



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.77

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11869

Адсорбционное исследование особенностей распределения заряда высокозарядных смектитов

Сергей Вячеславович Закусин,

Борис Владимирович Покидько[✉], Виктория Валерьевна Крупская

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН), Москва, Россия, pokidko2000@mail.ru[✉]

Аннотация. В работе рассмотрены результаты оценки распределения плотности заряда слоев смектитов из бентонитовой провинции респ. Казахстан (м-я Таганское и Динозавровое) т.н. алкиламмонийным методом. Метод основан на исследовании взаимодействия гомологического ряда жирных аминов с поверхностью смектитов. Органические катионы формируют на базальных поверхностях мономолекулярные и бимолекулярные адсорбционные слои. Это позволяет провести анализ зависимости положения максимума дифракции в малоугловой области от посадочной площади органического катиона и получить распределение плотности заряда по слоям смектита. Результаты, полученные для исследованных образцов, показывают близкий состав монтмориллонита: во всех случаях смектиты характеризуются значительной плотностью заряда с различной долей высокозарядных слоев (емкость катионного обмена – 120-130 мг-экв/100 г). Полученные данные о распределении заряда сопоставлены с некоторыми адсорбционными и коллоидно-химическими характеристиками смектитов, включая значения их емкостей катионного обмена. В тоже время, такие технологические параметры, как эффективная вязкость водных дисперсий, несмотря на близкое распределение заряда, значительно различаются и показывают резкую зависимость от доли катионов натрия в обменном комплексе.

Ключевые слова: бентонит, монтмориллонит, Таганское месторождение, распределение плотности заряда, алкиламмонийный метод, метод Cu-trien.

Благодарности: рентгенодифракционные исследования проведены при использовании оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития МГУ им. М.В. Ломоносова. Исследования выполнялись в рамках реализации темы государственного задания ИГЕМ РАН.

Для цитирования: Закусин С.В., Покидько Б.В., Крупская В.В. Адсорбционное исследование особенностей распределения заряда высокозарядных смектитов // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, № 6. С. 1080-1093.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11869>

Original article

Adsorption study of the charge distribution features of highly charged smectites

Sergey V. Zakusin, Boris V. Pokidko[✉], Viktoriya V. Krupskaya

Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, pokidko2000@mail.ru[✉]

Abstract. The study examines the results of assessing the charge density distribution of smectite layers from the bentonite province of the Republic. Kazakhstan (Taganskoye and Dinosaurovoye fields) by alkylammonium method. The method is based on the study of the interaction of a homologous series of fatty amines with the surface of smectites. Organic cations form monomolecular and bimolecular adsorption layers on the basal surfaces. This allows the analysis of the dependence of the position of the diffraction maximum in the small-angle region on the bounding area of the organic cation and to obtain the charge density distribution over the



smectite layers. The results obtained for the studied samples show a similar composition of montmorillonite: in all cases, smectites were characterized by a significant charge density with a different proportion of highly charged layers (cation exchange capacity – 120-130 mEq/100 g). The obtained data on charge distribution were compared with some adsorption and colloid-chemical characteristics of smectites, including the values of their cation exchange capacities. At the same time, such technological parameters as the effective viscosity of aqueous dispersions, despite the close charge distribution, differed significantly and showed a sharp dependence on the proportion of sodium cations in the exchange complex.

Keywords: bentonite, montmorillonite, Taganskoe deposit, charge density distribution, alkylammonium method, Cu-trien method.

Acknowledgments: X-ray diffraction studies were carried out using equipment purchased using the funds of the Development Program of Lomonosov Moscow State University. The research was carried out as part of the state assignment of the Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences.

For citation: Zakusin S.V., Pokidko B.V., Krupskaya V.V. Adsorption study of the charge distribution features of highly charged smectites. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(6): 1080-1093. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11869>

Введение

Бентонитовые глины месторождений р-на озера Зайсан на северо-востоке респ. Казахстан (Таганское и Динозавровое месторождения) характеризуются существенными промышленными запасами, а также высокой степенью чистоты отдельных участков и горизонтов, содержащих 80, 90 и даже свыше 95% порообразующего минерала из группы смектита – монтмориллонита (ММ) [1, 2]. При этом бентониты указанных месторождений имеют высокие адсорбционные и ионообменные показатели и могут быть использованы практически для любых областей промышленного применения, начиная с фармацевтики, заканчивая производством бентонита буровых марок.

Единственная широко применяемая для оценки адсорбционной способности и качества бентонитовых глин характеристика заряда смектитов – показатель емкости катионного обмена (ЕКО) [3] – во многих случаях дает неполное либо искаженное представление о заряде смектитов, поскольку зависит от содержания смектита и состава обменного комплекса. Даже при использовании комплексного подхода (фракционирование, перевод в монокатионную Na^+ -форму, количественный фазовый анализ), получаемые на практике значения ЕКО отражают лишь среднее состояние заряда всех фракций смектитов, имеющих в образце. Те же недостатки имеет известная

методика оценки содержания ММ по адсорбции Родамина БЖ [4]). В большинстве случаев методы демонстрирует либо завышенные - свыше 100% содержания монтмориллонита [5] и непропорционально высокие значения ЕКО (до 120-140 мг-экв/100 г), либо, напротив, существенно заниженные (до 30-50 мг-экв/100 г) значения ЕКО. Подобные цифры не дают объективной информации о бентонитах исследованных месторождений и не позволяют дифференцировать эти глины, в том числе для разработки оптимальных направлений их промышленного использования. Аналогичным образом достаточно бесполезным и часто несущим ошибочную информацию, является метод оценки средней величины заряда по результатам химического анализа (т.н. метод структурных формул), который бесполезен без использования количественного фазового анализа, информации о составе обменного комплекса, содержании примесей, и дает информацию лишь об усредненной величине заряда (плотности заряда) всех частиц.

Высокий интерес к информации о детальном строении ММ в бентонитовых глинах связан с применением высококачественных бентонитов Таганского и Динозаврового месторождений в таких областях промышленности, как катализ, медицинская и косметическая промышленность, полимерные композиты и в других направлениях тонкой химической технологии и нанотехнологии. Для подобных

областей применения указанные бентониты имеют широкую перспективу, однако требуется разработка и оптимизации технологий их селективной добычи, активации, очистки, органомодификации и др.

