

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ С ГЛИНИСТЫМИ МИНЕРАЛАМИ

Г.В. Харитонова¹, Н.П. Чижикова², А.С. Манучаров³, Н.С. Коновалова⁴

¹Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, Ким Ю Чена 65, г. Хабаровск, 680000;
e-mail: gkharitonova@mail.ru

²Почвенный институт им. В.В. Докучаева, Пыжевский пер. 7, г. Москва, 119017

³Факультет почвоведения МГУ, Ленинские Горы, г. Москва, 119991

⁴Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, Ким Ю Чена 65, г. Хабаровск, 680000

Поступила в редакцию 16 августа 2010 г.

Методами оптической и электронной микроскопии было изучено взаимодействие растворимых солей NaCl, MgCl₂, Ca(CH₃COO)₂, ZnCl₂ и Pb(CH₃COO)₂ с глинистыми минералами – каолинитом и смектитом. Показано, что при взаимодействии глинистых минералов с растворами солей происходит переорганизация кристаллитов минерала и образуются глинисто-солевые микроагрегаты. Выраженность процесса образования глинисто-солевых микроагрегатов, их устойчивость, упаковка частиц, размеры, форма и оптические свойства зависят от природы минерала и свойств соли, участвующих во взаимодействии.

Ключевые слова: глинистые минералы, растворимые соли, глинисто-солевые микроагрегаты.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что растворимые соли взаимодействуют с глинистыми минералами: в растворах солей катионы металлов вступают в быстрые реакции обмена с глинистыми минералами [1, 3]. Высокая поверхностная энергия и реакционная способность глинистых минералов обусловлены малыми размерами их морфологических элементов. Так, отдельные пластинчатые кристаллиты смектита диаметром 10–12 нм могут иметь толщину порядка 1–4 нм [20]. Размер кристаллитов каолинита существенно больше – диаметр пластинчатых частиц более 250 нм, однако толщина отдельных пластин менее 100 нм, что позволяет и смектит, и каолинит отнести к природным наносистемам [27, 29].

Сродство катионов металлов по отношению к глинистым минералам убывает в ряду: Pb>Cu>Ni>Co>Zn>Mn>Ba>Ca>Mg>K>Na [11, 26]. В природных условиях количество тяжелых металлов в глинистых минералах, например цинка и свинца, может достигать целых процентов, а не тысячных и сотых долей процента, как это предполагалось ранее [15]. Знание механизмов сорбции позволяет оценить мобильность и биодоступность того или иного загрязнителя в почвах, осадочных породах и донных отложениях [10].

Устойчивость глинистых минералов при изменении внешней среды является функцией происхождения минералов, их структуры, заряда элементарной ячейки и дисперсности. Наиболее изменчивым считается смектит, а наиболее устойчивым – каолинит [22]. В этом отношении представляется актуальным оценить изменения, происходящие с глинистыми минералами при обработке их солями, катионы которых резко отличаются радиусами, гидратационным поведением, силой связи с ионообменными центрами поверхности глинистых минералов.

При исследовании процессов взаимодействия глинистых минералов с растворимыми солями крайне перспективно комплексное использование методов оптической и электронной микроскопии [6, 8, 21]. Первая группа методов позволяет получать экспресс-характеристику возможных эффектов на уровне микроагрегатов. Вторая группа методов относится к высоко локальным методам анализа и позволяет изучать процессы, происходящие на поверхности кристаллитов глинистых минералов.

В работе предпринята попытка методами оптической и электронной микроскопии исследовать взаимодействие растворимых солей натрия, магния, кальция, цинка и свинца с глинистыми минералами (каолинит и смектит близкой механической дисперсности < 0.074 мм).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Для исследования были использованы образцы бентонитовой глины (Туркмения, Огланлы) и каолина (Украина, ст. Просяная) из музея кафедры физики и мелиорации почв факультета почвоведения МГУ. Обработку образцов глин проводили 1 н. растворами NaCl, MgCl₂ и ZnCl₂. Поскольку хлорид Pb(II) малорастворимое соединение, в эксперименте была использована растворимая соль свинца (II) – Pb(CH₃COO)₂. Для получения сравнимых данных использовали соль кальция с тем же анионом – Ca(CH₃COO)₂. Все соли квалификации х.ч. Исходные образцы глин предварительно растирали до размера 0.074 мм. Далее 10 г образца заливали 200 мл 1н. раствора соответствующей соли и в течение 6 час. перемешивали на ротаторе, после чего отфильтровывали, образец сушили на воздухе. Для оптической микроскопии дополнительно к основным образцам на покровных стеклах методом капельных реакций при том же соотношении минерал/раствор соли были подготовлены микрообразцы “глинистый минерал + соль”.

Валовые содержания макро- и микроэлементов в образцах были определены на рентгенфлуоресцентном энергодисперсионном анализаторе “TEFA-III” (“ORTEC”, США) [5]. Дифрактограммы образцов глинистых минералов получены на универсальном рентгендифрактометре HZG-4A (Карл Цейс Йена, Германия). Излучение – K α Cu, фильтрованное Ni. Режим работы аппаратуры: напряжение на трубке 40 кV, анодный ток 30 mA, скорость вращения гониометра 2°/мин. Рентгеносъемку проводили с ориентированных препаратов, приготовленных методом седиментации на покровном стекле. Детали строения глинистых минералов были уточнены согласно методикам Уивера [28] и Грин-Келли [2].

Оптическое изучение образцов глинистых минералов проводилось на микроскопе “Axiorplan 2” (Карл Цейс, Германия), увеличение до 500, съемка камерой “Olympus 4000Z”. Электронно-микроскопическое исследование образцов глинистых минералов проводилось на растровом электронном микроскопе “EVO 40 HV” (Карл Цейс, Германия). Образцы для съемки на микроскопе “EVO 40 HV” были подготовлены методом суспензии в этиловом спирте и пиридине (для ZnCl₂-образцов), с последующим высушиванием и напылением Au, увеличение до 100000. Выбор этанола в качестве дисперсионной среды для NaCl-, MgCl₂-, Ca(CH₃COO)₂- и Pb(CH₃COO)₂-образцов был обусловлен низкой растворимостью в нем указанных солей (0.1, 5.6, 0.0 и 3.5 г/100 г, соответственно). Растворимость ZnCl₂ в спирте высокая (100 г/100 г), поэтому для ZnCl₂-образцов в качестве

