

Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2525>

Поступила в редакцию 04.02.2020

Принята к публикации 15.03.2020

Опубликована онлайн 25.03.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 539.216.2:537

Влияние слабого импульсного электромагнитного поля на атомное строение природных алюмосиликатов клиноптилолита, монтмориллонита и палыгорскита

по материалам XXIII Всероссийской конференции с международным участием «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» (Воронеж, 1–4 октября 2019)

© 2020 Л. И. Бельчинская^а, К. В. Жужукин^а, К. А. Барков^б, С. А. Ивков^б, В. А. Терехов^б,
Э. П. Домашевская^{а,б}

^аВоронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова,
ул. Тимирязева, 8, Воронеж 394087, Российская Федерация

^бВоронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Естественные и искусственные алюмосиликаты являются актуальными объектами исследования благодаря широкому использованию в медицине, пищевой и химической промышленности, в сельском хозяйстве. Целью работы является исследование возможных изменений под воздействием слабого импульсного электромагнитного поля атомного строения порошкообразных образцов трех минералов: клиноптилолита $\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$, монтмориллонита $\text{Ca}_{0.2}(\text{AlMg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и палыгорскита $\text{MgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, относящихся к группе природных алюмосиликатов, в которых кремний-кислородные и алюминий-кислородные тетраэдры связаны между собой общим атомом кислорода.

Результаты исследований методами рентгеновской дифракции и ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии показали, что через 48 часов после воздействия слабого импульсного электромагнитного поля 71 мТл в течение 30 секунд атомная и электронная подсистемы образцов минералов все еще сохраняли изменения.

Влияние слабого импульсного электромагнитного поля на атомную структуру минералов проявилось по-разному в трех образцах в виде одной-двух дополнительных слабых свехструктурных линий на дифрактограммах. Влияние слабого импульсного электромагнитного поля на локальное окружение кремния атомами кислорода в кремний-кислородных тетраэдрах проявилось в виде изменений тонкой структуры спектров ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии кремния $\text{Si L}_{2,3}$, указывающих на восстановление стехиометрии субоксидов кремния $\text{SiO}_{1.8}$ в составе алюмосиликатов исходных порошков в стехиометрию, равную или близкую диоксиду кремния SiO_2 , во всех трех минералах.

Ключевые слова: алюмосиликаты, клиноптилолит, монтмориллонит, палыгорскит, слабое импульсное электромагнитное поле, кристаллическая структура, рентгеновская дифракция, ультрамягкие рентгеновские эмиссионные спектры кремния.

Источник финансирования: Работа выполнена частично при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности.

Для цитирования: Бельчинская Л. И., Жужукин К. В., Барков К. А., Ивков С. А., Терехов В. А., Домашевская Э. П. Влияние слабого импульсного электромагнитного поля на атомное строение природных алюмосиликатов клиноптилолита, монтмориллонита и палыгорскита. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 18–27. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2525>

✉ Домашевская Эвелина Павловна, e-mail: fft@phys.vsu.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В 70-х годах прошлого века было установлено экспериментально, что электромагнитная обработка достаточно сильно влияет на гидратацию ионов. Значительные изменения гидратации ионов наблюдаются в разбавленных растворах, в которых присутствуют ионы – стабилизаторы структуры: ионы, способные к образованию комплексов с водой (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+}) и наиболее гидрофильные ионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+) [1–4]. Различное изменение гидратации пара- и диамагнитных ионов можно попытаться связать с изменением структуры воды. Имеются множество фактов, подтверждающих слабые изменения, происходящие в водных системах после воздействия на них слабых электромагнитных импульсов [3, 4]. Воздействию слабых магнитных полей подвержены, прежде всего, молекулы воды, связь которых с другими молекулами чем-либо ослаблена. Легче всего подвергается воздействию молекулы, сохранившие прочные водородные связи.

При наложении внешнего магнитного поля на диамагнитные материалы, следует, прежде всего, ожидать ориентационных эффектов протяженных надмолекулярных структур и макромолекул вследствие большой анизотропии диамагнитной восприимчивости этих образований в соответствии со сложившимися представлениями о первичных механизмах действия магнитного поля на вещество.

Влияние слабых электромагнитных импульсов можно проследить в водных системах по некоторым изменениям их физико-химических и физических свойств. Изменение свойств гомогенной жидкой фазы незначительно. В большей степени магнитная обработка влияет на процессы, связанные с фазовыми превращениями, или на гетерогенные водные системы [3, 4]. Получаемые эффекты уже более заметны (в отличие от изменений гомогенной жидкой фазы) и сохраняются продолжительное время.

Результаты исследований гидратационных свойств клиноптилолита и глауконита из группы алюмосиликатов показали [5], что при относительно небольших напряженностях электромагнитного поля, т. е. под действием, так называемых, слабых магнитных полей значительно возрастает сорбционная емкость и удельная поверхность образцов, что более заметно для разбавленных растворов. При больших напряженностях электромагнитного поля эффект понижается и становится противоположным.

Алюмосиликаты – это одна из больших групп минералов, которая, в свою очередь, входит в класс силикатов. Если говорить проще, силикаты содержат оксиды кремния и алюминия. Природные виды данной группы представляют собой минералы, находящиеся в земной коре. Однако существует возможность получения их химическим путем с помощью гидротермального синтеза, имитируя природные геохимические процессы, протекающие в среде перегретых водных растворов под давлением.