Наиболее важной и основополагающей особенностью строения смектитовых глин, включая бентониты, содержащие ММ в качестве порообразующего минерала, является, как известно [6], наличие изоморфных замещений в кристаллической структуре. Свойства частиц и пород зависят не только от суммарной и усредненной характеристики числа таких замещений, которую отражает значение ЕКО, но и от локализации и плотности распределения зарядов в кристаллической структуре и на поверхности смектитов.

Алкиламмонийный метод, впервые предложенный Лэгали (G.Lagaly) с соавторами, является, по сути, единственным и безальтернативным методом оценки распределения плотности отрицательно заряженных активных центров на базальных поверхностях способных к набуханию глинистых минералов (смектиты, вермикулит и пр.) [7,8]. В русскоязычной периодической и иной научной литературе полностью отсутствуют экспериментальные работы с использованием данной методики, несмотря на то что информация о методе доступна несколько десятилетий и была коротко изложена в русскоязычной периодической литературе [9] еще в конце 60-х годов прошлого века.

Сущность метода заключается в обработке глинистых образцов гомологическим рядом алкиламмонийных катионов (NH_3R^+) с различной длиной алкильного радикала (R – алкильный радикал, N_c – число атомов углерода в алкильной цепи углеводородного радикала). В результате адсорбции на базальных поверхностях смектитов за счет интеркаляции катионов происходит фиксированное (квантованное) увеличение межплоскостного расстояния на величину, соответствующую

высоте (диаметру) горизонтально вытянутой алкильной цепочки (порядка 0.4 нм). Наиболее информативным является переход от горизонтального мономолекулярного слоя к горизонтальному бимолекулярному слою, и соответствующее этому переходу изменение межплоскостных расстояния от примерно 1.4 до примерно 1.8 нм (см. ниже). В том случае если распределение плотности заряда однородно по всему образцу (все слои имеют одинаковый равномерный характер изоморфных замещений) указанное изменение строения адсорбционного слоя происходит скачкообразно, в момент, когда посадочная площадь катиона становится равной либо превышает площадь локализации единичного заряда (при условии удаления с поверхности всех «лишних» сверхэквивалентных органических катионов). Таким образом для минералов с гомогенным распределением зарядов по поверхности характерен скачкообразный переход от моно- к бислойной ориентации при соответствующем изменении длины радикала на 1 метиленовую группу. Для природных образцов характерно наличие слоев с различной плотностью заряда, а также с неравномерным распределением плотности заряда в пределах одного слоя. При неравномерном распределении заряда, переход между монослойной и бислойной ориентацией катионов размыт, т.е. проявляется с определенным градиентом в серии органомодифицированных образцов. Методика интерпретации экспериментальных данных для получения информации о распределении слоев по плотности заряда была предложена в работах [8, 10] и более ранних (см. ссылки в работах [8, 10]). Кроме того, одна из важных притягательных черт алкиламмонийного метода – отсутствие необходимости специальной подготовки образцов и выделения тонких фракций для анализа, подразумевающих манипуляции с образцом (мно-

гие манипуляции по тем или иным причинам искажают результаты оценки плотности заряда).

Таким образом, алкиламмонийный метод позволяет оценить массовое распределение слоев смектита по плотности заряда в образце, то есть косвенно – выявить долю энергетических центров с различной энергией адсорбции, различной селективностью по отношению к тем или иным адсорбтивам, и в последующем оценить роль и вклад различных адсорбционных центров в процессы адсорбции, структурообразования и пр. Можно разумно предположить, что распределение плотности заряда может играть определяющую роль в распределении энергии активации десорбции, влияя на степень фиксации радионуклидов на поверхности бентонитов, применяемых в качестве компонентов инженерных барьеров безопасности при выводе из эксплуатации ядерных и радиационно-опасных объектов и в пунктах хранения/захоронения радиоактивных отходов [11, 12].

В повсеместной практике оценки адсорбционной способности и заряда смектитов обычно используются различные методики определения эффективных значений ЕКО, причем значения ЕКО могут быть сопоставлены с величиной средней плотности заряда (см. уравнение (1) при известном значении молярной массы структурной формульной единицы (SU) или, чаще, половины структурной формульной единицы (hSU), которая для идеализированного бентонита, имеющего заряд, $0.33e^-$ на половину формульной единицы записывается в виде $(Na^+)_{0,33}(Al_{1,67}, Mg_{0,33})[(Si)_4O_{10}]*(OH)_2 nH_2O$ и имеет молярную массу 366 г/моль).

Для ММ с известным значением площади участка базальной поверхности, ab , соответствующего hSU – $46.5A^2$ [8] значение ЕКО (значение, выражаемое в количестве заряда в мг-экв, отнесенном к массе сорбента, то есть в мг-экв/100 г) может быть пересчитано в величину средней плотности заряда, отражающую

отношение количества заряда к площади поверхности. Чаще плотность заряда выражается в единицах заряда электрона, e^- , отнесенных к половине формульной единицы (e^-/hSU).

$$EKO = \frac{100000 \cdot \xi_{cp}}{M_{hSU}}, \quad (1)$$

где ξ_{cp} – средняя плотность заряда (e^-/hSU), M_{hSU} – молярная масса половины структурной формульной единицы ММ (г/моль).

В настоящей работе для сопоставления результатов оценки средней плотности заряда при определении ЕКО использовался метод адсорбции комплекса меди (II) с триэтилтетраамином (ТЭТА) – т.н. метод Cu-trien. Данный метод оценки ЕКО является практически инвариантным по отношению к образцам с любым составом обменных катионов, что делает его привлекательным для применения (наряду с существенной простотой методики) [13]. Применение определенных методических и экспериментальных подходов, используемых в данной работе (см. ниже), позволяет приблизить эффективные значения ЕКО ($EKO_{эф}$) к истинным ($EKO_{ист}$). В последнем случае ЕКО должно соответствовать точному числу изоморфных замещений в кристаллической структуре смектитов [5]. К данной величине можно приблизиться, имея информацию о количественном содержании смектита в образце (данные количественного рентгенофазового анализа) и экспериментальную возможность учета вклада рН-зависимого заряда боковой поверхности частиц в адсорбцию ионов-вытеснителей, используемых при определении ЕКО).

