

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
Pb²⁺- И Zn²⁺- НАСЫЩЕННЫХ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ**

Г.В. Харитонова*, **В.Н. Землянухин****, **А.С. Мануچارов*****,
Н.И. Черноморченко***

*Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, г. Хабаровск

**Институт тектоники и геофизики ДВО РАН, г. Хабаровск

***Факультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Показано, что насыщение монтмориллонита и каолинита 1 N раствором Pb(CH₃COO)₂ приводит к образованию новой метастабильной фазы, представленной гексагональными таблитчатыми электронно-прозрачными монокристаллами. В препаратах монтмориллонита обнаружены множественные кристаллы размером до 3 мкм, в препаратах каолинита – кристаллы единичные размером до 1 мкм. Изменения в организации частиц глинистых минералов при насыщении их 1 N раствором ZnCl₂ не зафиксированы.

Ключевые слова: глинистые минералы, электронная микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшей особенностью минералов является то, что они находятся в равновесии с теми или иными геохимическими условиями. Стадийная перестройка слоистых силикатов начинается с тех элементов структуры, изменение которых в новых условиях наиболее легко осуществимы и максимально соответствуют изменяющимся параметрам среды. В морских отложениях глинистые минералы редко являются чистыми. Так монтмориллониты в морских отложениях обычно содержат от 10 до 90% вростков 10-• Å слоев, характерных для слюд [20]. Келлером [27] был описан случай перехода каолинита континентальной фации в иллит морской фации. Процесс иллитизации понимают как переход старого неустойчивого минерала в новый глинистый минерал, более устойчивый в новых условиях. Устойчивость глинистых минералов при изменении внешней среды является функцией происхождения минералов, их структуры, заряда элементарной ячейки и дисперсности. Наиболее изменчивым считается монтмориллонит, а наиболее устойчивым – каолинит.

Предложено несколько гипотез относительно механизмов иллитизации глинистых минералов. Наиболее важным условием иллитизации монтмориллонитов является повышенное содержание калия в поровых растворах и его фиксация в межслоевых промежутках. Однако вопрос, происходят ли при насыщении калием и его фиксации глинистыми минералами изменения в основной решетке глинистых минералов или изменения происходят только в меж-

плоскостном заполнении, остается открытым [10, 20, 21, 27]. В этом отношении представляется актуальным оценить изменения, происходящие с глинистыми минералами при насыщении их катионами, близкими по химическим свойствам, но резко отличающимися радиусами, гидратационным поведением, силой связи с ионообменными центрами поверхности глинистых минералов.

Известно, что как свинец, так и цинк по характеру взаимодействия с различными лигандами классифицируются как промежуточный акцептор между жесткими и мягкими кислотами [12]. Однако в водной среде катионы Pb²⁺ образуют, главным образом, внутрисферные комплексы с поверхностными функциональными группами, Zn²⁺ – внешнесферные комплексы, т.е. связаны с функциональными группами лигандов через молекулы воды [15, 16, 19]. По сравнению с катионами цинка катионы Pb (II) менее гидратированы и более прочно связаны с ионообменными центрами поверхности [26]. Близость ионных радиусов катиона Pb²⁺ и межслоевого катиона глинистых минералов группы иллита K⁺ (1,32 и 1,33 Å соответственно, радиус катиона Zn²⁺ много меньше – 0,83 Å [14]) позволяет предполагать возможность образования слюдоподобных структур при насыщении катионами Pb²⁺ глинистых минералов с соотношением слоев 2:1. Известно, что в природных условиях свинец обычно в повышенных концентрациях присутствует в слюдах [23].

Образование подобных комплексов в случае каолинита, глинистого минерала с жесткой структурой

и нулевым зарядом структурных слоев 1:1, не представляется возможным [4]. Однако, как показали электронографические исследования [25], поверхностные слои кристаллов каолинита могут быть представлены тремя типами структур: I – именно каолинитовая структура (7\AA), II – бейделитоподобная структура, III – смектитоподобная структура (II и III типы – 10\AA структуры, степень реализации которых зависит от степени неупорядоченности минерала). С помощью рентгендифрактометрии типы структур II и III не определяются.