Особенности строения цеолитов позволяют модифицировать их алюмосиликатные свойства различными методами, не разрушая их кристаллическую структуру, при этом модифицированные структуры расширяют область потенциального применения.

Отличие алюмосиликатов от силикатов состоит в том, что в них кремний и алюминий имеют тетраэдрическую координацию, и часть кремния в алюмосиликате замещается атомами алюминия и/или примесными атомами: Na, K, Ca (рис. 1). Кремнекислородные и алюмокислородные тетраэдры, в свою очередь, связаны между собой общим атомом кислорода (мостиковые связи кислорода Si-O-Si(Al)), и эта связь образует плоские сетки, цепочки, ленты, кольца, трехмерные каркасы [6].

Эти особенности атомной структуры естественных и искусственных алюмосиликатов позволяют использовать их в медицине, пищевой и химической промышленности, в сельском хозяйстве, в качестве молекулярных сит, катализаторов, в процессах водоочистки, тонкой очистки и разделения газов, в хроматографическом анализе газов и жидкостей и т. д.

Целью данной работы является исследование возможных изменений атомной и электронной структуры после воздействия слабого импульсного электромагнитного поля (СИЭМП) на природные алюмосиликаты в виде минералов клиноптилолита, монтмориллонита и палыгорскита методами рентгеновской дифракции (РД) ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС).

2. Объекты и методы исследования

Объектами исследования влияния СИЭМП служили порошкообразные образцы трех алюмосиликатных минералов. Один из них клиноптилолит имеет жесткую каркасную структуру, его химическая формула $\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Он представляет собой алюмосиликат моно-

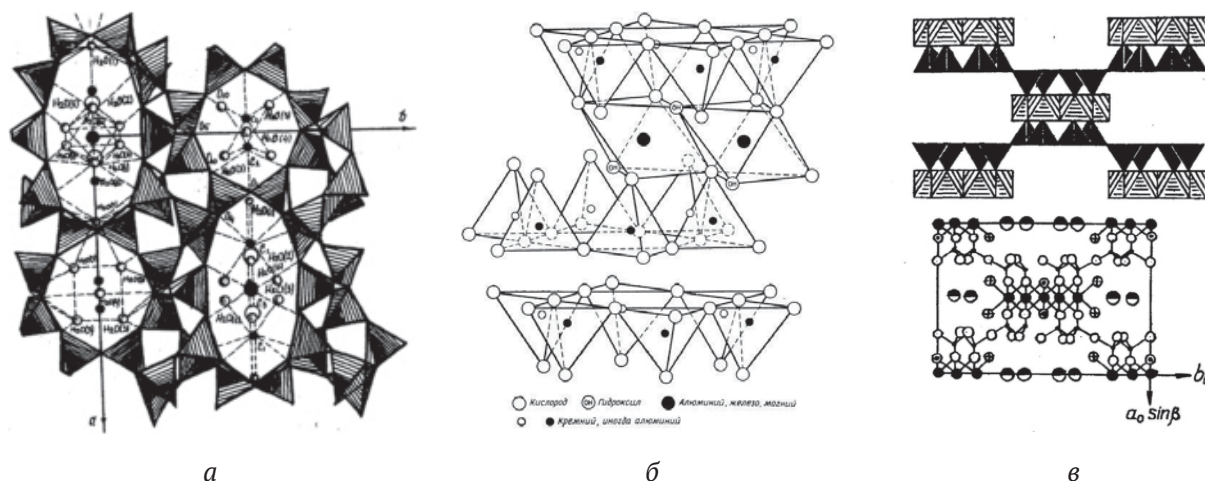


Рис. 1. Схематическое изображение структур: а) клиноптилолита; б) монтмориллонита; в) палыгорскита

клинной сингонии с пространственной группой $C2/m$ и параметрами элементарной ячейки $a = 17.671 \text{ \AA}$, $b = 17.912 \text{ \AA}$, $c = 7.410 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 91.59^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ [7].

Монтмориллонит имеет слоистую расширяющуюся структуру и не менее сложную химическую формулу $\text{Ca}_{0.2}(\text{AlMg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, компоненты которой образуют гексагональную кристаллическую решетку с параметрами $a = 5.169 \text{ \AA}$, $b = 5.169 \text{ \AA}$, $c = 15.02 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ [8].

Третий образец палыгорскит имеет отличную от двух приведённых выше алюмосиликатов химическую формулу $\text{MgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [9] и слоисто-ленточную структуру моноклинной сингонии с пространственной группой Pn и параметрами элементарной ячейки $a = 17.864 \text{ \AA}$, $b = 12.681 \text{ \AA}$, $c = 5.127 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 92.23^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ [9].

Установка для создания слабых импульсных магнитных полей состоит из четырех основных частей: источника энергии, накопителя энергии, ключа и соленоида. Генератор импульсов обеспечивает амплитуду магнитного поля от 0.5 до 120 мТл. Форма импульса полусинусоидальная. Параметры воздействия следующие: магнитная индукция – 71 мТл, период следования импульса, T – 10 мс; частота подачи импульсов, f – 100 Гц, время воздействия импульса – 30 с. Для обработки магнитными импульсами бюкс с порошком алюмосиликата определенной массы помещали внутрь соленоида, на который подавался ток для создания электромагнитного поля.