Таким образом, целью настоящей работы являлось детальное изучение базовой характеристики – распределения плотности заряда – в смектитах промышленно перспективных месторождений Таганское и Динозавровое с использованием алкиламмонийного метода и традиционных адсорбционных методов определения ЕКО.

Таблица 1. Характеристика исследованных образцов бентонитов 14-го горизонта
Table 1. Characteristics of the studied samples of bentonites of the 14th horizon

| Месторождение/обозначение | Участок | Цвет образца |
|---------------------------|--|--------------|
| ТБ-з-1 | Таганский бентонит, западный участок | серый |
| ТБ-з-2 | Таганский бентонит, Западный участок, штабель, п.103 | серо-розовый |
| ТБ-в-3 | Таганский бентонит, Восточный участок, | серый |
| ДБ | Динозавровое месторождение | красный |

Экспериментальная часть

В работе исследовались бентониты и смектиты месторождений Таганское (далее ТБ) и Динозавровое (далее ДБ), которые располагаются в пределах одной бентонитоносной провинции [2], причем образцы были отобраны в пределах одних и тех же продуктивных пластов. Для исследования был выбран продуктивный пласт (14й горизонт) с наиболее высокими показателями качества. В качестве основных объектов исследования в настоящей работе были использованы три образца бентонитовой глины Таганского месторождения и 1 образец бентонитовой глины Динозаврового месторождения. При этом образцы были подобраны таким образом, что участки их отбора отстояли друг от друга на различные и достаточно значительные расстояния, что позволило оценить предположительные изменения в распределении плотности заряда смектитов на разных участках месторождения. Во всех случаях анализировались порошкообразные продукты, полученные путем измельчения комовых бентонитов, селективно добытых, складированных в штабеля (усредненные пробы). В случае ТБ, Западный участок, для анализа брались образцы из двух разных штабелей. Характеристика исследованных образцов представлена в таблице 1.

Взятые для исследования комовые образцы (влажностью порядка 12-15%) высушивались в мягких условиях (температура не более 40°C), и при достижении влажности достаточной для измельчения (10-11%) механически измельчались в агатовой ступке до размеров менее

71 мкм (100% прохождение частиц через сито 0.071 мм). Содержание обменных катионов K, Na, Ca и Mg в природных бентонитах определялось путем многократного вытеснения катионов 0,15M NH₄Cl в 80% этаноле [14] с последующей сублимацией хлорида аммония при 350°C, растворением оставшихся солей в разбавленной HCl и определением катионов методом атомно-адсорбционного анализа на атомно-эмиссионном спектрометре Optima 3300RL.

Для определения значения ЕКО смектитов монокатионные Na⁺-формы бентонитов получали путем четырехкратной обработки измельченного бентонита 1M раствором NaCl (ч.д.а.) с последующей 2-х кратной отмывкой от избытка NaCl дистиллированной водой на центрифуге при RCF 5000. Тонкодисперсную фракцию монокатионной бентонитовой глины, имеющую условные размеры <0.5 мкм, выделяли путем повторного диспергирования в воде и центрифугирования в течение 20 мин. с последующей декантацией надосадочной дисперсии. Полученную дисперсию промывали избытком воды и осаждали на скоростной центрифуге (20600 g) 30-45 мин. Чистоту образца подтверждали методом РФА (содержание смектитов 99%).

Определение ЕКО природных бентонитов и фракций методом Cu-trien, имеющим величину среднего стандартного отклонения – 5.4%, проводили в соответствии с [15]. с использованием CuSO₄·5H₂O (ч.д.а.), а также ТЭТА

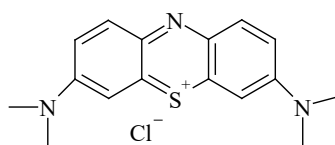


Рис. 1. Структурная формула катионного красителя МГ
Fig. 1. Structural formula of the cationic dye MG

(Sigma Aldrich), для которых было установлено точное содержание воды и концентрации активных веществ (для ТЭТА – 96.3% масс.). При определении ЕКО по методу Cu-trien для оценки адсорбции применялся спектрофотометр «Эксперт-003» (ООО «Эконикс-Эксперт», фотометрирование проводилось при длине волны 615 нм. В каждом случае проводилось не менее 3-х параллельных определений ЕКО. Кроме того, ЕКО оценивали по известной методике по адсорбция катионного красителя метиленового голубого (МГ) [3] с использованием ч.д.а. реактива (рис. 1).

Для анализа бентонитов алкиламмонийным методом (далее метод АА) серии модифицированных бентонитов получали с использованием природных образцов бентонитов путем обработки и водными либо водно-этанольными растворами алкиламинов, нейтрализованных до рН=6.5 с рекомендованными концентрациями [8, 16]. Нейтрализацию растворов аминов проводили путем добавления требуемых количеств HCl, значение рН устанавливали пи помощи иономера «Экотест-120» (НПП «Эконикс»), откалиброванного по буферным растворам, с точностью определения не менее 0.01 ед. рН.

Для получения органомодифицированных бентонитов были использованы импортные реагенты высокой степени чистоты – серия алкиламинов с длинами углеводородных радикалов (C₇ – гептиламин, 99%, Sigma-Aldrich, C₈ – октиламин, C₉ – нониламин, 98%, Sigma-Aldrich), C₁₀ – дециламин, 99%, Acros, C₁₂ – додециламин, 98%, C₁₄ – тетрадециламин, 98%, Sigma-Aldrich, C₁₆ – гексадециламин, 98%, Sigma-Aldrich и C₁₈ – октадециламин, 97%, Acros.