дисперсионной среды был использован пиридин – растворимость ZnCl₂ в пиридине 2.6 г/100 г [4]. При съемке образцов дополнительно к детектору вторичных электронов (SE-детектор) для анализа фаз с высоким атомным числом, содержащих Zn и Pb, был использован детектор обратно рассеянных электронов (QBS-детектор). С помощью QBS-детектора фазы с высоким средним атомным числом при получении изображений отражаются в контрасте более ярко по сравнению с фазами с меньшим атомным числом. Для локального качественного и количественного химического анализа был использован энергодисперсионный спектрометр “INCA Energy 350” (Oxford, Великобритания). В общей сложности было получено более 500 фотографий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ минералогического состава исходных образцов глин показал, что исходная бентонитовая глина представлена минералом смектитовой группы с незначительной примесью цеолитов, кристобалита, кварца и кальцита. Принадлежность минерала смектитовой группе установлена по основным рефлексам – интенсивный рефлекс d₀₀₁ = 15.29 Å (1459 импульсов), рефлекс с широким основанием в области 4.44–4.55 Å (146 импульсов) и рефлекс, аналогичный по форме, в области 3.02–3.13 Å (244 импульса). Сольватация образца этиленгликолем дает целочисленную серию рефлексов, кратных 17 Å. Прокаливание образца при 550°C в течение двух часов привело к сжатию решетки до 9.9 Å. Незначительная примесь цеолитов гейландит-клиноптилолитового ряда, парагенетических смектиту, диагностируется по наличию рефлексов в области 9.03 Å и более слабых по интенсивности рефлексов в области 4.69 Å, 3.96 Å и 3.47 Å. Слабые рефлексы в области 4.04–4.05 Å дают возможность предположить наличие кристобалита. Остроконечный рефлекс в области 3.34 Å (260 импульсов) свидетельствует о наличии кварца, а наличие рефлекса в области 3.03 Å (223 импульса) свидетельствует о наличии кальцита. Рентгендифрактометрическое уточнение деталей строения исходного смектита показало, что минерал относится к категории низкозарядных смектитов, причем заряд локализован преимущественно в тетраэдрическом слое. Насыщение смектита катионами K⁺ вызывает лишь некоторое сжатие решетки разбухающего минерала до величины 10 Å, основной пик – 12 Å. Согласно Уиверу [28], только высокозарядные смектиты после насыщения K⁺ дают основной пик 10 Å. О преимущественной локализации заряда в тетраэдрическом слое свидетельствует реакция Грин-Келли [2] – 12 часовое прокаливание при 300°C насыщенного катионами Li⁺

препарата не препятствует расширению решетки минерала до 17 Å при обработке этиленгликолем.

Каолин исходный представлен каолинитом, структурно неупорядоченным по оси *b*. Рентгеноструктурная диагностика минерала основана на серии базальных отражений в области $d_{001} = 7.15 \text{ \AA}$ и $d_{002} = 3.57 \text{ \AA}$. Эти отражения не изменяют своих параметров после сольватации этиленгликолем. После прокаливания при 550°C в течение двух часов минерал полностью разрушается. В качестве небольшой примеси обнаружен кварц – рефлекс 3.34 Å. Таким образом, исследуемые образцы глин по минералогическому составу представлены минералом смектитовой группы с незначительной примесью кристобалита, кварца и кальцита (бентонитовая глина) и практически мономинеральным каолинитом (каолин), далее смектит и каолинит, соответственно.

Сопряженный анализ глинистых минералов, обработанных растворами солей, методами оптической и электронной микроскопии свидетельствует об изменении организации их морфологических элементов и образовании глинисто-солевых микроагрегатов. Наиболее полную картину по сравнению с оптической микроскопией дают данные растровой электронной микроскопии (РЭМ), но использование оптической микроскопии (ОМ) позволяет оценить масштаб происходящих на микроуровне процессов и получить дополнительную информацию об оптических свойствах образующихся глинисто-солевых микроагрегатов.

Рассмотрим полученные данные в порядке выраженности наблюдаемых эффектов для минералов (смектит > каолинит) и растворимых солей исследуемого ряда (NaCl, MgCl₂, Pb(CH₃COO)₂, Ca(CH₃COO)₂ и ZnCl₂). Согласно данным ОМ, наибольшие изменения в результате взаимодействия смектита и каолинита с растворимыми солями происходят у смектита и проявляются при съемке образцов в скрещенных николях. Исходные минералы при данной механической дисперсности в проходящем свете полупрозрачные, в поляризованном свете – молочно-белые (рис. 1а, д). В образцах NaCl- и MgCl₂-смектита были обнаружены новообразования в поляризованном свете яркой радужно-кольцевой окраски размером до 0.05 мм (рис. 1б, г). В случае MgCl₂-смектита подобную окраску можно было бы объяснить кристаллизацией соли на поверхности частиц – кристаллы MgCl₂ анизотропны и при съемке в поляризованном свете радужно окрашены (размер кристаллов до 0.02 мм). Однако подобная окраска новообразований NaCl-смектита не может объясняться кристаллизацией соли на поверхности частиц смектита – изотропные кубические кристаллы NaCl в скрещенных николях

свет не пропускают. Вероятно, при взаимодействии смектита с NaCl и MgCl₂ образуются глинисто-солевые микроагрегаты – правильные периодические структуры из отдельных кристаллитов минерала. Известно [17], что радужная окраска возникает в результате интерференции либо одновременной интерференции и дифракции на правильных периодических структурах. Появление кольцевого распределения цветов радужной окраски новообразований позволяет предполагать образование как для NaCl-, так и для MgCl₂-смектита кольцевых периодических структур. Их образование подтверждается данными РЭМ – для NaCl- и MgCl₂-смектита было четко зафиксировано образование микроагрегатов с радиально-лепестковой упаковкой частиц (рис. 2б, в). Для необработанного солями смектита характерны глобулярные микроагрегаты с нерегулярной упаковкой кристаллитов минерала (рис. 2а). Общее содержание натрия и магния в образцах NaCl- и MgCl₂-смектита в пересчете на Na₂O и MgO составляет 1.71 и 5.36 %, соответственно, что более чем в три раза выше содержания их в исходном смектите (табл. 1).

В образце Pb(CH₃COO)₂-смектита были обнаружены яркие золотисто-желтые в поляризованном свете и прозрачные в проходящем свете новообразования гексагональной морфологии размером до 0.02 мм (рис. 1в). Кристаллы соли Pb(CH₃COO)₂ в условиях съемки игольчатые серебристо-серо-синие. Множественные плоские гексагональные новообразования обнаружены и при РЭМ анализе образцов (рис. 2е). Морфология и электронограммы новообразований [7] свидетельствуют об упаковке в них кристаллитов по типу ребро–ребро в плоскости и плоскость–плоскость. Общее содержание свинца в образце Pb(CH₃COO)₂-смектита составило 222.0 мг/г, в исходном смектите свинец не обнаружен.

Таблица 1. Валовое содержание элементов в каолините и смектите, обработанных солями.

Минерал и соль	Na ₂ O	MgO	CaO	Zn	Pb
	%			мг/г	
Смектит	1.14	3.02	2.33	0	0
NaCl	1.71	2.52	2.22	0	0
MgCl ₂	0.30	5.36	2.19	0	0
Ca(CH ₃ COO) ₂	0.25	2.28	6.76	0	0
ZnCl ₂	1.80	2.54	0.68	34.9	0.1
Pb(CH ₃ COO) ₂	0.55	2.31	0.60	1.0	222.0
Каолинит	0.23	1.07	0.49	0	0
NaCl	0.49	0.92	0.11	0	0
MgCl ₂	0.51	2.31	0.08	0	0
Ca(CH ₃ COO) ₂	0.63	0.99	3.23	0	0
ZnCl ₂	1.06	0.91	0.04	29.0	0.2
Pb(CH ₃ COO) ₂	0.41	1.05	0.04	0	98.2