Образцы трех перечисленных порошкообразных минералов как в исходном состоянии,

так и через 48 часов после воздействия СИМП исследовались методами рентгеновской дифракции, ультрамягкой рентгеновской спектроскопии и инфракрасной спектроскопии (ИК).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов до и после облучения проводился на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-4-07 с $\text{CoK}\alpha$ излучением, $\lambda = 1.69 \text{ \AA}$.

Распределение состояния валентных электронов кремния и алюминия в валентной зоне исследованных минералов до и после облучения анализировалось по энергетическому распределению локальной парциальной плотности валентных состояний кремния и алюминия методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии на лабораторном рентгеновском спектрометре-монохроматоре РСМ-500 [10–12]. Эмиссионные рентгеновские Si и Al $L_{2,3}$ -спектры были получены при возбуждении электронами с энергией 3 кэВ, соответствующей глубине анализа образца 60 нм [11–13].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Рентгенодифракционные (РД) исследования

На рис. 2–4 представлены дифрактограммы от порошкообразных образцов трех минералов, полученные до (серые линии) и через 48 часов после облучения (черные линии).

В табл. 1–3 приведены значения межплоскостных расстояний d (\AA) и интенсивностей брэгговских отражений I (%) от исследуемых образцов в сравнении с соответствующими значениями для минералов из Международной базы данных International Center for Diffraction Data (ICDD) PDF Card 2012 (последние столбцы). Из многочисленных PDF карт ICDD разных моди-

фикаций каждого из минералов для сравнения были отобраны карты со значениями d (Å) и I (%), наиболее близко подходящие к нашим данным. Заметные отличия даже этих наиболее близких данных от наших могут объясняться наличием в минералах примесей, характерных для данного месторождения.

Сравнение значений d (Е) и I (%), полученных до и после облучения СИЭМП и приведенных на рис. 2–4 и в табл. 1–3, показывает, что подавляющее большинство брэгговских отражений, характеризующих ту или иную фазу алюмосиликатов каждого из минералов, сохраняют положение в шкале $2\theta^\circ$ и относительные интенсивности. Однако после облучения СИЭМП некоторые слабые отражения увеличили интенсивность и/или появились в виде одной-двух новых слабых отражений.

Так на дифрактограмме клиноптилолита (рис. 2) после облучения появилось два отражения, соответствующие $d = 4.261$ Å и $d = 4.040$ Å, которые отсутствуют не только в исходном образце, но и в образце из базы данных ICDD [7]. На дифрактограмме монтмориллонита (рис. 3) после облучения образца появилось тоже два отражения, соответствующих $d = 3.408$ Å и $d = 3.240$ Å, одно из которых отсутствует в образце сравнения из базы данных ICDD [8]. И только на дифрактограмме палыгорскита (рис. 4) после облучения появилось одно слабое отражение, соответствующее $d = 1.973$ Å ($I = 10\%$), которое присутствует в образце сравнения с едва заметной интенсивностью $d = 1.964$ Å ($I = 1\%$) [9].

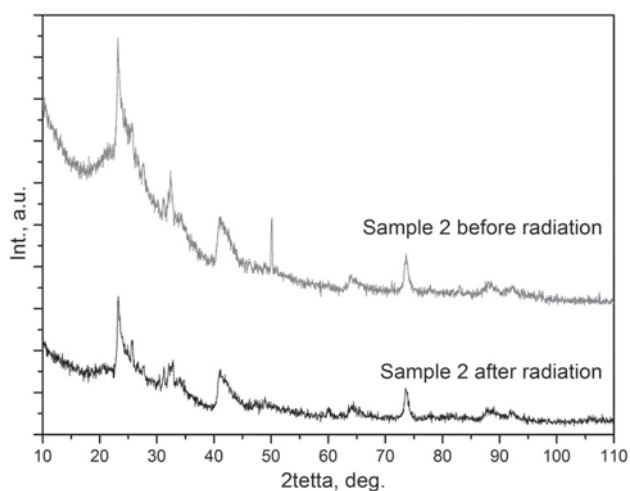


Рис. 3. Дифрактограммы монтмориллонита (Sample 2) до (верхняя серая кривая) и после воздействия СИЭМП (нижняя черная кривая)

Все эти данные свидетельствуют о том, что слабое импульсное электромагнитное поле оказывает влияние на атомное строение кристаллических решеток порошкообразных природных минералов, клиноптилолита, монтмориллонита и палыгорскита, незначительная деформация которых приводит к появлению одной-двух дополнительных сверхструктурных дифракционных линий.

3.2. Ультрамягкие рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ спектры кремния

В твердых телах любого состава под действием возбуждения электронным пучком или квантами возникают электронные переходы из валентной зоны на вакансии остовных оболочек.

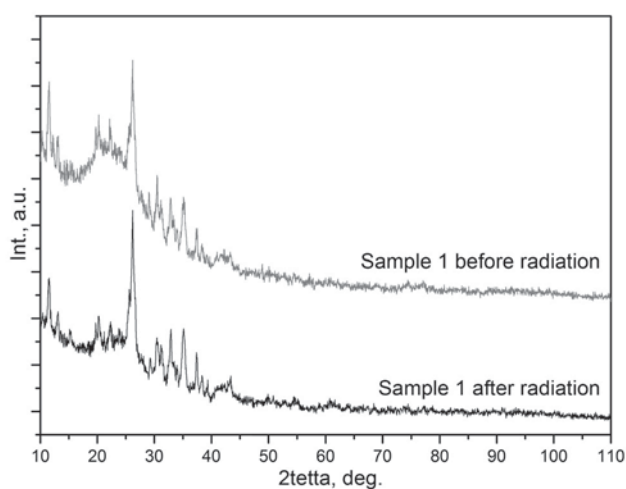


Рис. 2 Дифрактограммы клиноптилолита (Sample 1) до (верхняя серая кривая) и после воздействия СИЭМП (нижняя черная кривая)