В данной работе предпринята попытка выяснения природы изменений глинистых минералов монтмориллонита и каолинита при насыщении их катионами Pb^{2+} и Zn^{2+} методами электронной микроскопии (микрофотография и микродифракция электронов).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования были взяты образцы природных монтмориллонита и каолинита из музея кафедры физики и мелиорации почв факультета почвоведения МГУ [7]. Изучение Zn - и Pb -насыщенных монтмориллонита и каолинита проводили в сравнении с исходными природными минералами и Ca - и Mg -насыщенными минералами, поскольку в природных условиях Ca^{2+} и Mg^{2+} являются основными обменными катионами глинистых минералов. Катионнасыщенные глинистые минералы получали взбалтыванием на ротаторе в течение 6 часов 10.0 г образца в 200 мл 1 N раствора соответствующей соли – MgCl_2 , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, ZnCl_2 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – с последующим отделением осадка на фильтре (серия I – насыщение). Во второй серии опытов катионнасыщенные и исходные минералы дополнительно были подвергнуты диализу. Отрицательная реакция на хлорид-ионы являлась критерием окончания процедуры диализа. Все образцы до и после эксперимента (насыщение, диализ) в воздушно-сухом состоянии растирались до $0,074\text{ мм}$ (200 меш).

Для подтверждения существования структур бейделитового и смектитового типа в поверхностных слоях кристаллов каолинита [25] дополнительно был проведен эксперимент по изучению механохимического поведения каолинита. Образец каолинита ($<0,074\text{ мм}$) подвергался дроблению в вибраторе Арденна (VEB Narva, Германия) в течение 1, 2, 4 и 8 часов.

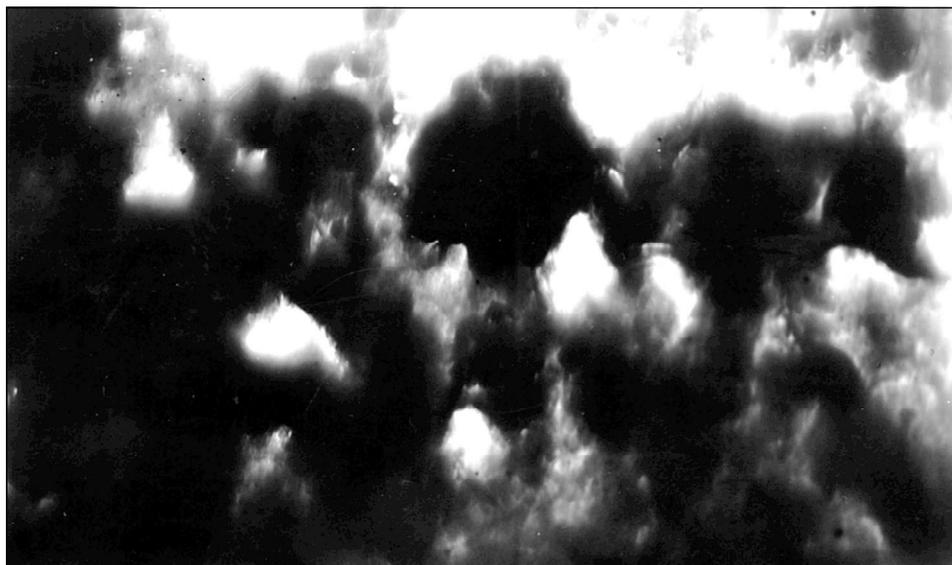
Электронно-микроскопическое исследование исходных природных образцов глинистых минералов и продуктов их изменения проводилось на просвечивающем электронном микроскопе “Tesla BS-613” (ускоряющее напряжение 80 кV) методом микрофотографии (съемка “на просвет”) и методом микродифракции электронов. Препараты образцов для съемки были приготовлены методом суспензии, дис-

персионная среда – дистиллированная вода, подложка коллодиевая, размер ячейки поддерживающей сетки $40\text{--}80\times 40\text{--}80\text{ мкм}$. Электроннооптическое увеличение съемки “на просвет” 10000-кратное . Микродифракционные картины (прицельные электронограммы – кольцевые от поликристаллических агрегатов, точечные – от монокристаллов) получали от ограниченных селективной диафрагмой участков препаратов площадью около 1 мкм^2 в трех-, пятикратной повторности [18]. Для расчетов межплоскостных расстояний в качестве стандарта использовался препарат алюминия.