Для подготовки образцов модифицированных бентонитов в соответствии с рекомендованными методиками проводилась двукратная обработка навесок бентонита избытком водных либо водно-спиртовых растворов солянокислых аминов. Каждая из двух стадий насыщения амином, в соответствии с рекомендациями, осуществлялась в течение 24 ч при температуре 65°C при периодическом механическом перемешивании. После повторной обработки и удаления надосадочной жидкости, осадки органо-бентонитов промывались на центрифуге 5 раз избытком 95% этанола и затем 8-12 раз (в зависимости от длины радикала) избытком 50% этанола, после чего осадки сушились на воздухе и затем при 65°C. Полученные образцы измельчались в агатовой ступке, досушивались до постоянной массы при 65°C и затем исследовались методом рентгеновской дифракции в малоугловой области в виде неориентированных препаратов с использованием дифрактометра (ULTIMA-IV (Rigaku, Япония), рабочий режим – 40 кВ, 40 мА, медное излучение, никелевый фильтр, диапазон измерений – 2-11° 2θ, шаг по углу сканирования 0.02° 2θ). Полученные рентгеновские дифракционные картины обрабатывались с получением аналитической зависимости массовой доли слоев с бислойной ориентацией от положения максимума дифракции (d₀₀₁) в соответствии методикой и таблицами Легали, приведенными в [8, 16].

Расчеты плотности заряда проводились с учетом т.н. краевого эффекта – эффекта изменения посадочной площади катионов вследствие вклада боковой поверхности, являющегося функцией размера первичных частиц. Для определения

Таблица 2. Результаты оценки ЕКО и состава обменного комплекса природных бентонитов и Na⁺-форм тонкодисперсных фракций (мг-экв/ 100 г)

Table 2. Results of assessment of CEC and composition of the exchange complex of natural bentonites and Na⁺ forms of finely dispersed fractions (mg-equiv/100 g)

| Образец | Обменные катионы | | | | | ЕКО (Cu-trien) | | ЕКО (МГ) | |
|---------|------------------|------------------|------------------|----------------|-------|----------------|--------------------------|----------|--------------------------|
| | Na ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | K ⁺ | Сумма | Природн. | Na ⁺ -фракция | Природн. | Na ⁺ -фракция |
| ТБ-з-1 | 36.5 | 30.6 | 26.6 | 0.8 | 94.4 | 94.3 | 104.4 | 85.5 | 125.7 |
| ТБ-з-2 | 38.2 | 27.7 | 22.8 | 0.8 | 90.5 | 91.3 | 103.5 | 89.6 | 124.5 |
| ТБ-в-3 | 12.3 | 42.0 | 31.7 | 0.7 | 86.6 | 83.2 | 105.0 | 79.2 | 123.0 |
| ДБ | 29.6 | 33.9 | 19.9 | 0.9 | 84.3 | 78.2 | 106.3 | 81.6 | 120.8 |

размера первичных частиц использовали метод DLS и анализатор размеров частиц Zetasizer NanoZS (Malver). Для фиксации размеров первичных частиц готовили 0.01% водные дисперсии природных и Na⁺-форм тонкодисперсных фракций при фоновом содержании индифферентного электролита (NaCl) 1мМ.

В качестве одной из коллоидно-химических характеристик бентонитов, отражающей в том числе возможное влияние плотности заряда частиц на их свойства, в работе была определена величина эффективной вязкости (apparent viscosity, далее AV) – важный технологический параметр, характеризующий способность к диспергированию, структурообразованию, связующей способности. Для измерений готовились 3% суспензии бентонитов. Природные формы бентонитов переводились в Na⁺-формы путем активации 6% кальцинированной соды (Na₂CO₃ (ч.д.а.). Активация проводилась сухим способом (смешение порошков бентонита с содой) непосредственно перед приготовлением суспензий, которые получали путем механического диспергирования порошков на верхнеприводном смесителе (смеситель Воронеж-3, скорость вращения 12000 об/мин, время смешения 15 мин). Определение реологических показателей проводилось с использованием ротационного вискозиметра Fann 35A с системой воспринимающих элементов типа цилиндр в цилиндре (ротатор – внешний цилиндр). Величину AV определяли на скорости 600 об/мин, соответствующей скорости сдвига – 1022 с⁻¹.

Обсуждение результатов

В таблице 2 приведены результаты оценки состава обменных катионов и средние значения величины ЕКО исследованных бентонитов. Представленные данные показывают, что все исследованные бентониты обладают высокими величинами ЕКО, а Na⁺-формы тонкодисперсных фракций, представленных на 99% монтмориллонитом, характеризуются близкими значениями ЕКО (по Cu-trien), при этом метод МГ показал большие вариации значений, связанные с чувствительностью метода к составу обменного комплекса смектитов.

Следует отметить, что оценка ЕКО валовых природных образцов методом Cu-trien является наиболее объективным показателем качества бентонита, эта величина не зависит от природы катионов, и отражает два основных показателя смектитов – (1) содержание смектита в бентоните и (2) плотность (среднюю) заряда на поверхности частиц. По всей видимости, получение точной информации о средней величине ЕКО смектитов и, соответственно, о средней плотности заряда смектитов, не представляется возможным по данным адсорбционных измерений, в связи со следующими причинами:

1) При выделении тонкой фракции вместе с примесями может происходить и происходит потеря определенной доли низкозарядной (наиболее агрегированной) фракции смектита, что искажает результаты оценки ЕКО в сторону более

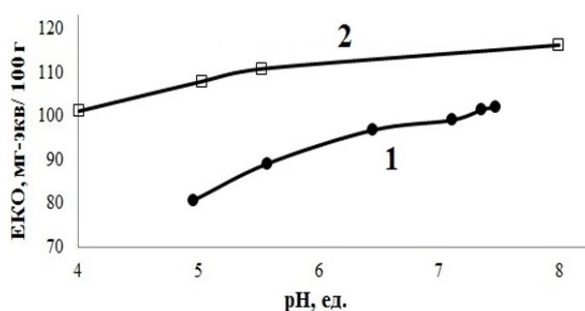


Рис. 2. pH-зависимость величины ЕКО (Cu-trien) для (1) – ТБ-з-1 и (2) – Na⁺-формы тонкодисперсной фракции образца.