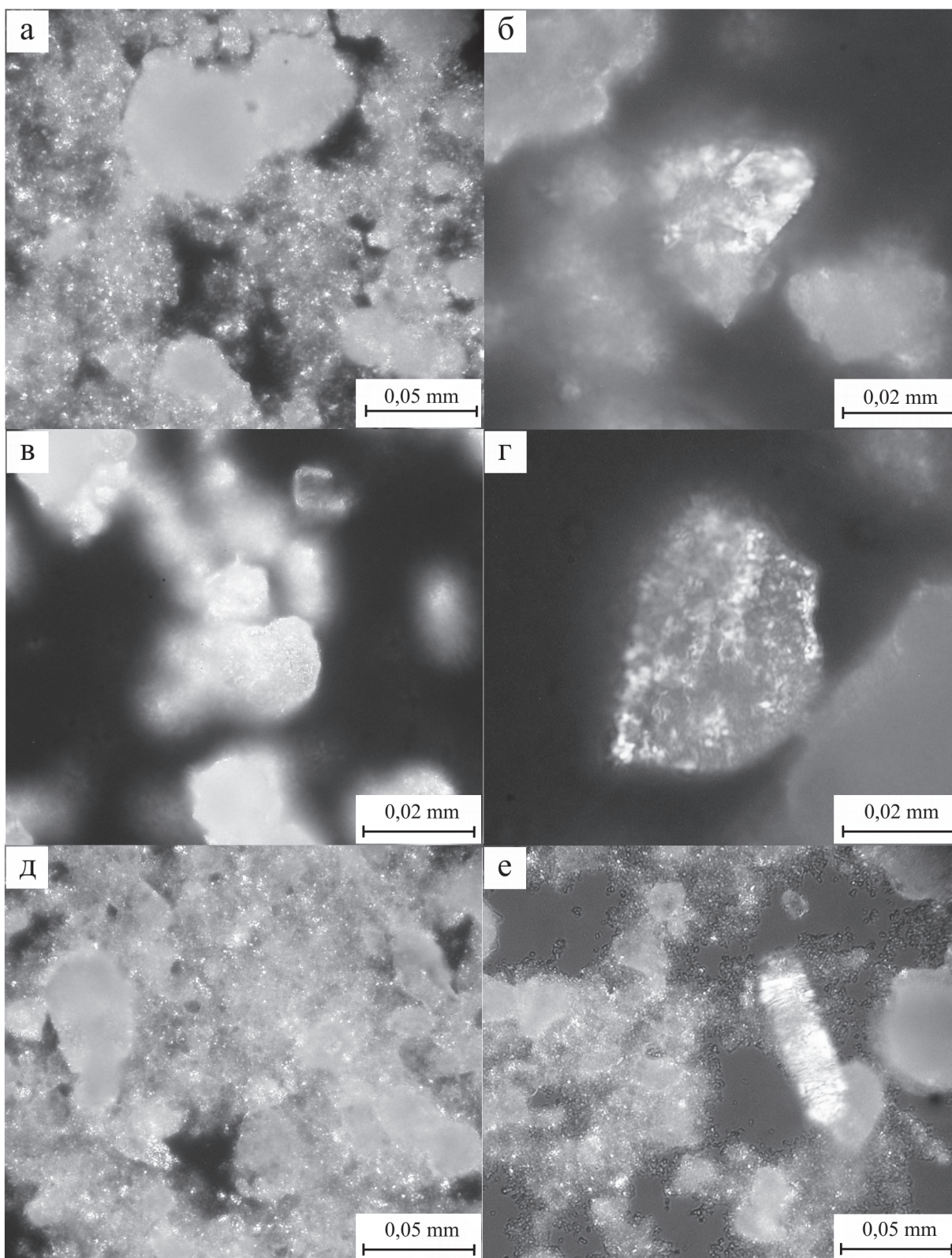


Рис. 1. Микроструктура образцов глинистых минералов.

а – исходный смектит; б – NaCl-смектит; в – $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -смектит; г – MgCl_2 -смектит; д – исходный каолинит; е – NaCl-каолинит. Оптическая микроскопия, скрещенные николи.

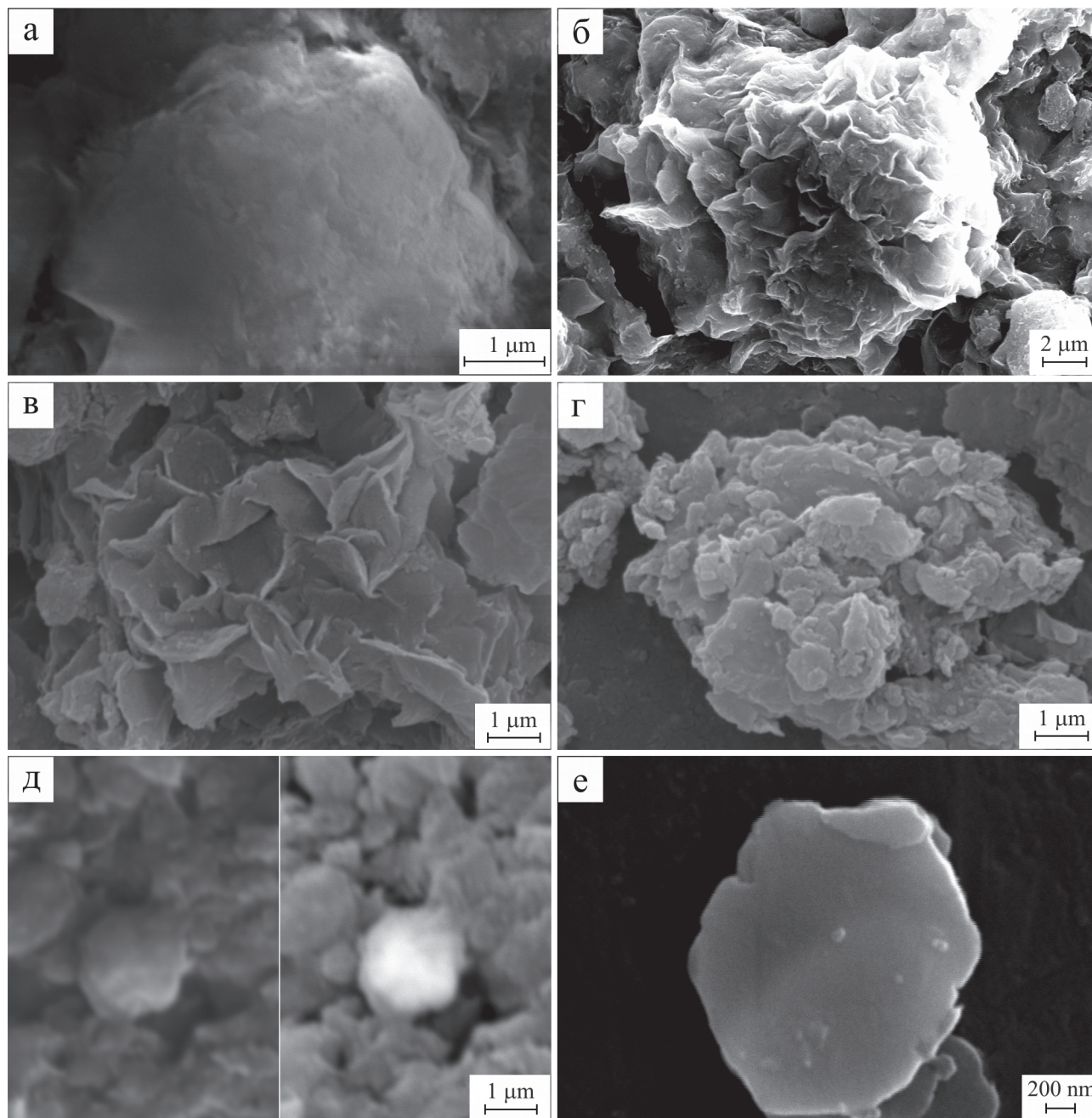


Рис. 2. Микроструктура образцов смектита.