Дифрактограммы катионнасыщенных образцов получены на универсальном рентгендифрактометре HZG-4A (Карл Цейс Йена, Германия). Излучение $\text{K}\alpha\text{Cu}$, фильтрованное Ni . Режим работы аппаратуры: напряжение на трубке 40 кV , анодный ток 30 mA , скорость вращения гониометра 2 градус/мин . Рентгеносъемку проводили с ориентированных препаратов, приготовленных методом седиментации на покровном стекле. Образцы сняты в воздушно-сухом состоянии и после сольватации этиленгликолем. Обменные катионы во всех образцах глин для получения сравнимых данных определяли по модифицированной методике Пфедфера, которая предусматривает учет мешающего влияния солей [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электронно-микроскопический анализ продуктов насыщения монтмориллонита 1 N раствором соли $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ позволил четко зафиксировать появление новой фазы (метод микрофотографии – рис. 1, метод микродифракции электронов – рис. 2). Препарат исходного монтмориллонита представляет собой облаковидные скопления (рис. 1.1) мелких, беспорядочно ориентированных волокнистых кристаллитов, размер последних, согласно [10], составляет $0.15\text{--}0.40\times 0.015\text{--}0.035\text{ мкм}$. При съемке на просвет Pb -насыщенного монтмориллонита помимо ксеноморфных скоплений “склеенных” кристаллитов монтмориллонита, темных, электронно-непрозрачных при данных условиях съемки, были обнаружены множественные кристаллы новой фазы размером до 3 мкм (рис. 1.2). Кристаллы электронно-прозрачные – таблитчатые гексагональные, короткопризматические, с четко выраженными гранями. При съемке монокристаллов прослеживаются деформационный контраст (центр кристалла, фрагмент “b”) и прямые дислокации (фрагмент “c”). На представленной микрофотографии кристалла новой фазы Pb -монтмориллонита отчетливо видно, что недоструктурированные с неопределенными очертаниями смежные грани одного из вертикальных ребер гексагона (фрагмент “a”) состоят из неокончательно преобра-



1

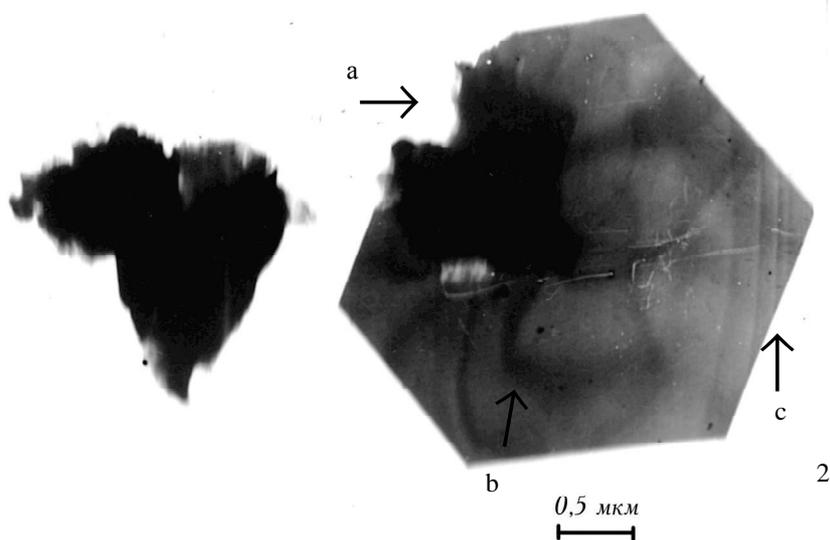


Рис. 1. Микростроение образцов монтмориллонита.

1 – исходный минерал, 2 – Pb-насыщенный монтмориллонит. Левое поле – ксеноморфное скопление “склеенных” кристаллитов монтмориллонита; правое поле – монокристалл новой фазы: “a” – “недоструктурированная” часть, “b” – деформационный контраст центральной части монокристалла, “c” – область линейных дислокаций (съемка на просвет, увеличение $\times 10000$).

зованных частиц монтмориллонита, не прозрачных для электронов.

Микродифракция электронов центральной части кристалла, фрагмент “b”, дает точечную электронограмму (рис. 2.1) и подтверждает монокристаллический характер образования (рис. 1.2). Не прозрачная для электронов “недоструктурированная часть” кристалла, фрагмент “a”, характеризуется менее симметричной микродифрактограммой (рис. 2.2). Кристаллы новой фазы с большими нарушениями гексагональной по форме структуры дают переходные от точечных к кольцевым электронограммы (рис. 2.3). Электронограммы исходного монтмориллонита – кольцевые (рис. 2.4).