Fig. 2. pH dependence of the CEC value (Cu-trien) for (1) – TB-z-1 and (2) – Na⁺ forms of the finely dispersed fraction of the sample

высоких значений, при этом потери фракций смектита могут количественно варьироваться в зависимости от образца, в частности по причине различий в вязкости суспензий. Так, например, в случае ТБ (западный участок) были получены значения ЕКО по Cu-trien в диапазоне от 100 до 118 мг-экв/100 г в зависимости от длительности и последовательности операций при переводе в монокатионную форму и выделении фракции. Аналогичным образом (от 105 до 130 мг-экв/100 г) во фракциях колеблются значения ЕКО, определяемые по адсорбции МГ.

2) Величина адсорбции (ЕКО) даже при использовании столь точного метода, как метод Cu-trien, проявляет pH-зависимость. В ряде случаев метод дает относительно небольшое завышение величины ЕКО за счет вклада гидроксильных групп, несущих определенный отрицательный заряд в нейтральной и слабощелочной среде, указанное завышение составляет обычно 5-10% и зависит от pH среды и удельной поверхности (размеров) частиц, то есть доли боковой поверхности в общей удельной поверхности. В [17] (также как в ряде других работ) предлагается производить корректировку величины ЕКО, используя величину ЕКО, определяемую при значениях pH=5. Такой подход является уместным, однако, в свою очередь, требует внесения точной поправки на зависимость коэффициент молярного поглощения от pH (снижение

pH приводит к частичному протонированию ТЭТА и изменению электрохимического равновесия в растворе).

В качестве примера на рисунке 2 представлена экспериментальная зависимость ЕКО (с учетом pH-зависимости коэффициента молярного поглощения) для ТБ и Na⁺-формы его тонкой фракции ТБ (образец ТБ-з-1). Для анализа использовалась тонкая фракция, в которой, вероятно, произошла частичная потеря низкозарядного смектита (начальное значение ЕКО – 116 мг-экв/100 г).

Из представленных данных следует, что истинное значение ЕКО однозначно ниже определяемого в нейтральной или слабощелочной среде, однако нет четкого критерия – при каком значении pH следует принимать результат определения ЕКО за истинный.

Таким образом (а также учитывая огромные ошибки и сложности в определении структурных формул), по нашим представлениям, для детальной оценки распределения заряда в смектитах АА метод является наиболее адекватным.

Оценка средней плотности и распределения плотности заряда смектитов методом АА. Поскольку расчет по методу АА предполагает использование информации о предположительных размерах частиц, предварительно методом DLS определялись средние гидродинамические диаметры фракции первичных частиц смектитов. С этой целью было проведено

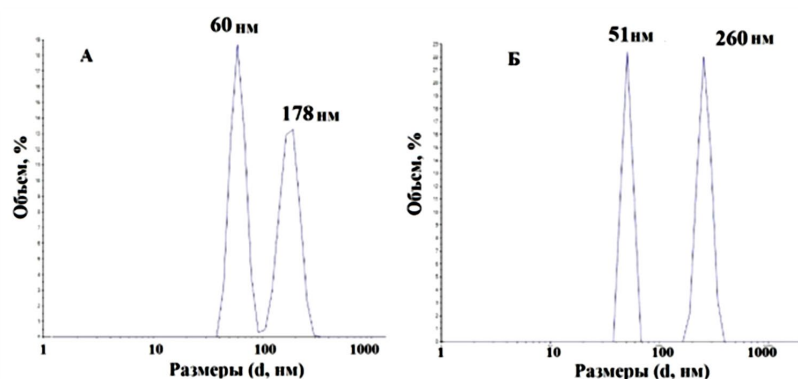


Рис.3. Дифференциальные и интегральные кривые РЧР (объемное распределение) разбавленных водных дисперсий А –ТБ-з-1, Б – ДБ.

Fig. 3. Differential and integral curves of PSD (volume distribution) of diluted aqueous dispersions А – TB-z-1, В – DB

значительное количество экспериментов для достижения воспроизводимости. При этом размеры частиц определялись в разбавленных водных дисперсиях тонкодисперсных фракций природных и Na^+ -форм образцов ТБ и ДБ. В виду высокой склонности к агрегации смектитов, даже несмотря на низкое содержание электролита (менее 1 мМ NaCl) и высокую степень разбавления дисперсий (вплоть до 0.01%), а также применение различных видов механического перемешивания и УЗ обработки, лишь в отдельных случаях на кривых распределения частиц по размерам (РЧР) фиксируется фракция первичных частиц. В результате экспериментов было обнаружено, что средний гидродинамический диаметр первичных частиц (как в случае ТБ, так и в случае ДБ) незначительно колеблется и составляет от 40 до 60 нм, что позволило внести уточнения в расчеты, воспользовавшись поправочными значениями посадочных площадей катионов (и соответствующей плотности заряда) из таблиц [8,16]. На рисунке 3 представлены кривые РЧР (объемное распределение) для одного из образцов ТБ (образец ТБ-з-1) и образца ДБ, по которым определялись средние размеры первичных частиц (в тонкой фракции).

На рисунке 4 а-г. представлены исходные данные для расчета плотности заряда - рентгеновские дифракционные картины

серии модифицированных аминами бен-тонитов месторождений ДБ и ТБ, полученные в малоугловой области. Полученные методом рентгеновской дифракции данные о положении максимума дифракции – пика d_{001} – позволяют перейти к другой промежуточной зависимости, необходимой для расчета плотности заряда. На рисунке 5 а-г показано изменение положения дифракционного максимума от длины (N_C) алкильного радикала (N_C – величина, которой пропорциональна молекулярная масса органического катиона или площадь, которую занимает катион на поверхности смектита). Анализ полученных экспериментальных данных подтверждает достаточно близкий характер полученных зависимостей для всех исследованных образцов. Переход от монослойной к бислойной горизонтальной ориентации органических катионов фиксируется для аммонийных катионов с длиной радикала C_7 и полностью завершается для катионов C_{12} - C_{14} , причем основной массив частиц меняет строение адсорбционных слоев на коротком переходе от октил- (C_8) к додециламину (C_{12}), что говорит о достаточно однородном и мономодальном распределении слоев по плотности заряда.