а – исходный смектит; б – NaCl-смектит; в – MgCl₂-смектит; г – Ca(CH₃COO)₂-смектит; д – ZnCl₂-смектит; е – Pb(CH₃COO)₂-смектит. Растровая электронная микроскопия, съемка с помощью SE-детектора; на двойной фотографии слева – SE-детектор, справа – QBS-детектор.

В результате капельной реакции “смектит + Ca(CH₃COO)₂” в проходящем свете были обнаружены черные непрозрачные микроагрегаты размером до 0.05 мм (рис. 3а, б). В поляризованном свете новообразования молочно-белые, что позволяет предполагать объемно-плоско-мозаичную упаковку кристаллитов минерала в новообразованиях, что подтвер-

ждают данные РЭМ (рис. 2г). Общее содержание кальция в образце Ca(CH₃COO)₂-смектита в пересчете на CaO составляет 6.76 %, что почти в три раза выше содержания его в исходном смектите.

В образце ZnCl₂-смектит глинисто-солевые микроагрегаты (слоисто-пластинчатые, округлые в основании) были обнаружены только методами РЭМ при

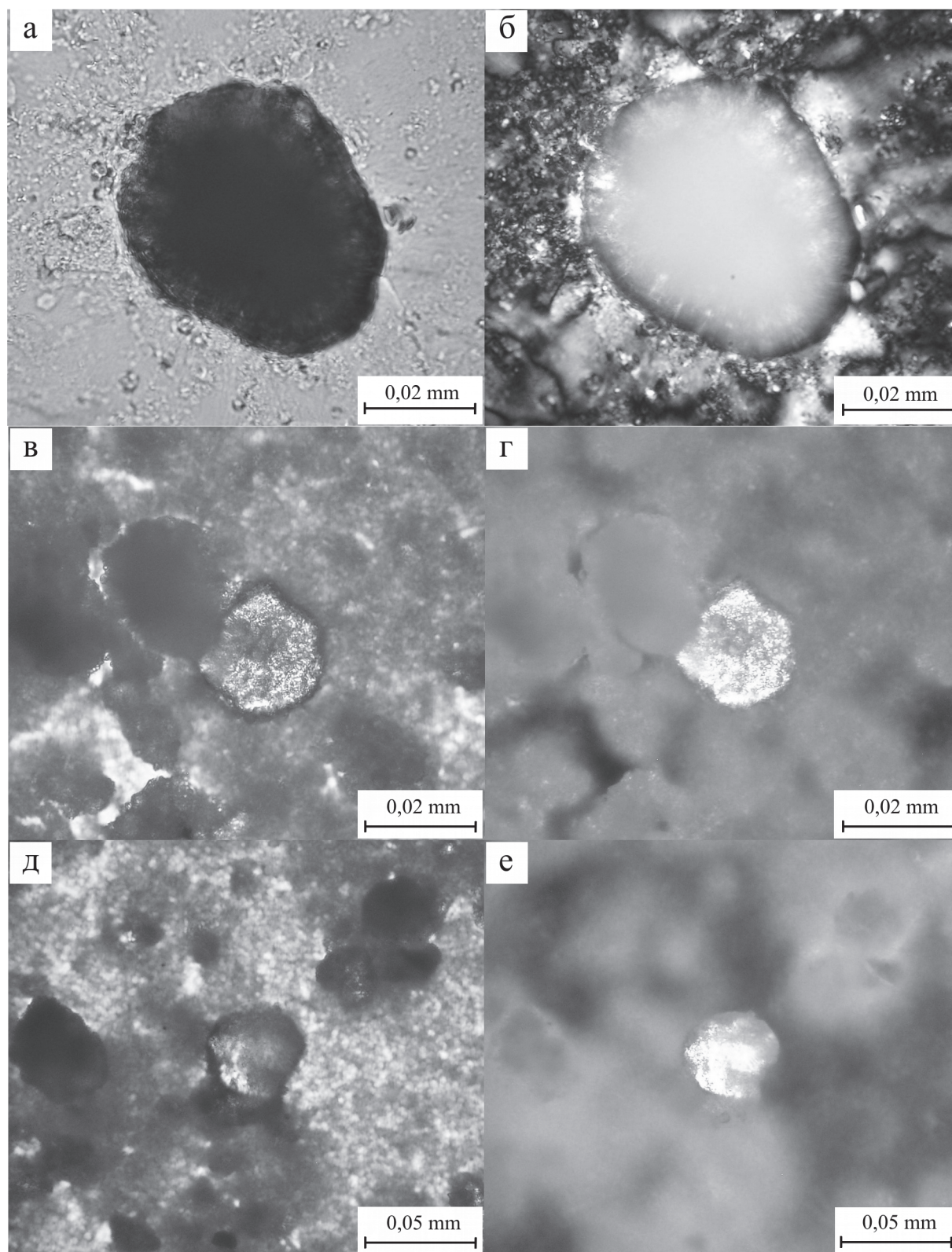


Рис. 3. Глинисто-солевые новообразования.

а, б – $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -сметтит; в, г – $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -сметтит; д, е – $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -каолинит. Капельные реакции, оптическая микроскопия, на фотографиях слева – параллельные николи, справа – скрещенные николи.

съемке с помощью QBS-детектора (рис. 2д). Кристаллиты минерала в этих микроагрегатах упакованы по типу ребро–ребро в плоскости и плоскость–плоскость. Общее содержание цинка в образце $ZnCl_2$ -сметит – 34.9 мг/г, в исходном сметите цинк не обнаружен.

При взаимодействии растворимых солей исследуемого ряда с каолинитом методами ОМ новообразования были обнаружены только для NaCl-каолинита (рис. 1е). Новообразования – микроагрегаты NaCl-каолинита – единичные, в поляризованном свете яркой радужной окраски, столбчатые до 0.02 мм в диаметре. Упаковка частиц в новообразованиях NaCl-каолинита, согласно распределению цветов на снимке, параллельная (плоскость–плоскость), в отличие от кольцевой упаковки частиц в глинисто-солевых микроагрегатах NaCl- и $MgCl_2$ -сметита. Методами РЭМ в образце NaCl-каолинита также были обнаружены столбчатые новообразования до 1 мкм в диаметре и до 2 мкм высотой (рис. 4б) и их ансамбли размером до 10 мкм. Упаковка частиц в новообразованиях “плоскость–плоскость”. Образец исходного, необработанного солями, каолинита (рис. 4а) состоит из отдельных пластинчатых частиц и агрегатов “идеально пористой” архитектуры с упаковкой частиц “плоскость–ребро” [25]. Общее содержание натрия в образце NaCl-каолинит составляет 0.49 %, что более чем в два раза выше содержания в исходном каолините.

При проведении капельных реакций в образце $Pb(CH_3COO)_2$ -каолинит были обнаружены яркие золотисто-желтые в скрещенных николях новообразования размером до 0.05 мм. От подобных новообразований $Pb(CH_3COO)_2$ -сметита (рис. 3в, г) они отличаются менее правильной формой и комковатым строением (рис. 3д, е). РЭМ анализ $Pb(CH_3COO)_2$ -каолинита показал наличие в образце множественных плоских гексагональных новообразований из кристаллитов каолинита, агрегированных по типу ребро–ребро (рис. 4е), и их текстурированных микроагрегатов. В текстурированных микроагрегатах упаковка плоскость–плоскость происходит со сдвигом, число частиц в стопке не превышает 7. Общее содержание свинца в образце $Pb(CH_3COO)_2$ -каолинита составило 98.2 мг/г, в исходном каолините свинец не обнаружен.