Параметры решетки монокристаллов новой фазы “ a_0 ” = 5.21 ± 0.08 Å, “ b_0 ” = 8.93 ± 0.08 Å, угол $\beta \approx 100^\circ$ (приведены средние значения с учетом повторностей точечных электронограмм) с точностью

до определения совпадают с соответствующими параметрами монтмориллонита “ a_0 ” = 5.17 Å, “ b_0 ” = 8.97 Å и углом $\beta = 99^\circ 54'$ [10]. Недоструктурированный фрагмент монокристалла характеризуется теми же значениями a_0 и b_0 , но угол β много больше и составляет 110° .

На электронограммах монокристаллов и экспериментально выделенной недеструктурированной части монокристалла (рис. 1.2) был обнаружен отсутствующий у исходного монтмориллонита рефлекс 3.34 Å (табл. 1). Можно было бы предположить, что рефлекс 3.34 Å принадлежит кварцу, поскольку исходный монтмориллонит, как показал рентгенодифрактометрический анализ, содержит кварц в качестве микропримеси. Но из предположения о принадлежности кварцу рефлекса 3.34 Å следует, что и монокристалл на рис. 1.2 представляет собой кварц. Однако ни его форма (множественные монокристал-

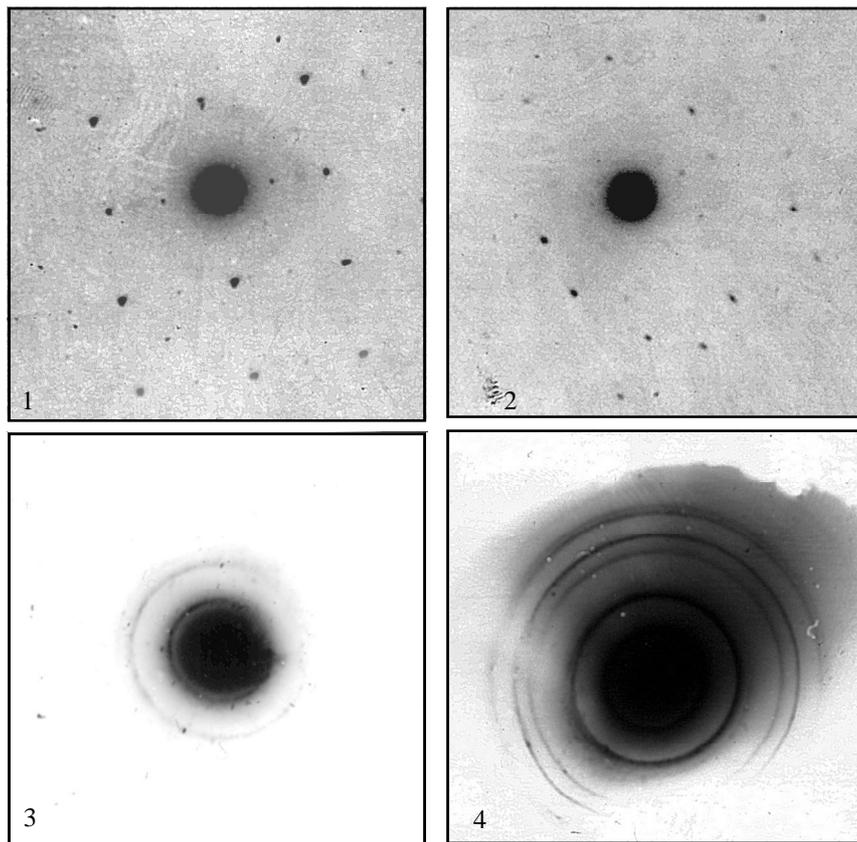


Рис. 2. Электронограммы образцов монтмориллонита.

1 – центральная часть (область “b”) монокристалла, представленного на рис. 1.2; 2 – “недоструктурированная” часть монокристалла (область “a”), 3 – менее совершенный электроно-непрозрачный кристалл, 4 – исходный монтмориллонит.