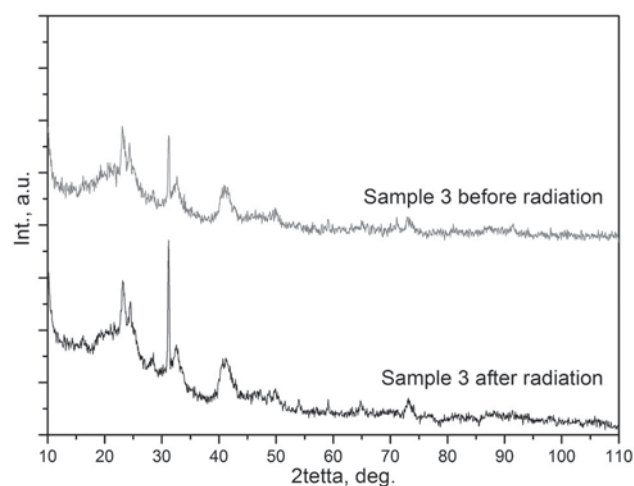


Рис. 4. Дифрактограммы палыгорскита (Sample 3) до (верхняя серая кривая) и после воздействия СИЭМП (нижняя черная кривая)

Таблица 1. Значения межплоскостных расстояний d (Å) и интенсивностей I (%) для образцов клиноптиллолита до и после облучения в сравнении с моноклинным клиноптиллолитом Clinoptilolite-Ca C2/m: $a = 15.838$ Å, $b = 17.912$ Å, $c = 7.410$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 91.59^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ [7]

№	До облучения		После облучения		PDF 2012 00-039-1383 Clinoptilolite-Ca[7]	
	d , Å	Int. I , %	d , Å	Int. I , %	d , Å	Int. I , %
1	9.972	22	9.829	7		
2	8.896	63	8.896	33	8.950 (020)	100
3	8.423	23				
4	7.817	25	7.847	15	7.930 (200)	13
5	6.746	12	6.790	11	6.780 (20-1)	9
6					5.940 (220)	3
7					5.590 (130)	5
8	5.219	43	5.232	20	5.240 (31-1)	10
9	5.092	53	5.117	22	5.120 (111)	12
10			4.866	14		
11	4.659	51	4.628	21	4.650 (13-1)	19
12	4.314	31	4.350	17	4.350 (40-1)	5
13			4.261	15		
14			4.040	45		
15					3.976 (131)	61
16	3.949	100	3.949	100	3.955 (330)	63
17					3.905 (240)	48
18					3.835 (221)	7
19					3.738 (24-1)	6
20					3.707 (041)	5
21	3.569	20	3.545	12	3.554 (31-2)	9
22	3.408	41	3.408	27	3.424 (22-2)	18
23	3.398	40			3.392 (40-2)	12
24	3.333	22	3.333	23	3.316 (002)	6
25	3.170	32	3.161	36	3.170 (42-2)	16
26			3.066	13	3.074 (13-2)	9
27					2.998 (35-1)	18
28	2.968	41	2.964	40	2.971 (151)	47
29	2.785	23	2.792	26	2.795 (62-1)	16
30	2.725	12	2.725	13	2.730 (26-1)	16
31			2.659	12	2.667 (202)	4

Таблица 2. Значения межплоскостных расстояний d (Å) и интенсивностей I (%) для образцов монтмориллонита до и после облучения в сравнении с гексагональным монтмориллонитом Montmorillonite-15A: $a = 5.169$ Å, $b = 5.169$ Å, $c = 15.02$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ [8]

№	До облучения		После облучения		PDF 2012 00-013-0135 Montmorillonite-15A [8]	
	d , Å	Int. I , %	d , Å	Int. I , %	d , Å	Int. I , %
1					15.00 (001)	100
2					5.01 (003)	60
3	4.451	100	4.442	100	4.50 (100)	80
4	4.043	30	4.025	50		
5					3.77 (004)	20
6			3.408	14	3.50	10
7	3.337	10	3.323	26	3.30 (103)	10
8			3.240	38		
9	3.208	36	3.166	50	3.02 (005)	60
10	2.550	34	2.547	16	2.58 (110)	40
11					2.50 (006)	40
12	2.112	40	2.161	19	2.26 (200)	10
13					1.88 (008)	10
14	1.689	15	1.679	39	1.70 (210)	30
15					1.50 (00 10)	50
16	1.494	29	1.495	15	1.493 (300)	50
17	1.289	10	1.277	10	1.285 (221)	20
18	1.240	5			1.243 (310)	20

Таблица 3. Значения межплоскостных расстояний d (Å) и интенсивностей I (%) для образцов палыгорскита до и после облучения в сравнении с моноклинным палыгорскитом Palygorskite Pn: $a = 17.864 \text{ \AA}$, $b = 12.681 \text{ \AA}$, $c = 5.127 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 92.23^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ [9]