Для того, чтобы перейти от зависимости положения малоуглового максимума дифракции к распределению заряда по плотности необходимо использовать

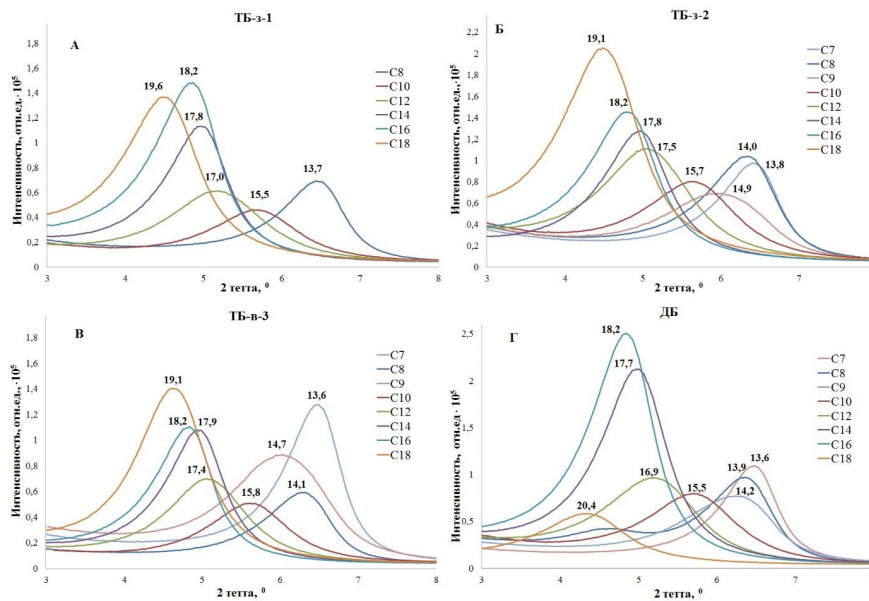


Рис. 4. Рентгеновские дифракционные картины четырех серий модифицированных алкиламинами ДБ и ТБ : А = ТБ-з-1, Б – ТБ-з-2, В – ТБ-в-3, Г –ДБ (цифры - положения максимумов дифракции (d_{001}) в ангстремах).

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of four series modified with alkylamines DB and TB: A = TB-z-1, B – TB-z-2, C – TB-v-3, D – DB (numbers are positions of diffraction maxima (d_{001}) in angstroms).

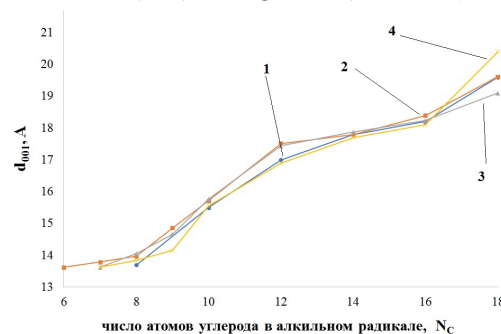


Рис. 5. Зависимость положения дифракционного максимума от числа атомов углерода в углеводородном радикале (N_c) для серии органомодифицированных бетонитов месторождений ТБ и ДБ (1 – ТБ-з-1, 2 – ТБ-з-2, 3 – ТБ-в-3, 4 – ДБ).

Fig. 5. Dependence of the position of the diffraction maximum on the number of carbon atoms in the hydrocarbon radical (N_c) for a series of organomodified bentonites from the TB and DB deposits (1 – TB-z-1, 2 – TB-z-2, 3 – TB-v-3, 4 – DB).

описанную в [8] и более ранних работах (см. ссылки в работе [10]) зависимость доли слоев с бимолекулярным адсорбционным слоем (p) от положения максимума дифракции (d), полученную на основе модельных расчетов дифракционных паттернов мономолекулярных и бимолекулярных адсорбционных комплексов. Миграционная кривая $p=f(d)$, представленная в [8] в табличном виде может быть аппроксимированf полиномом

(уравнение (2) с использованием граничных условий: $p=0$ при $d=13.6$ А; $p=100\%$ при $d=17.7$ А. Например, полиномом 3-й степени, обеспечивающим достаточную точность определения вероятности.

$$p(d) = 2,3203d^3 - 107,27d^2 + 1667,2d - 8669,1 \quad (2)$$

Для перехода к распределению заряда, используются таблицы, приведенные в [8,16] с результатами расчета плотности заряда, учитывающие краевые эффекты

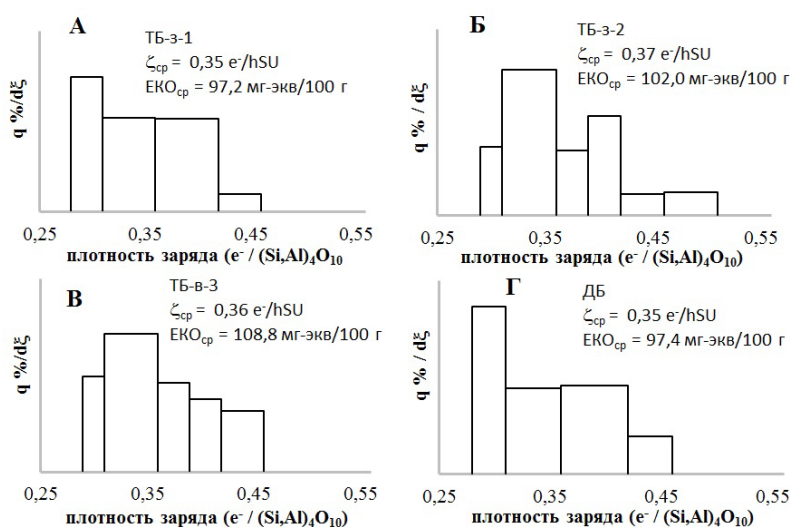


Рис. 6. Распределение плотности заряда по слоям в образцах ДБ и ТБ:

А = ТБ-з-1, Б – ТБ-з-2, В – ТБ-в-3, Г – ДБ

Fig. 6. Distribution of charge density over layers in samples DB and TB:

A = TB-z-1, B – TB-z-2, C – TB-v-3, D – DB

Таблица 3. Средняя плотность заряда (ξ_{cp} , e^-/hSU), распределение плотности заряда по фракциям (слоям) и расчетные значения ЕКО смектитов ТБ и ДБ

Table 3. Average charge density (ξ_{av} , e^-/hSU), charge density distribution over fractions (layers) and calculated CEC values of TB and DB smectites

| Образец | фракции. % масс. | | | | ξ средн. | ЕКО (расчет. метод АА). мг-экв/100 г |
|---------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------|--------------------------------------|
| | $\xi = 0,42-0,51$ | $\xi = 0,36-0,42$ | $\xi = 0,31-0,36$ | $\xi = 0,28-0,31$ | | |
| ТБ-з-1 | 4.7 | 37.3 | 31.2 | 26.8 | 0.35 | 97.2 |
| ТБ-з-2 | 12.8 | 31.6 | 46.9 | 8.8 | 0.37 | 102.0 |
| ТБ-в-3 | 15.1 | 30.1 | 43.0 | 11.8 | 0.36 | 100.8 |
| ДБ | 9.3 | 32.8 | 26.7 | 31.2 | 0.35 | 97.4 |

для частиц различных размеров. В каждом случае, имея конкретное значение дифракционного максимума можно получить долю бимолекулярных слоев (уравнение 2) и оценить плотность заряда (соответствующую площади катиона с данной длиной углеводородного радикала). Таким образом, для образца смектита можно установить долю слоев с плотностью заряда, соответствующей каждому из катионов гомологов. Получив табличную зависимость вероятности существования или доли бимолекулярных слоев (p) от плотности заряда можно перейти к построению интегральных и дифференциальных кривых распределения плотности заряда, а также определить среднюю плотность заряда исследуемого образца.

Полученные по экспериментальным данным и результатам расчетов дифференциальные функции распределения слоев по плотности заряда для всех исследованных образцов представлены на рисунок 6 а-г в виде гистограмм распределения. В таблице 3 показаны результаты расчета массовых долей различных фракций, средние (среднеарифметические) значения плотности заряда (ξ_{cp}) образцов, а также рассчитанные по уравнению (1) средние значения ЕКО, полученные с использованием значения молекулярной массы половины формульной единицы (M_{hSU}) монтмориллонита.

Представленные результаты свидетельствуют о существующем разбросе

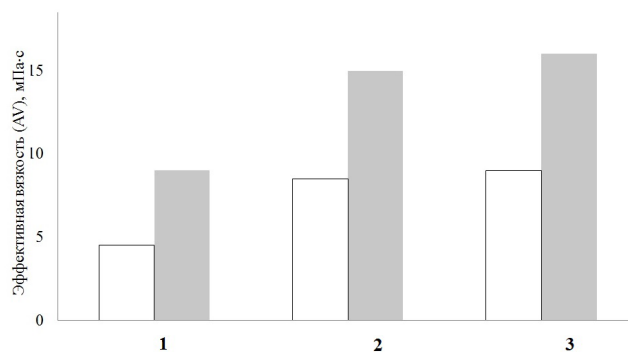


Рис. 7. Значения эффективной вязкости (AV) для 3% водных дисперсий бентонитов, активированных 6% Na_2CO_3 , сразу (пустые) и через 18 часов (закрашенные прямоугольники): 1 – ТБ-в-3, 2 – ТБ-з-2, 3 – ДБ

Fig. 7. Effective viscosity (AV) values for 3% aqueous bentonite dispersions activated with 6% Na_2CO_3 , immediately (empty) and after 18 hours (filled rectangles): 1 – ТБ-в-3, 2 – ТБ-з-2, 3 – ДБ

доли слоев с различной плотностью заряда смектитов в различных образцах. В то же время, средние значения плотности заряда (и ЕКО) смектитов близки между собой. Значения различаются (в пересчете на единицы ЕКО по уравнению 1) не более чем на ± 5 мг-экв/100 г. Для всех смектитов 14 горизонта месторождений ТБ и ДБ характерно наличие слоев с высокой плотностью заряда ($\xi=0.42-0.51$ или 120-125 мг-экв/100 г, доля которых колеблется в диапазоне 5-15%. Вероятнее всего, частицы с высокой плотностью заряда могут оказывать существенное влияние как на адсорбционные, так и на реологические свойства композиций, содержащих бентониты.

На рисунке 7 в виде гистограммы приведены значения эффективной вязкости (AV) 3% водных дисперсий ДБ, ТБ-з-2 и ТБ-в-3. Как следует из представленных данных, реологические показатели пропорциональны в первую очередь доле катионов натрия в обменном комплексе. Образец бентонита ТБ-в-3, взятый с восточного участка месторождения, содержит мало Na^+ в обменном комплексе. Несмотря на использование значительного количества соды для активации для протекания ионного обмена требуется интенсивное механическое воздействие (не проводилось в условиях лаборатории). Высокий заряд поверхности увеличивает

энергию притяжения двухвалентных катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+}), что препятствует протеканию ионного обмена и диспергированию частиц.

Бентониты с более высокой относительной долей катионов натрия в обменном комплексе (ТБ-з-2 и ДБ) демонстрируют существенно лучшее взаимодействие с натрийсодержащим активатором, о чем свидетельствуют более высокие значения эффективной вязкости (величина, пропорциональная численной концентрации смектита в суспензии). При сравнении двух образцов видно, что реологические показатели суспензии ДБ несколько выше по сравнению с показателями ТБ-з-2, несмотря на более высокую долю Na^+ в обменном комплексе. Данный результат является достаточно неожиданным, учитывая также более низкое содержание ММ в образце (об этом свидетельствуют заметно более низкие величины эффективных значений ЕКО, см. табл.2). Вероятно, полученный результат также поможет быть частично объяснен более высокой средней плотностью заряда и большей долей высокозарядной фракции в образце ТБ-з-2 (снижение эффективности ионного обмена, более высокая склонность частиц к агрегации).