лы, обнаруженные в образце, имеют подобную форму), ни его прозрачность при условиях съемки 80кV для электронов (кварц в этих условиях непрозрачен для электронов), ни наличие недоструктурированной, не прозрачной для электронов “монтмориллонитовой” части монокристалла не позволяют считать, что предположение о принадлежности кварцу рефлекса 3.34 \AA и обнаруженные факты совместимы. Кроме того, у α -кварца сингония тригональная, соответственно, была бы другая симметрия точек на точечной электронограмме. Природный α -кварц характеризуется следующими параметрами решетки: $a_0=4.91 \text{ \AA}$ и $b_0=5.40 \text{ \AA}$ ($c_0 = 5.40 \text{ \AA}$), β -кварц (сингония гексагональная) – $a_0 = b_0=5.00 \text{ \AA}$ ($c_0=5.46 \text{ \AA}$) [9].

Одним из существенных недостатков прицельных электронограмм от слоистых минералов является отсутствие на них базальных отражений $00l$ от плоскостей, параллельных слоям. Получение рациональной серии рефлексов $00l$ слоистых минералов обычно проводят методом косых текстур [3]. Встроенный гониометр электронного микроскопа “Tesla BS-613” не позволяет получать качественные электронограммы данным методом – максимальное изменение угла от нормали к поверхности препарата составляет 30° . Оптимальные углы наклона текстурированного препарата при напряжениях менее 100 кV

соответствуют $\sim 55^\circ$ [3]. Однако на точечной электронограмме “недоструктурированной части” кристалла, фрагмент “a” (рис. 1.2), и на кольцевой части переходных электронограмм от кристаллов новой фазы с нарушениями структуры был обнаружен рефлекс 4.81 \AA (не включен в табл. 1, в которой для Рb-насыщенного монтмориллонита в отдельных столбцах представлены межплоскостные расстояния “склеенных” конгломератов частиц монтмориллонита и монокристалла новой фазы), который может отвечать отражению 002 монтмориллонита с дегидратированными межслоевыми промежутками ($d_{001}=9.6 \text{ \AA}$). Упорядоченное (через слой с одной молекулой воды и $d_{001}=12.4 \text{ \AA}$) сжатие межслоевых промежутков до 9.6 \AA за счет дегидратации было отмечено в работе [28] для Na-сметита. Рентгendifрактометрический анализ показал, что межплоскостное расстояние рефлекса 001 исходного монтмориллонита составил 12.0 \AA , его Na-формы – 11.9 \AA . Согласно выводам авторов работы [28], реакции гидратации-дегидратации Na-сметита быстрые и обратимые.

На обратимость реакции в случае Рb-монтмориллонита указывает метастабильность монокристаллов новой фазы при диализе. После диализа Рb-насыщенного образца монтмориллонита монокристаллы новой фазы в препаратах для электронной

Таблица 1. Межплоскостные расстояния Pb- и Zn- форм монтмориллонита (d/n, Å).

Без насыщения		Pb			Zn	
исх.	диал.	нас.	нас.*	диал.	нас.	диал.
			8.93			
			5.21			
		4.63				4.63
4.47		4.47	4.47	4.47	4.47	4.47
		4.39	4.39	4.31		4.31
	4.17				4.17	4.17
4.03	4.03					
	3.91					
			3.34			
			2.66		2.66	
			2.61			
		x2.55	x2.55		2.55	2.55
2.50		2.50		2.50	2.50	2.50
	2.45				2.45	2.45
2.41	2.41				2.41	2.43
x2.36	2.36				2.30	
		2,19		2,08		
				2,02		
			1.84		1.74	
1.65		1.69	1.67	x1.67	1.65	1.65
						1.62
1.56	x1.58	1.53	1.53		1.53	
		1.49	1.49			x1.49
1.45			x1.47	1.45	1.45	x1.45
	1.42		1.42			
1.39					1.36	
		1.28	1.30			
1.25	1.23	1.25			1.26	x1.26
1.21	1.21			1.21		

Примечание. Для Pb-формы монтмориллонита столбец "нас." – расчеты по кольцевым электронограммам от склеенных конгломератов частиц монтмориллонита, столбец "нас.*" – расчеты по точечной электронограмме монокристалла новой фазы (рис. 1.2); x – двойные линии.