№	До облучения		После облучения		PDF 2012 00-029-0855 Palygorskite [9]	
	$d, \text{ \AA}$	Int. $I, \%$	$d, \text{ \AA}$	Int. $I, \%$	$d, \text{ \AA}$	Int. $I, \%$
1	10.010	100	10.000	100	10.34 (110)	100
2					6.34 (020)	15
3					5.38 (310)	7
4	4.440	100	4.461	52	4.47 (400)	8
5	4.237	40	4.219	37	4.27 (-211)	3
6					4.11 (130)	3
7					3.95 (-301)	1
8					3.65 (420)	4
9					3.45 (330)	1
10	3.323	82	3.328	100	3.35 (-321)	2
11					3.230 (-131)	3
12	3.228	32	3.199	25	3.170 (040)	10
13	2.535	51	2.547	30	2.536 (050)	6
14	2.122	17	2.121	10	2.113 (060)	1
15			1.973	10	1.964 (910)	1
16	1.814	22	1.815	10	1.814 (070)	1
17	1.662	10	1.672	10	1.672 (271)	1
18	1.501	26	1.502	14	1.507 (181)	2
19					1.488 (12 00)	2

чек всех атомов в составе исследуемого материала с образованием соответствующих рентгеновских эмиссионных полос (РЭП). Характеристическое рентгеновское излучение РЭП для элементов третьего периода, к которым относятся кремний и алюминий минералов из класса алюмосиликатов, относится к ультрамягкой области рентгеновского спектра (УМРЭС) с нанометровыми длинами волн и энергиями до нескольких сот электроновольт, отсчитываемыми от нулевого уровня Ферми. При этом распределение интенсивности спектра каждого элемента несет информацию о локальной плотности валентных состояний вблизи атомов данного сорта.

Чувствительность к изменениям химического окружения излучающего атома является преимуществом рентгеновских эмиссионных полос. По изменениям тонкой структуры РЭП можно судить об изменении ближайшего окружения, что позволяет проводить не только элементный, но даже фазовый анализ образцов. И поскольку при исследовании РЭП используется переход валентная зона – остоновый уровень, преимуществом метода УМРЭС является относительная простота интерпретации РЭП по сравнению с оптическими зона – зонными спектрами [10–13].

Что касается основных элементов трех минералов группы алюмосиликатов кремния и алюминия, то сначала на рис. 5 мы представи-

ли зарегистрированные в единой энергетической шкале последовательно друг за другом РЭП алюминия $Al L_{2,3}$ -спектры и кремния $Si L_{2,3}$ -спектры всех трех образцов клиноптилолита (Sample 1), монтмориллонита (Sample 2) и палыгорскита (Sample 3) до и после облучения слабым импульсным магнитным полем (71 мТл). Верхние спектры на этом рисунке принадлежат эталонным образцам SiO_2 и Al_2O_3 . В дипольном приближении правил отбора при рентгеновских переходах $Si L_{2,3}$ - и $Al L_{2,3}$ -спектры отражают распределение плотности $3s, p$ (d)-состояний этих элементов в валентной зоне соответствующих минералов. При этом второй высокоэнергетический главный максимум этих спектров соответствует гибридизации валентных $3s, p$ -состояний с $O 2p$ -состояниями кислорода, т. е. отражает ионно-ковалентные связи кремний-кислородных и алюминий-кислородных тетраэдрических связей.

При анализе спектров на рис. 5 сразу отметим лишь слабое повышение интенсивности в области 60–72 эВ по сравнению с фоном на месте РЭП полосы алюминия $Al L_{2,3}$ по сравнению с интенсивной $Si L_{2,3}$ -полосой. Это обстоятельство связано, прежде всего, со значительно меньшим содержанием алюминия по сравнению с кремнием в химических формулах всех исследуемых минералов. Следующее заметное повышение интенсивности с максимумом при 76 эВ соответствует так называемому длинноволновому/

