техническая керамика*. 2012;(4–5): 64–66. Режим доступа: <https://elibrary.ru/pbcinp>
4. Tsotetsi T. A., Mochane M. J., Motaung T. E., ... Liganiso Z. L. Synergistic effect of EG and cloisite 15A on the thermomechanical properties and thermal conductivity of EVA/PCL blend. *Materials Research*. 2017;20(1): 109–118. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0277>
5. Isitman N. A., Gunduz H. O., Kaynak C. Nanoclay synergy in flame retarded/glass fibre reinforced polyamide 6. *Polymer Degradation and Stability*. 2009;94(12): 2241–2250. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.08.010>
6. Ayres C., Lawler D. F., Kirisits M. J., Saleh N. B. Synergy between microwave radiation and silver ions or nanoparticles for inactivating *Legionella pneumophila*. *Environmental Science and Technology Letters*. 2021;8(7): 581–588. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.1c00371>
7. Chetverikova A. G., Filyak M. M., Kanygina O. N. Influence of high-frequency microwave radiation on montmorillonite structure parameters. *Ceramica*. 2019;65(376): 635–640. <https://doi.org/10.1590/0366-69132019653762767>
8. Yang J. N., Li Z. Y., Xu Y. X., Nie S. B., Liu Y. Effect of nickel phyllosilicate on the morphological structure, thermal properties and wear resistance of epoxy nanocomposites. *Journal of Polymer Research*. 2020;27(9): 274. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02250-x>
9. Barry K., Lecomte-Nana G. L., Seynou M., ... Peyratout C. Comparative properties of porous phyllosilicate-based ceramics shaped by freeze-tape casting. *Ceramics*. 2022;5(1): 75–96. <https://doi.org/10.3390/ceramics5010007>
10. Прохина А. В., Шаповалов Н. А., Латыпова М. М. Модификация поверхности глинистых минералов с высоким содержанием монтмориллонита в электромагнитном поле высокой частоты. *Современные наукоемкие технологии*. 2011;(1): 135–136. Режим доступа: <https://elibrary.ru/nbfqnl>
11. Ходосова Н. А., Бельчинская Л. И., Новикова Л. А. Влияние различных механизмов нагрева слоистого алюмосиликата на сорбционные процессы. Сообщение 1. Сорбция воды при тепловом и электромагнитном (СВЧ) нагреве монтмориллонита. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2017;17(5): 781–791. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2017.17/439>
12. Анисина И. Н., Четверикова А. Г., Каныгина О. Н. Влияние состава шихты на кинетику спекания монтмориллонитосодержащей глины. *Материаловедение*. 2012;(12): 48–52. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=19096983>
13. Анисина И. Н., Четверикова А. Г., Каныгина О. Н. Аспекты активирования синтеза кремнеземистой керамики из монтмориллонит содержащей глины. *Вестник Оренбургского государственного университета*. 2012;4(140): 170–174. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17921809>
14. Каныгина О. Н., Филяк М. М., Четверикова А. Г. Фазовые превращения в природной глине, обусловленные воздействием микроволнового излучения в воздушной и влажной средах. *Неорганические материалы*. 2018;54(9): 955–960. <https://doi.org/10.1134/S0002337X1809004X>
15. Борнеман-Старынкевич И. Д. *Руководство по расчету формул минералов*. М.: Наука; 1964. 218 с.
16. Булах А. Г., Золотарев А. А., Кривовичев В. Г. *Структура, изоморфизм, формулы, классификация минералов*. Санкт-Петербург: Издательство Санкт-Петербургского государственного университета; 2014. 132 с.
17. Соколов В. Н., Чернов М. С., Шлыков В. Г., ... Крупская В. В. Минеральные наночастицы в дисперсных грунтах. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2008;(9): 88–92. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=11155131>
18. Beaufort D., Rigault C., Billon S., ... Patrier P. Chlorite and chloritization processes through mixed-layer mineral series in low-temperature geological systems – a review. *Clay Minerals*. 2015;50(4): 497–523. <https://doi.org/10.1180/claymin.2015.050.4.06>
19. Дриц В. А., Коссовская А. Г. *Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования*. М.: Наука; 1990. 214 с.
20. Макаров В. Н. *Описание структурных превращений в оксидах железа и алюмосиликатах, составляющих природные глинистые минералы, на основе энергетического подхода*. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук: 1.3.8. Тверь: 2022. Режим доступа: <https://www.disscat.com/content/opisanie-strukturnykh-prevrashchenii-v-oksidakh-zheleza-i-alyumosilikatakh-sostavlyayushchik>
21. Ванецев А. С. Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов. *Успехи химии*. 2007;76(5): 435–453. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9463024>