микроскопии не обнаружены. Съемка на просвет показала только наличие в препаратах отдельных образований размером до 0.25 мкм. В этих образованиях, гексагональных по форме, видны темные электронно-непрозрачные сгустки частиц монтмориллонита. Микродифрактограммы препаратов кольцевые, рефлекс 3.34 Å на электронограммах отсутствует. Лабильность кристаллов новой фазы по отношению к воде согласуется с известным положением, что большинство минералов устойчиво лишь в системе со сравнительно высокой концентрацией составляющих ее элементов [23]. Сумма обменных оснований Pb-монтмориллонита и после диализа почти в два раза ниже по сравнению с исходным минералом и его Mg- и Ca-формами – 18 м-экв/100 г и 32–48 м-экв/100 г, соответственно (табл. 2), и не превышает способности к катионному обмену иллита в 20 м-экв/100 г, что позволяет предполагать частичное сохранение новой фазы после диализа.

Таблица 2. Состав обменных катионов монтмориллонита и каолинита.

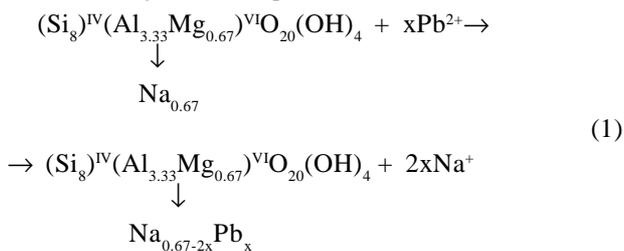
Минерал и насыщающий катион	Ca	Mg	Na	K	Zn	Pb	Сумма
	м-экв/100 г воздушно-сухого вещества						
Монтмориллонит	<u>20.70</u>	<u>10.63</u>	<u>17.25</u>	<u>1.15</u>	<u>0.09</u>	<u>0</u>	<u>49.82</u>
	24.37	12.37	4.53	2.67	0.08	0.01	44.03
Pb ²⁺	<u>4.60</u>	<u>3.37</u>	<u>2.48</u>	<u>0.85</u>	<u>0.06</u>	<u>0.15</u>	<u>11.51</u>
	9.76	5.20	1.95	1.00	0.12	0.11	18.14
Zn ²⁺	<u>3.37</u>	<u>1.38</u>	<u>2.39</u>	<u>0.82</u>	<u>21.39</u>	<u>0.08</u>	<u>29.43</u>
	1.73	3.14	4.86	1.06	19.78	0	30.57
Ca ²⁺	<u>43.42</u>	<u>1.18</u>	<u>6.40</u>	<u>0.77</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>51.77</u>
	41.05	1.55	4.46	0.92	0	0	47.98
Mg ²⁺	<u>3.91</u>	<u>16.97</u>	<u>5.53</u>	<u>1.02</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>27.13</u>
	8.18	17.06	5.53	1.15	0	0	31.92
Na ⁺	<u>3.82</u>	<u>2.14</u>	<u>41.12</u>	<u>0.64</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>47.72</u>
	3.09	0.53	30.27	0.59	0	0	35.11
Каолинит	<u>6.59</u>	<u>1.83</u>	<u>1.19</u>	<u>0.13</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>9.74</u>
	3.80	1.37	0.48	0.38	0	0	6.03
Pb ²⁺	<u>0.54</u>	<u>0.85</u>	<u>0.11</u>	<u>0.06</u>	<u>0.06</u>	<u>0.05</u>	<u>1.67</u>
	1.76	1.17	0.26	0.13	0	0.06	3.38
Zn ²⁺	<u>1.14</u>	<u>0.14</u>	<u>0.11</u>	<u>0.06</u>	<u>0.43</u>	<u>0</u>	<u>1.88</u>
	1.08	0.86	0.26	0.13	0.23	0	2.56
Ca ²⁺	<u>15.08</u>	<u>0.09</u>	<u>0.37</u>	<u>0.06</u>	<u>0</u>	<u>0.01</u>	<u>15.61</u>
	2.29	0.90	0.17	0.13	0	0.01	3.50
Mg ²⁺	<u>0.03</u>	<u>3.72</u>	<u>0.06</u>	<u>0.06</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>3.87</u>
	0.11	3.61	0.06	0.06	0	0	3.84
Na ⁺	<u>0.67</u>	<u>0.25</u>	<u>3.58</u>	<u>0.10</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>4.60</u>
	0.53	0.60	1.52	0.15	0	0	2.80

Примечание. Над чертой – содержание обменных катионов после насыщения образца соответствующей солью, под чертой – после диализа насыщенного образца.