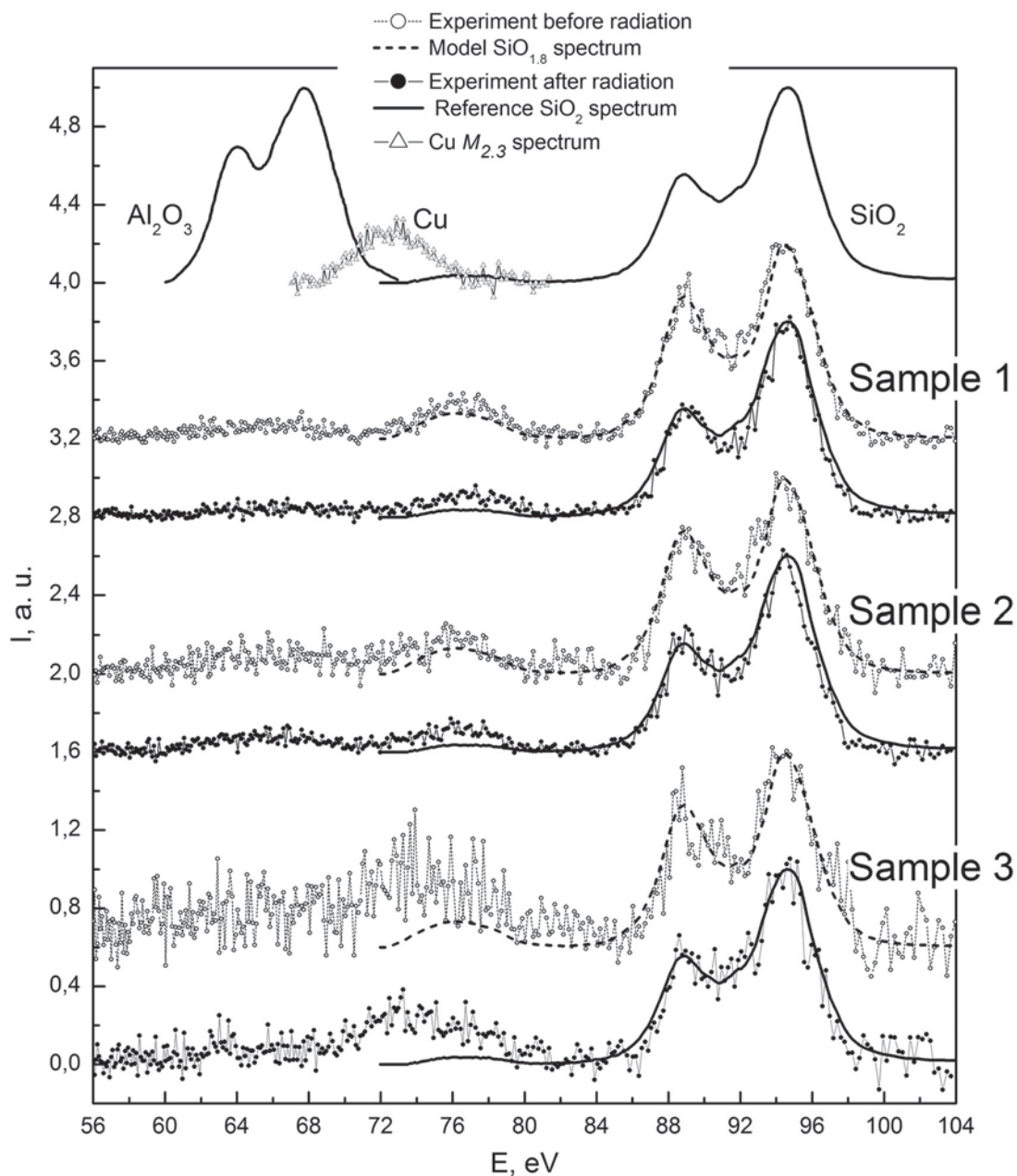


Рис. 5. УМРЭС спектры Al $L_{2,3}$ и Si $L_{2,3}$ клиноптилолита (Sample 1), монтмориллонита (Sample 2) и палыгорскита (Sample 3) до (тонкие линии с кружками) и после воздействия СИЭМП (линии с черными точками). Самые верхние спектры принадлежат эталонным образцам SiO_2 и Al_2O_3

низкоэнергетическому сателлиту Si $L_{2,3}$ -спектра, отражающему взаимодействие Si $3s,p$ + O $2s$ в O $2s$ -подзоне кислорода, т. е. обусловлен количеством кислорода, связанного с кремнием. Повышение интенсивности в этой области слабого спектра палыгорскита связано с наложением Cu $M_{2,3}$ -спектра меди, из которой изготовлен держатель образца.

На следующих рис. 6–8 мы приводим отдельно для каждого минерала результаты моделирования Si $L_{2,3}$ -спектров кремния с использова-

нием эталонных спектров субоксидов кремния разного состава и диоксида кремния и последующей подгонки к экспериментальным спектрам [15, 16], которая проводилась для определения фазового состава оксидов кремния в образцах до и после воздействия СИЭМП.

Результаты моделирования Si $L_{2,3}$ -спектров показали, что все исходные образцы содержат только 40 % фазы стехиометрического диоксида SiO_2 , а остальные 60 % составляет субоксид кремния $\text{SiO}_{1,7}$, который является, по

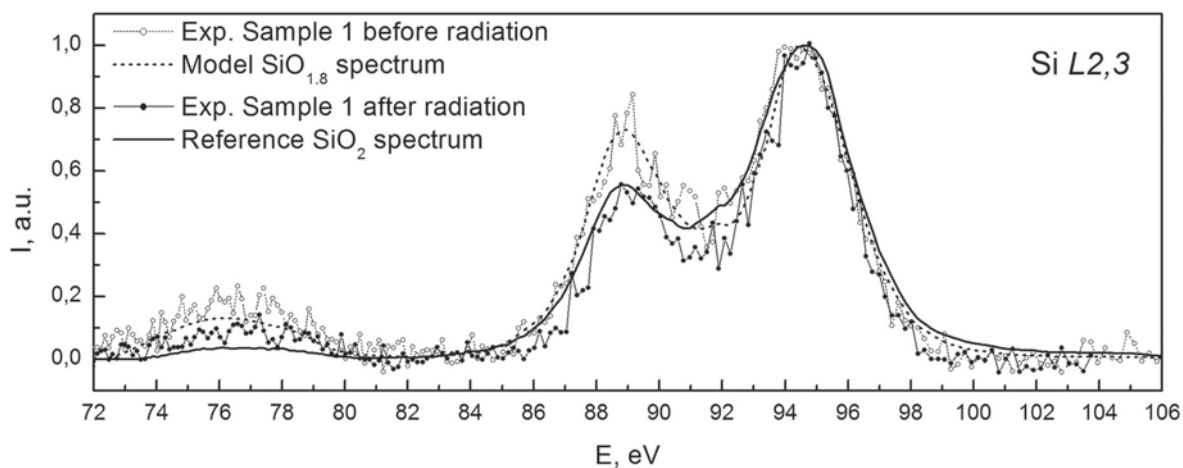


Рис. 6. УМРЭС Si L_{2,3}-спектры клиноптилолита (Sample 1) до (тонкая линия с кружками) и после (линия с черными точками) воздействия СИЭМП