В образце $Ca(CH_3COO)_2$ -каолинит были обнаружены единичные новообразования размером до 0.05 мм, по оптическим свойствам подобные новообразованиям $Ca(CH_3COO)_2$ -сметита, но действие соли на каолинит менее выраженное. Сходство оптических свойств новообразований $Ca(CH_3COO)_2$ -каолинита и $Ca(CH_3COO)_2$ -сметита позволяет предполагать и сходство упаковки кристаллитов в новообразованиях, что подтвердил РЭМ анализ (рис. 2г, 4г).

По сравнению с $Ca(CH_3COO)_2$ -сметитом глинисто-солевые микроагрегаты $Ca(CH_3COO)_2$ -каолинита более рыхлые.

В образце $MgCl_2$ -каолинит методами РЭМ были обнаружены глинисто-солевые микроагрегаты с трехмерной ажурной упаковкой частиц (рис. 4в). Частицы упакованы как по типу плоскость–плоскость с образованием столбчатых элементов структуры, так и по типу ребро–ребро с образованием “гексагональных” колец. Общее содержание магния в образце $MgCl_2$ -каолинита в пересчете на MgO составляет 0.51 %, что более чем в два раза выше его содержания в исходном каолините. Новообразования $ZnCl_2$ -каолинита рыхлые “веерообразные”, состоят из отдельных гексагональных пластин размером до 1–2 мкм в диаметре (рис. 4д). Кристаллиты минерала в этих микроагрегатах упакованы по типу ребро–ребро как в плоскости, так и под некоторым углом и плоскость–плоскость. Общее содержание цинка в образце $ZnCl_2$ -каолинит составляло 29.0 мг/г, в исходном каолините цинк не обнаружен.

Устойчивость глинисто-солевых микроагрегатов оценивали по действию на них воды при диализе на основании данных адсорбционных измерений и РЭМ анализа [12, 13]. Взаимодействие образцов с парами воды оценивали в единицах (кал/г) величин интегральной энергии адсорбционного взаимодействия

$$E_{\max} = k \int_0^{0.98} Wd(p/p_0), \quad E^L = k \int_0^{0.55} Wd(p/p_0) \text{ и}$$

$$E^K = k \int_{0.55}^{0.98} Wd(p/p_0),$$

где p/p_0 – относительное давление паров воды, W – влажность, выраженная в процентах от абсолютно-сухой почвы, интегрирование численное по точкам, k – коэффициент перевода единиц интегрирования в кал/г. Коэффициент k численно равен 2.85 и определяется по формуле $k = 5.13 \times 10^3 / (100 \times 18)$, где числитель – энергия водородной связи молекул воды 5.13×10^3 кал/моль; знаменатель 100 – коэффициент перевода влажности в г/г; масса моля воды – 18 г/моль. Величина E_{\max} характеризует интегральную энергию адсорбционного взаимодействия минерала, E^L – в лэнгмюровской области сорбции, E^K – в области капиллярной конденсации, а их изменение – влияние растворимых солей. Групповой анализ величин E (табл. 2) позволил проранжировать влияние солей на гидросорбционные свойства сметита $MgCl_2 > NaCl(+)$, $Pb(CH_3COO)_2(-) > ZnCl_2 > Ca(CH_3COO)_2$. Для каолинита отмечается та же закономерность, за исключением образца $Pb(CH_3COO)_2$ -каолинит, кото-

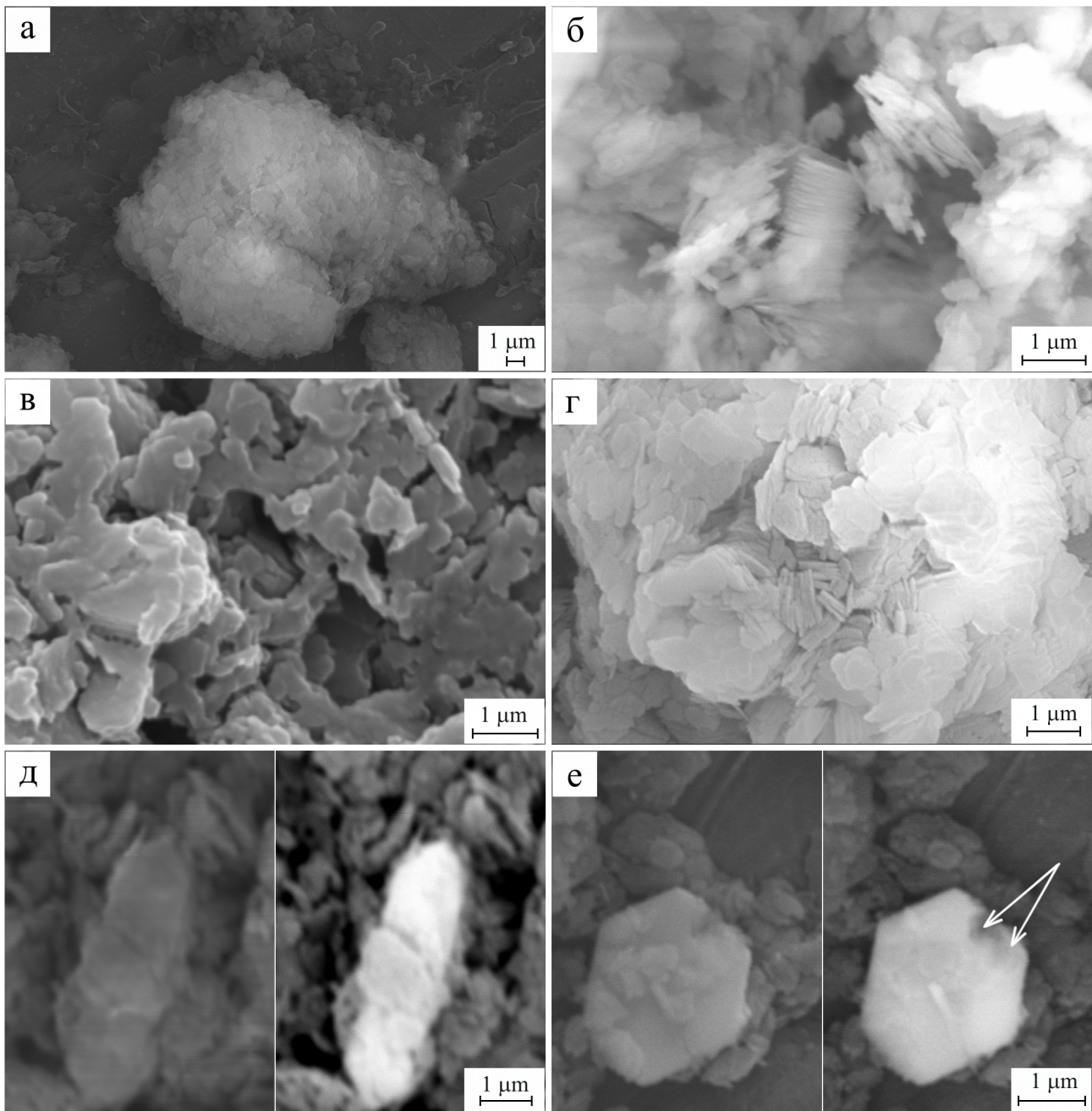


Рис. 4. Микроструктура образцов каолинита.