22. Escalera E., Antti M. L., Odén M. Thermal treatment and phase formation in kaolinite and illite based clays from tropical regions of Bolivia. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing. 2012;31(1): 012028. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/31/1/012017>
23. Makarov V. N., Kanygina O. N. Model of destruction of montmorillonite crystal structure in a microwave field. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2020;11(2): 153–160. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-2-153-160>
24. Jovanovski G., Makreski P. Minerals from macedonia. XXX. Complementary use of vibrational spectroscopy and x-ray powder diffraction for spectro-structural study of some cyclo-, phyllo- and tecto-silicate minerals. A review. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 2016;35(2): 125–155. <https://doi.org/10.20450/mjccce.2016.1047>
25. Tironi A., Trezza M. A., Irassar E. F., Scian A. N. Thermal treatment of kaolin: effect on the pozzolanic activity. *Procedia Materials Science*. 2012;(1): 343–350. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.046>
26. Khang V. C., Korovkin M. V., Ananyeva L. G. Identification of clay minerals in reservoir rocks by FTIR spectroscopy. *OP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2016;43(1): 012004. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/43/1/012004>
27. Fricke H. H., Mattenklott M., Parlar H., Hartwig A. Method for the determination of quartz and cristobalite [Air Monitoring Methods, 2015]. *The MAK-Collection for Occupational Health and Safety*. 2002;1(1): 401–436. <https://doi.org/10.1002/3527600418.am0sio2fst2015>
28. Tyagi B., Chudasama C. D., Jasra R. V. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2006;64(2): 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.07.018>
29. Klopogge J. T., Frost R. L. Infrared emission spectroscopic study of some natural and synthetic paragonites. *Applied Spectroscopy*. 1999;53(9): 1071–1077. <https://doi.org/10.1366/0003702991948071>
30. Четверикова А. Г., Каныгина О. Н., Филяк М. М., Огерчук С. А. Структурно-морфологические особенности монтмориллонита, обработанного высокочастотным микроволновым полем. *Физика и химия обработки материалов*. 2019;(3): 5–12. <https://doi.org/10.30791/0015-3214-2019-3-5-12>
31. Comodi P., Zanazzi P. F. Structural thermal behavior of paragonite and its dehydroxylate: a high-temperature single-crystal study. *Physics and Chemistry of Minerals*. 2000;27: 377–385. <https://doi.org/10.1007/s002690000085>
32. Каныгина О. Н., Филяк М. М., Четверикова А. Г. Структурные трансформации в оксидах алюминия и кремния в микроволновых полях. *Материаловедение*. 2020;(5): 37–42. <https://doi.org/10.31044/1684-579X-2020-0-5-37-42>
33. Hall P. L. The application of electron spin resonance spectroscopy to studies of clay minerals: I. Isomorphous substitutions and external surface properties. *Clay Minerals*. 1980;15(4): 321–335. <https://doi.org/10.1180/claymin.1980.015.4.01>
34. Sorieul S., Allard T., Morin G., ... Calas G. Native and artificial radiation-induced defects in montmorillonite. An EPR study. *Physics and Chemistry of Minerals*. 2005;32: 1–7. <https://doi.org/10.1007/s00269-004-0427-6>
35. Гилянская Л. Г., Григорьева Т. Н., Разворотнева Л. И., Трофимова Л. Б. Состав и физико-химические свойства природных голубых глин. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2008;16(2): 147–157. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=11532517>
36. Бадмаева С. В. Синтез Al-, Al/Fe-интеркалированных монтмориллонитов и исследование их физико-химических свойств. Диссертация кандидата химических наук: 02.00.04. Иркутск: 2005. Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/sintez-al-feal-interkalirovannykh-montmorillonitov-i-issledovanie-ikh-fiziko-khimicheskikh-sv>
37. Worasith N., Goodman B. A., Neampan J., ... Ferrage E. Characterization of modified kaolin from the Ranong deposit Thailand by XRD, XRF, SEM, FTIR and EPR techniques. *Clay Minerals*. 2011;46(4): 539–559. <https://doi.org/10.1180/claymin.2011.046.4.539>
38. Кузаков А. С. Электронный парамагнитный резонанс орбитально вырожденных состояний в трикоординатных комплексах Ni(I). Диссертация кандидата физ.-мат. наук: 01.04.07. Иркутск: 2012. Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/elektronnyi-paramagnitnyi-rezonans-orbitalno-vyrozhdennykh-sostoyanii-v-trikoordinatsionnykh>

Информация об авторах

Четверикова Анна Геннадьевна, к. ф.-м. н., доцент, декан физического факультета, Оренбургский государственный университет (Оренбург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7045-3588>
kr-727@mail.ru

Макаров Валерий Николаевич, к. ф.-м. н., доцент кафедры физики и методики преподавания физики, Оренбургский государственный университет (Оренбург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5749-1427>
makarsvet13@gmail.com

Каныгина Ольга Николаевна, д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры химии, Оренбургский государственный университет (Оренбург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6501-900X>
onkan@mail.ru

Серегин Михаил Михайлович, химик-аналитик, ООО «БО-ЭНЕРГО.АСТС», (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2263-9679>
Sereginmm@lumex.ru

Юдин Александр Андреевич, преподаватель кафедры химии, Оренбургский государственный университет (Оренбург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2424-0781>
yudin-s97@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.08.2023; одобрена после рецензирования 08.10.2023; принята к публикации 15.11.2023; опубликована онлайн 25.06.2024.