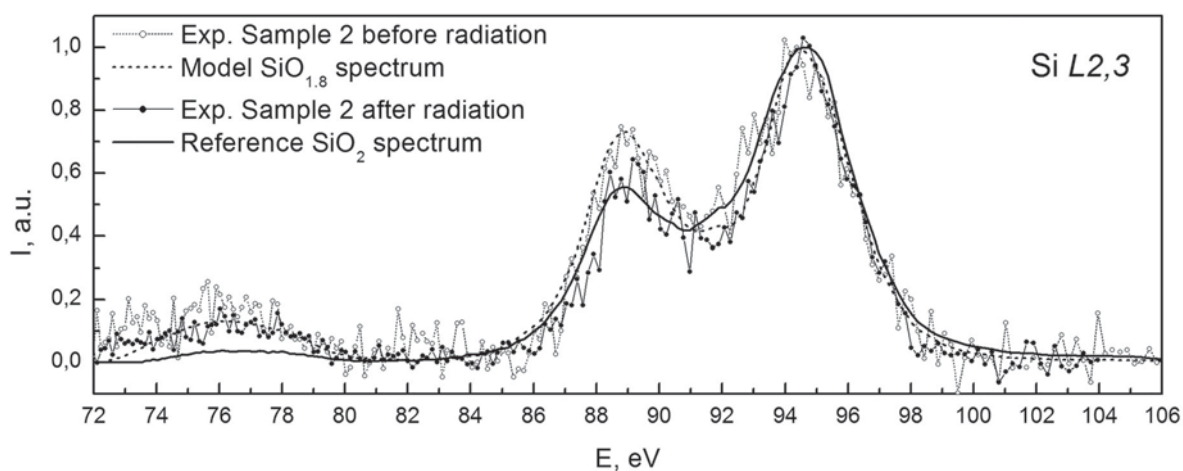


Рис. 7. УМРЭС Si L_{2,3}-спектры монтмориллонита (Sample 2) до (тонкая линия с кружками) и после (линия с черными точками) воздействия СИЭМП

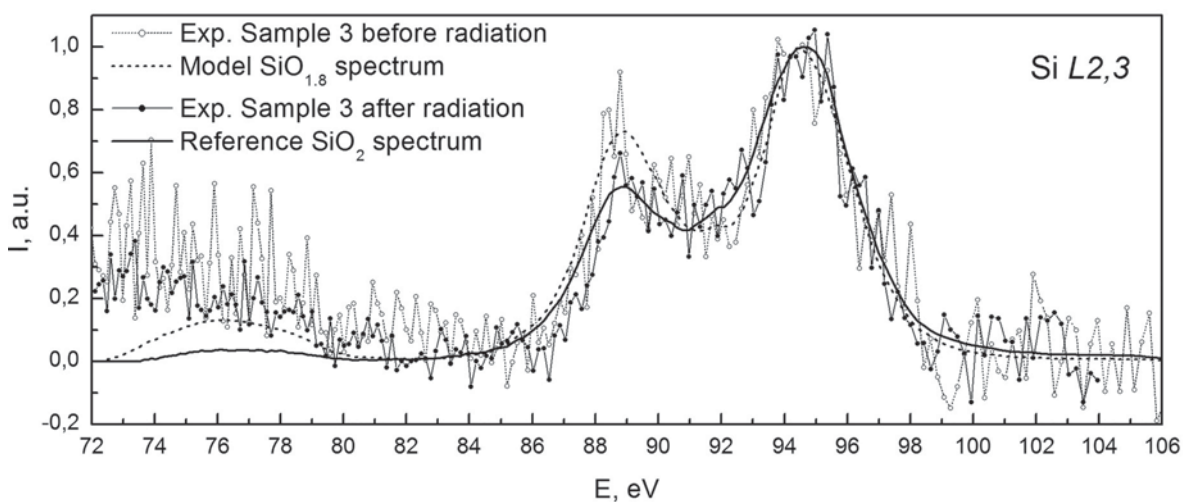


Рис. 8. УМРЭС Si L_{2,3}-спектры пalyгорскита (Sample 3) до (тонкая линия с кружками) и после (линия с черными точками) воздействия СИЭМП

сути, нестехиометрическим диоксидом с многочисленными кислородными вакансиями. Таким образом, средне-взвешенный статистически распределенный состав окисленного кремния в исходных алюмосиликатах составляет $\text{SiO}_{1.8} = 40\% \text{SiO}_2 + 60\% \text{SiO}_{1.7}$.

После облучения (сплошные линии с черными точками на рис. 6–8) во всех образцах преобладающей фазой становится диоксид кремния SiO_2 . При этом в облученных клиноптилолите (рис. 6) и палыгорските (рис. 8) стехиометрическая фаза SiO_2 – единственная, а в облученном монтмориллоните (рис. 7) ее преобладание после облучения поднялось до 80 %, но не достигло 100 %, как в двух других образцах.

Тем не менее, существенное залечивание дефектов в виде многочисленных вакансий по кислороду в кремний-кислородных тетраэдрах исходных минералов под воздействием СИЭМП может происходить в результате перехода на места вакансий ионов кислорода из адсорбированного образцами воздуха, или из сверхстехиометрического кислорода от молекул структурированной воды минералов H_2O или групп OH .