а – исходный каолинит; б – NaCl-каолинит; в – $MgCl_2$ -каолинит; г – $Ca(CH_3COO)_2$ -каолинит; д – $ZnCl_2$ -каолинит; е – $Pb(CH_3COO)_2$ -каолинит, стрелки – “дырки” в глинисто-солевом микроагрегате, соответствующие кристаллитам минерала размером ~ 0.25 мкм. Растровая электронная микроскопия, съемка с помощью SE-детектора; на двойных фотографиях слева – SE-детектор, справа – QBS-детектор.

рый попадает в нулевую группу сорбции, несмотря на уменьшение его гидрофильности по сравнению с исходным каолинитом. Поэтому нулевая группа каолинита была разбита по общим правилам на подгруппы.

Крайне высокие гидросорбционные свойства образцов $MgCl_2$ -глинистых минералов определяются

гигроскопичностью соли и образованием высокопористой микроструктуры. Меньшая гидрофильность образцов NaCl-минералов связана с плотной упаковкой кристаллитов плоскость–плоскость в глинисто-солевых микроагрегатах, устойчивых к действию паров воды при $p/p_0 < 0.55$. При $p/p_0 > 0.55$ у NaCl-ми-

Таблица 2. Групповой анализ величин интегральной энергии E адсорбционного взаимодействия смектита и каолинита.

Минерал и соль	E_{\max}		E^L		E^K	
	S	SD	S	SD	S	SD
Смектит	0 (37.7)	0 (38.1)	0 (14.6)	0 (15.1)	0 (23.1)	0 (23.1)
NaCl	2 (55.5)	-1 (31.1)	1 (20.0)	-2 (10.2)	2 (35.6)	-1 (20.9)
MgCl ₂	3 (67.5)	0 (40.4)	3 (26.3)	0 (17.0)	3 (41.2)	0 (23.4)
Ca(CH ₃ COO) ₂	0 (43.3)	0 (40.6)	1 (18.4)	0 (17.2)	0 (24.9)	0 (23.3)
ZnCl ₂	1 (48.5)	0 (38.3)	0 (16.4)	0 (15.6)	2 (32.1)	0 (22.7)
Pb(CH ₃ COO) ₂	-2 (19.5)	-1 (29.4)	-2 (7.8)	-1 (11.9)	-2 (11.7)	-1 (17.4)
Каолинит	0 ₀ (7.3)	0 ₀ (6.8)	0 ₀ (2.5)	0 ₀ (2.4)	0 ₀ (4.8)	0 ₀ (4.4)
NaCl	3 (27.0)	0 ₂ (3.6)	0 ₀ (2.1)	0 ₂ (1.0)	4 (24.8)	0 ₂ (2.6)
MgCl ₂	4 (43.4)	0 ₂ (3.8)	4 (15.0)	0 ₂ (1.3)	4 (28.4)	0 ₂ (2.6)
Ca(CH ₃ COO) ₂	1 (12.1)	0 ₂ (4.4)	1 (3.1)	0 ₂ (1.6)	1 (9.0)	0 ₂ (2.8)
ZnCl ₂	2 (19.5)	0 ₀ (7.5)	2 (5.2)	0 ₀ (2.8)	2 (14.3)	0 ₀ (4.9)
Pb(CH ₃ COO) ₂	0 ₁ (5.1)	0 ₀ (7.1)	0 ₁ (1.8)	0 ₀ (2.5)	0 ₁ (3.4)	0 ₀ (4.6)

Примечание. В скобках – значения E , кал/г.

нералов начинается аномальное поглощение паров воды, по гидросорбционным свойствам они приближаются к MgCl₂-минералам. Pb(CH₃COO)₂-минералы характеризуются меньшей гидросорбционной способностью в обеих областях сорбции, что свидетельствует об устойчивости новообразований к действию молекул воды и при высоких значениях p/p_0 .

Диализ не изменяет гидросорбционные характеристики необработанных солями смектита и каолинита, не изменяется и их микростроение. Можно было бы предположить, что диализ глинистых минералов, обработанных растворами солей, приведет к разрушению глинисто-солевых новообразований и, соответственно, к исходным сорбционным характеристикам – большинство минеральных образований устойчиво лишь в системе со сравнительно высокой концентрацией составляющих ее элементов. Как показали данные адсорбционных измерений и результаты РЭМ анализа, это действительно происходит в случае образцов каолинита и MgCl₂, Ca(CH₃COO)₂- и ZnCl₂-смектита (группа сорбции 0).

В случае NaCl-смектита диализ приводит только к разрушению пористых микроагрегатов, при этом плотноупакованные пластинчатые элементы структуры сохраняются, что объясняет понижение гидросорбционных характеристик NaCl-смектита после диализа – группа сорбции “-2” в лэнгмюровской области и “-1” в области капиллярной конденсации. После диализа Pb(CH₃COO)₂-смектита количество новообразований уменьшается. Сохранение части новообразований Pb(CH₃COO)₂-смектита после диализа и определяет группу сорбции образца “-1”. Частичным сохранением новообразований объясняется и некоторое понижение гидросорбционных характе-

ристик NaCl-, MgCl₂- и Ca(CH₃COO)₂-каолинита после диализа по сравнению с исходным каолинитом (группа сорбции 0₂).

Г. Спозито [23] теоретически было показано, что в реакциях с растворимыми солями кристаллиты глинистых минералов можно рассматривать как гигантские лиганды, способные образовывать поверхностные комплексы с катионами металлов. В зависимости от свойств минерала и катиона образуемые комплексы могут быть внешнесферными (через молекулы воды) или внутрисферными (без участия молекул воды). Использование новейших методов анализа EXAFS-спектроскопии позволило экспериментально доказать образование поверхностных внешне- и внутрисферных комплексов глинистых минералов с катионами переходных металлов Ni, Co и Zn [9, 10, 15, 16, 18, 19]. Внешнесферные комплексы образуются на базальных поверхностях кристаллитов минералов. Внутрисферные комплексы являются продолжением октаэдрического слоя и локализованы на боковых поверхностях параллельно базальным поверхностям кристаллитов. Образование поверхностных комплексов с катионами металлов для смектитов более выражено, поскольку дисперсность и емкость катионного обмена смектитов существенно выше, чем у каолинита.