Заключение

Таким образом, результаты исследования смектитов бентонитовых глин месторождений Динозавровое и Таганское с

использованием алкиламмонийного метода является весьма продуктивным, подтверждает высокий заряд и в целом демонстрирует близкую природу смектитов указанных месторождений.

В то же время было обнаружено, что на отдельных участках месторождений имеются прослойки бентонита содержащие 10-15% высокозарядной фракции (ЕКО=120-125 мг-экв/100 г), которая может оказывать существенное влияние на свойства смектитов и бентонитсодержащих композиций с использованием указанного сырья. В частности, наличие высокозарядной фракции будет влиять на адсорбционную способность, энергию активации при десорбции, способность к структурообразованию в водных дисперсиях, а также на эффективность процессов активации и органомодификации бентонитового сырья.

Использование метода АА позволяет получить детальную информацию о распределении заряда и, следовательно, об адсорбционных центрах на поверхности смектитов. В тоже время использование обычных методик оценки ЕКО может давать лишь усредненные и часто ошибоч-

ные результаты оценки заряда поверхности частиц. Более того, получение информации о средней величине плотности заряда методом АА позволяет напрямую рассчитать содержание смектита в исходных смектитовых глинах, используя эффективные значения ЕКО, полученные методом Cu-trien, используя экспериментальную технику учета вклада рН-зависимого заряда боковой поверхности в величину ЕКО.

Основное различие в коллоидно-химических свойства систем, содержащих ДБ и ТБ может быть в первую очередь связано с изменением состава обменного комплекса смектитов (доля обменных катионов Na^+), колебаниями в содержании смектита, а также, возможно, с различной долей высокозарядной фракции смектитов в образцах.

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/References

1. Sapargaliev E.M., Kravchenko M.M. Special features of the genesis of the Tagan layer of bentonite in the "Zaysanskoy" cavity, *RUDN Journal of Engineering Research*. 2007; 3:40-46.
2. Belousov P.E., Krupskaya V.V. Bentonite clays of Russia and neighboring countries, *Georesources*. 2019; 21(3): 79-90.
3. GOST 21283-93 Bentonite clay for fine and building ceramics. 1993. (In Russ.)
4. GOST 28177-89. Moulding bentonite clays. General specifications. 1989. (In Russ.)
5. Belousov P.E., Pokidko B.V., Zakusin S.V., Krupskaya V.V. Quantitative methods for quantification of montmorillonite content in bentonite clays, *Georesources*, 2020; 22(3): 8-47.
6. Bergaya F., Lagaly G. Handbook of

Clay Science. Oxford. Elsevier Science, 2nd ed. 2013. Ch. 2: 42-44.

7. Kaufhold S. Comparison of methods for the determination of layer charge density of montmorillonites, *Applied Clay Science*, 2006; 34(1-4): 14-21.

8. Lagaly G. Characterization of clay by organic compounds. *Clay Minerals*. 1981;16: 1-21.

9. Kukovsky E.G., Lagaly G, Weiss A. Layer charge determination in montmorillonite, *Mineralogical collection of Lvov State University*. Ivan Franko, 1971; 25(1): 11-17.

10. Stul M.S., Mortier W.J. The heterogeneity of charge density in montmorillonites, *Clays and Clay Minerals*, 1974; 22(5-6): 391-396.

11. Krupskaya V.V., Zakusin S.V., Lekhov V.A., Dorzhieva O.V., Belousov



P.E., Tyupina E.A. Buffer properties of bentonite barrier systems for radioactive waste isolation in geological repository in the Nizhnekanskiy massif, *Radioactive waste*, 2020; 10 (1): 35-55.

12. Krupskaya V.V., Biryukov D.V., Belousov P.E., Lekhov V.A, Romanchuk A.Y., Kalmykov S.N. The use of natural clay materials to increase the nuclear and radiation safety of nuclear legacy facilities, *Radioactive waste*, 2020; 3(2): 30-43.

13. Pokidko B.V., Krupskaya V.V., Belousov P.E., Zakusin S.V. Method of cation exchange capacity determination by copper (II) triethylenetetramine complex – Cutrien, *FBI Rostest-Moscow*, 2022; Certificate №AB 0003160, method № 1002/03 RA.RU. 311703-2022.

14. Dohrmann R., Genske D., Karnland O. et al. Interlaboratory CEC and exchangeable

cation study of bentonite buffer materials: II. Alternative methods, *Clays and Clay Minerals*, 2012; 60(2): 176-185.

15. Pokidko B.V., Krupskaya V.V., Belousov P.E., Zakusin S.V. Method of cation exchange capacity estimation by copper (II) ethylenediamin complex adsorption FBU Rostest-Moscow. Certificate №AB 0003160, method № 1002/03 RA.RU. 311703-2022

16. Lagaly G., Fernandez-Gonzalez M., Weiss A. Problems in layer-charge determination of montmorillonites, *Clay Minerals*, 1976; 11(3): 173-187.

17. Kaufhold S. Comparison of methods for the determination of the layer charge density (LCD) of montmorillonites, *Applied Clay Science*. 2006; 34(1-4): 14-21.

Информация об авторах / Information about the authors

С.В. Закусин – младший научный сотрудник Лаборатории кристаллохимии минералов ИГЕМ РАН, Москва, Россия

Б.В. Покидько – к.х.н., старший научный сотрудник Лаборатории кристаллохимии минералов ИГЕМ РАН, Москва, Россия

В.В. Крупская – к.г.-м.н., ведущий научный сотрудник, Лаборатории кристаллохимии минералов ИГЕМ РАН, Москва, Россия

S.V. Zakusin – junior researcher, Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: zakusinsergey@gmail.com

B.V. Pokidko – PhD in Chemistry, senior researcher, Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: pokidko2000@mail.ru

V.V. Krupskaya – PhD in Geological and Mineralogical Science, leading researcher, Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: krupskaya@ruclay.com

Статья поступила в редакцию 01.03.2023; после переработки 01.10.2023; одобрена после рецензирования 27.11.2023; принята к публикации 06.12.2023.

The article was submitted 01.03.2023; after processing 01.10.2023; approved after reviewing 27.11.2023; accepted for publication 06.12.2023.