4. Заключение

Сравнивая экспериментальные результаты по исследованию воздействия слабого импульсного электромагнитного поля на порошки трех минералов из группы естественных алюмосиликатов, идентифицированных нами как клиноптилолит [7] $\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, монтмориллонит [8] $\text{Ca}_{0.2}(\text{AlMg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и палыгорскит $\text{MgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [9], двумя различными методами: РД и УМРЭС, можно заключить, что оба метода, каждый по своему, зарегистрировал заметные изменения в образцах, которые сохраняются, по крайней мере, по истечении 48 часов после облучения СИЭМП.

Метод УМРЭС зафиксировал изменения в локальном окружении кремния атомами кислорода с изменением средней стехиометрии от $\text{SiO}_{1.8}$ в исходных образцах до близкой или равной SiO_2 в облученных СИЭМП, происходящие в результате заполнения вакансий в кремний-кислородных тетраэдрах кислородом, скорее всего, из адсорбированного воздуха.

К сожалению, зарегистрировать подобные изменения в алюминий-кислородных тетраэдрах не удалось по причине малого содержания алюминия в образцах.

Тем не менее, локальные изменения ближнего порядка, наблюдаемые методом УМРЭС в составе кремний-кислородных тетраэдров, вли-

яют на атомное строение кристаллических решеток всех трех алюмосиликатов и проявляются в виде одной-двух сверхструктурных линий, появляющихся на дифрактограммах образцов после облучения СИЭМП.

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. Гак Е. З., Рик Т. Р. О влиянии постоянного магнитного поля на кинетику движения ионов в водных растворах сильных электролитов. *Доклады АН СССР*. 1967;175(4): 856–858.
2. Мартынова О. И., Гусев Б. Т., Леонтьев Е. А. К вопросу о механизме влияния магнитного поля на водные растворы солей. *Успехи физических наук*. 1969;98: 25–31.
3. Чеснокова Л. Н. *Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем*. М.: Цветметинформация; 1971. 75 с.
4. Kronenberg K. Experimental evidence for the effects of magnetic fields on moving water. *IEEE Transactions on Magnetics*. 1985;21(5): 2059–2061. DOI: <https://doi.org/10.1109/tmag.1985.1064019>
5. Котова Д. Л., Артамонова М. И., Крысанова Т. А., Василенко М. С., Новикова Л. А., Бельчинская Л. И., Петухова Г. А. Влияние воздействия импульсного магнитного поля на гидратационные свойства клиноптилолита и глауконита. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2018;54(4): 327–331. DOI: <https://doi.org/10.7868/s0044185618040010>
6. Вернадский В. И., Курбатов С. М. *Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги*. 4 изд. М.– Л.; 1937. 378 с.
7. CPDS - International Center for Diffraction Data. PDF Card 2012 00-039-1383
8. CPDS - International Center for Diffraction Data. PDF Card 2012 00-013-0135
9. CPDS - International Center for Diffraction Data. PDF Card 2012 00-029-0855
10. Зимкина Т. М., Фомичев В. А. *Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия*. Ленинград: изд-во ЛГУ; 1971. 132 с.
11. Шулаков А. С., Степанов А. П. Глубина генерации ультрамягкого рентгеновского излучения в SiO_2 . *Поверхность. Физ. Хим. Мех.* 1988;10: 146–150.
12. Терехов В. А., Тростянский С. Н., Селезнев А. Е., Домашевская Э. П. Изменение плотности локализованных состояний в поверхностных слоях аморфного гидрогенезированного кремния при

вакуумтермических отжигах. *Поверхность. Физ. Хим. Мех.* 1988;5: 74–80.

13. Domashevskaya E. P., Peshkov Y. A., Terekhov V. A., Yurakov Y. A., Barkov K. A. Phase composition of the buried silicon interlayers in the amorphous multilayer nanostructures $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})/a\text{-Si:H}]_{41}$ and $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_{41}$. *Surf. Interface Anal.* 2018;50(12-13): 1265–1270. DOI: <https://doi.org/10.1002/sia.6515>

14. Мануковский Э. Ю. Электронная структура, состав и фотолюминесценция пористого кремния. *Автореф. дисс. ... канд. физ. -мат. наук.* Воронеж: ВГУ; 2000. 16 с.

15. Домашевская Э. П., Терехов В. А., Турищев С. Ю., Прижимов А. С., Харин А. Н., Паринова Е. В., Румянцева Н. А., Усольцева Д. С., Фоменко Ю. Л., Беленко С. В. Атомное и электронное строение аморфных и нанокристаллических слоев полуизолирующего кремния, полученных методом химического осаждения при низком давлении. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2015;12: с 24–33.

Информация об авторах

Бельчинская Лариса Ивановна, д. т. н., профессор, заведующий кафедрой химии, Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г. Ф. Морозова, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: chem@vglta.vrn.ru. ORCID iD: <http://orcid.org/0000-0003-3921-8018>.

Жужукин Константин Викторович, аспирант, Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г. Ф. Морозова, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: chem@vglta.vrn.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7093-3274>.

Барков Константин Александрович, аспирант, заведующий лабораторией кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: barkov@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8290-1088>.

Ивков Сергей Александрович, аспирант, ведущий электроник, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ivkov@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1658-5579>.

Терехов Владимир Андреевич, д. ф.-м. н., профессор, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ftt@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0668-4138>.

Домашевская Эвелина Павловна, д. ф.-м. н., профессор, заведующая кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ftt@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6354-4799>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.