Результаты анализа микроструктуры образцов и адсорбционных измерений четко укладываются в гипотезу образования глинисто-солевых микроагрегатов за счет внешне- и внутрисферных поверхностных комплексов катионов металла и минеральной матрицы. Выраженность процесса образования глинисто-солевых микроагрегатов, их форма и упаковка частиц соответствуют предлагаемому механизму. Качественный энергодисперсионный анализ распределе-

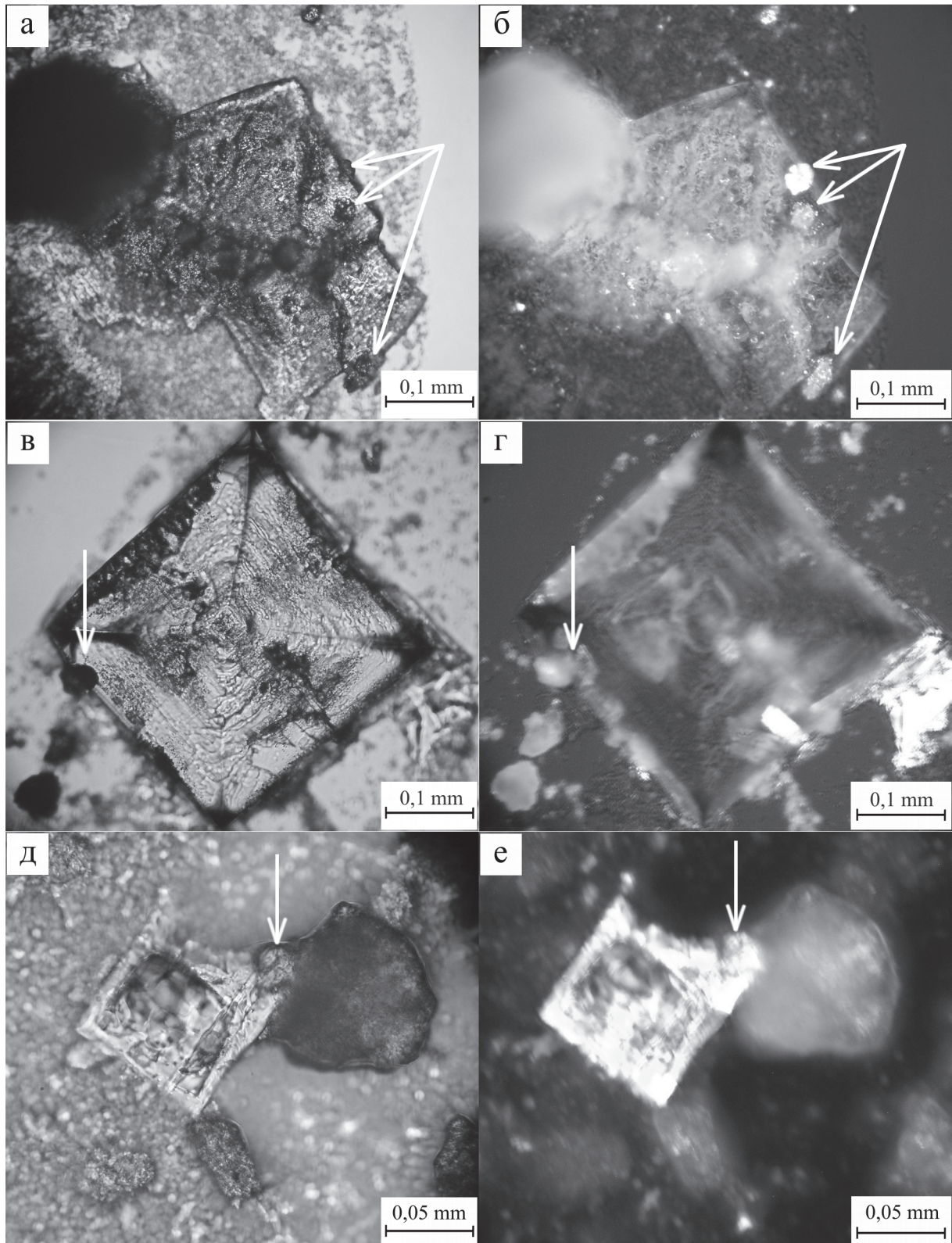


Рис. 5. Микроструктура глинисто-солевых микроагрегатов на кристаллах соответствующей соли.

а, б – смектит + NaCl; в, г – каолинит + NaCl; д, е – каолинит + MgCl₂ (капельные реакции, оптическая микроскопия, на фотографиях слева – параллельные николи, справа – скрещенные николи, стрелки – микроагрегаты).

ния катионов металлов на поверхности кристаллитов минералов подтверждает большую способность смектита к образованию поверхностных комплексов по сравнению с каолинитом. Образование глинисто-солевых микроагрегатов на поверхности кристаллов солей при проведении капельных реакций (рис. 5) также не противоречит схеме образования поверхностных комплексов катионов металла и минеральной матрицы.

Проведенные исследования позволяют существенно дополнить схему Schlegel et al. [18]. Во-первых, схема, предложенная для ди- и триоктаэдрических смектитов, работает и для каолинита. Согласно схеме для смектита образование внешнесферных комплексов происходит за счет электростатического заряда базальных поверхностей. Для каолинита, характеризующегося отсутствием изоморфных замещений, образование подобных комплексов на базальной поверхности кристаллитов теоретически невозможно. Однако, как показали исследования поверхности каолинитов методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения [14], на поверхности отдельных кристаллитов каолинита существуют единичные слои со структурой типа Т–О–Т (тетраэдр–октаэдр–тетраэдр), за счет которых возможно образование подобных комплексов. Во-вторых, внутрисферные комплексы для катионов Pb^{2+} и Na^+ (при дегидратации) образуются не только на боковых, но и на базальных поверхностях кристаллитов (рис. 6). И третьим существенным дополнением схемы взаимодействия “глинистый минерал + соль” является возможность и реализация связи отдельных кристаллитов глинистых минералов мостиками из катионов металлов при образовании внутрисферных комплексов на базальных поверхностях и ребрах кристаллитов минералов. Доказательством чего является упаковка частиц плоскость–плоскость и ребро–ребро в плоскости. Дальний порядок, являющийся результатом такого построения мостиков, обеспечивается простой геометрической связью между соседними кристаллитами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами оптической и электронной микроскопии было изучено взаимодействие растворимых солей $NaCl$, $MgCl_2$, $Ca(CH_3COO)_2$, $ZnCl_2$ и $Pb(CH_3COO)_2$ с глинистыми минералами – каолинитом и смектитом. При взаимодействии глинистых минералов с 1 н. растворами солей образовывались глинисто-солевые микроагрегаты. Выраженность процесса образования глинисто-солевых микроагрегатов, их устойчивость, а также упаковка частиц, размеры, форма и оптические свойства зависели от природы минерала и свойств соли, участвующих во взаимодействии.

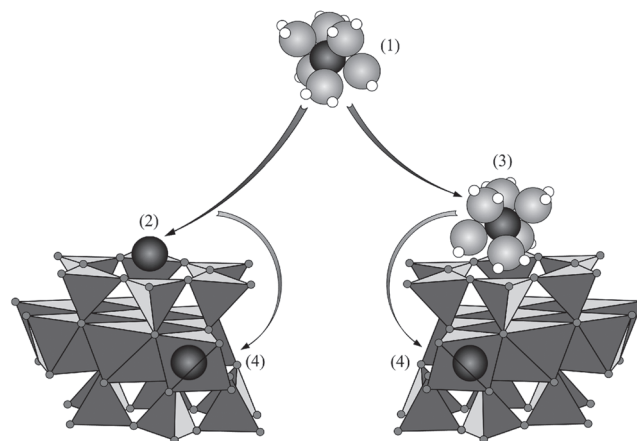


Рис. 6. Схема взаимодействия растворимых солей с минеральной матрицей.

Катион M в растворе (1); адсорбция катионов M на базальной поверхности минерала с образованием внутрисферного (2) либо внешнесферного (3) поверхностного комплекса; адсорбция катионов M на боковой поверхности кристаллитов минерала с образованием внутрисферного поверхностного комплекса (4). Структура смектита – по Ципурскому и Дритцу [24].

Проведенные исследования показали, что схему, описывающую поведение ди- и триоктаэдрических смектитов при их взаимодействии с солями можно использовать и для каолинита в аналогичных условиях. Но если для смектита образование внешнесферных комплексов происходит за счет электростатического заряда базальных поверхностей, то для каолинита, характеризующегося отсутствием изоморфных замещений, образование подобных комплексов с точки зрения общепринятой теории невозможно. Однако исследования каолинитов методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения выявили на поверхности отдельных кристаллитов единичные слои со структурой типа Т–О–Т (тетраэдр–октаэдр–тетраэдр), за счет которых может происходить образование аналогичных смектитовым внешнесферных поверхностных комплексов. Внутрисферные комплексы для катионов Pb^{2+} и Na^+ (при дегидратации) образуются не только на боковых, но и на базальных поверхностях кристаллитов каолинита и смектита.

Еще одним существенным дополнением схемы является установление возможности и реализации связи отдельных кристаллитов глинистых минералов мостиками из катионов металлов при образовании внутрисферных комплексов на базальных поверхностях и ребрах кристаллитов обоих минералов. Доказательством чего является упаковка частиц плоскость–плоскость и ребро–ребро в плоскости.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 03-04-48370 и 06-III-B-08-381.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гедройц К.К. Учение о поглотительной способности почв // Избр. науч. труды. М.: Наука, 1975. С. 394–557.
2. Горбунов Н.И. Минералогия и физическая химия глинистых минералов. М.: Наука, 1978. 293 с.
3. Ковда В.А. Солонцы и солончаки. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1937. 246 с.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
5. Савичев А.Т., Сорокин С.Е. Рентгенфлуоресцентный энергодисперсионный анализ макроэлементов в почвах с использованием реперного элемента // Почвоведение. 2002. № 12. С. 1452–1457.
6. Турсина Т.В., Ямнова И.А., Шоба С.А. Опыт сопряженного поэтапного морфоминаралогического и химического изучения состава и организации засоленных почв // Почвоведение. 1980. № 2. С. 30–43.
7. Харитонов Г.В., Землянухин В.Н., Мануچارов А.С., Черноморченко Н.И. Электронно-микроскопическое исследование Pb^{2+} - и Zn^{2+} -насыщенных глинистых минералов // Тихоокеан. геология. 2002. Т. 21, № 3. С. 107–118.
8. Шоба С.А., Турсина Т.В., Ямнова И.А. Растровая электронная микроскопия солевых новообразований почв // Науч. докл. высш. школы. Биол. науки. 1983. № 3. С. 91–98.
9. Dähn R., Scheidegger A.M., Manceau A. et al. Structural evidence for the sorption of Ni(II) atoms on the edges of montmorillonite clay minerals: A polarized X-ray absorption fine structure study // Geochim. Cosmochim. Acta. 2003. V. 67 (1). P. 1–15.
10. Dähn R., Jullien M., Scheidegger A.M. et al. Identification of neoformed Ni-phylosilicates upon Ni uptake in montmorillonite: a transmission electron microscopy and extended X-ray absorption fine structure study // Clays and Clay Minerals. 2006. V. 54(2). P. 209–219.
11. Föstner U., Wittmann G.T.W. Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer, 1983. 486 p.
12. Kharitonova G.V., Manucharov A.S., Chernomorchenko N.I. et al. The effect of changes in the mineral matrix on physical properties of minerals // Eurasian Soil Sci. 2002. V. 35, Suppl. 1. P. S116–S129.
13. Kharitonova G.V., Manucharov A.S., Kirichenko A.V., Pavlyukov I.A. Electron microscopy of clay minerals treated with salt solutions // Eurasian Soil Sci. 2006. V. 39, Suppl. 1. P. 69–77.
14. Ma C., Eggleton R.A. Surface layer types of kaolinite: a high-resolution transmission electron microscope study // Clays and Clay Minerals. 1999. V. 47. P. 181–191.
15. Manceau A., Lanson B., Schlegel M.L. et al. Quantitative Zn sequestration in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy // Amer. J. Sci. 2000. V. 300. P. 289–343.
16. Muller J.-P., Manceau A., Calas G. et al. Crystalline chemistry of kaolinite and Fe-Mn oxide: relation with formation conditions of low temperature systems // Amer. J. Sci. 1995. V. 295. P. 1115–1155.
17. Padgham C.A., Saunders J.E. Perception of light and colour. London: G.Bell & Sons Ltd., 1975. 192 p.
18. Schlegel M.L., Charlet L., Manceau A. Sorption of metal ions on clay minerals. II. Mechanism of Co sorption on hectorite at high and low ionic strength and impact on the sorbent stability // J. Colloid and Interface Sci. 1999. V. 220. P. 392–405.
19. Schlegel M.L., Manceau A., Charlet L., Hazemann J.-L. Adsorption mechanisms of Zn on hectorite as function of time, pH, and ionic strength // Amer. J. Sci. 2001. V. 301. P. 798–830.
20. Schoonheydt R.A. Smectite-type clay minerals as nanomaterials // Clays and Clay Minerals. 2002. V. 50 (4). P. 411–420.
21. Shahidzadeh-Bonn N., Rafaï S., Bonn D., Wegdam G. Salt crystallization during evaporation: impact of interfacial properties // Langmuir. 2008. V. 24. P. 8599–8605.
22. Soil Mineralogy with Environmental Applications. SSSA Book Series, N 7. Soil Science Society of America, 677 South Segoe Road, Medison, W153711, USA, 2002. 866 p.
23. Sposito G. The surface chemistry of soils. N.Y.Oxford Univ. Press, 1984. 234 p.
24. Tsipursky S.I., Drits V.A. The distribution of octahedral cations in the 2:1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique-texture electron diffraction // Clay Miner. 1984. V. 19(2). P. 177–193.
25. Van Damm H. Structural hierarchy and molecular accessibility in clayey aggregates // Fractals in Soil Science / Ed. by Baveye Ph., Parlange J.J., Stewart B.A. CRC Press LLC. Boston-London-New York-Washington, 1998. P. 55–74.
26. Van Olphen H. An Introduction to Clay Colloid Chemistry. John Wiley and Sons. New York-London-Sydney-Tokyo, 1977. 318 p.
27. Van Olphen H., Fripiat J.J. Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals. Oxford-New York-Toronto-Sydney-Paris-Frankfurt: Pergamon Press, 1979. 346 p.
28. Weaver C.E. The effect of geologic significance of potassium “fixation” by expandable clay minerals derived from muscovite, biotite, chlorite, and volcanic materials // Amer. Mineral. 1958. V. 43(9/10). P. 839–861.
29. Zbik M., Smart R. Nanomorphology of kaolinite: comparative SEM and AFM studies // Clays and Clay Minerals. 1998. V. 46(2). P. 153–160.

Рекомендована к печати Б.А. Вороновым

G.V. Kharitonova, N.P. Chizhikova, A.S. Manucharov, N.S. Konovalova

Interaction of soluble salts with clay minerals

The interaction of soluble salts $NaCl$, $MgCl_2$, $Ca(CH_3COO)_2$, $ZnCl_2$ and $Pb(CH_3COO)_2$ with clay minerals (kaolinite and smectite) was studied by the methods of optical and scanning electron microscopy. It was shown that the interaction of soluble salts with clay minerals leads to changes in the mineral particle organization and formation of clay-salt micro-aggregates. The intensity of the process of clay-salt micro-aggregate formation, their stability, as well as packing, shape and size of the particles depend on the nature of mineral and interacting salt characteristics.

Key words: clay minerals, soluble salts, clay-salt micro-aggregates.