Можно предположить, что главное структурирующее действие на частицы монтмориллонита оказывает склеивание при гидрофобизации поверхности частиц раствором Pb(CH₃COO)₂, однако в случае насыщения минералов Ca(CH₃COO)₂ гидрофобизации поверхности не наблюдалось. Кроме того, при съемке на просвет Pb-насыщенного монтмориллонита были обнаружены как электронно-прозрачные и электронно-непрозрачные при данных условиях съемки кристаллы новой фазы, так и темные электронно-непрозрачные, не дающие микродифракции "склеенные" ксеноморфные скопления. Образование последних можно отнести за счет склеивающего действия недиссоциированных молекул ацетата свинца.

На рентгенодифрактограммах Pb-насыщенного монтмориллонита дополнительных линий, отвечающих новой фазе, обнаружено не было. Последнее может быть связано как с ее невысокими концентрациями, так и с недостаточной толщиной частиц новой фазы для получения базальных отражений

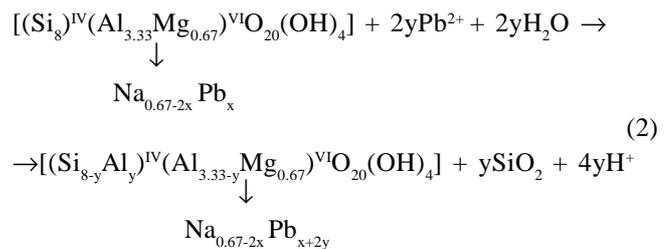
серии 10 Å данным методом [29]. Однако образование монокристаллов новой фазы и рефлекс 3.34 Å на прицельных электронограммах от монокристаллов позволяет предполагать, что насыщение монтмориллонита 1 N раствором ацетата свинца в результате реакции обмена действительно приводит к образованию внутрисферного комплекса катионов свинца (II) с поверхностными функциональными группами монтмориллонита, сжатию и дегидратации межслоевых промежутков подобно межслоевым катионам K⁺ в иллите. Схематично реакцию можно записать следующим образом



В качестве обменных катионов указаны только катионы Na⁺ (табл. 2), нижние индексы и 0.67 – средние рациональные значения, верхние индексы – координация катионов [1, 6]. Равновесие реакции сдвигается вправо за счет высокой концентрации катионов Pb²⁺ (1N раствор соли) и образования внутрисферного комплекса. Близкие значения радиусов катионов Pb²⁺ и K⁺ (1.32 Å и 1.33 Å, соответственно) позволяют образование слюдоподобных структур в системе “монтмориллонит – Pb²⁺”. Метастабильность внутрисферного комплекса “монтмориллонит – Pb²⁺” и, следовательно, неустойчивость монокристаллов новой фазы по отношению к диализу связана со значительно меньшим зарядом слоя на элементарную ячейку монтмориллонита по сравнению с иллитом – 0.2–0.7 [10] и 1.2–1.7 [2], соответственно.

Закрепление катионов свинца и перевод его в необменное состояние требует, естественно, более глубоких структурных превращений слоев исходного монтмориллонита. Для создания собственно слюдяного слоя, в котором бы свинец находился в необменном положении, необходимо не только сблизить слои, но и закрепить этот эффект как упорядочиванием пространственного положения катионов внутри слоя, так и созданием противоположного по знаку заряда в прилегающих к нему тетраэдрических слоях (замещение Si на Al). Согласно работам [13, 24], при иллитизации монтмориллонита внедрение калия в межслоевые промежутки на первой стадии вызывает поляризацию прилегающих слоев 2:1, повышает активность Al, что способствует замещению Si на Al на второй стадии иллитизации. В пользу гипотезы поляризации прилегающих слоев 2:1 и повышения активности Al в результате внедрения катионов калия в межслоевые промежутки монтморилло-

нита могут свидетельствовать и наши данные рентгендифрактометрии катионнасыщенных форм монтмориллонита (табл. 3). По сравнению с исходным монтмориллонитом и его Ca- и Mg-формами дифрактограммы Pb-насыщенного монтмориллонита показывают наличие в образце большого количества кристобалита. В исходном монтмориллоните и его Ca- и Mg-формах кристобалит присутствует в качестве микропримеси. В системе “монтмориллонит – Pb²⁺” вторая стадия реакции может происходить по следующей схеме:



По сравнению с действием остальных насыщающих катионов, рассмотренных в работе, равновесие реакции сдвигается вправо за счет увеличения

Таблица 3. Межслоевые расстояния Pb- и Zn- форм каолинита (d/n, Å).

Без насыщения		Pb		Zn	
исх.	диал.	нас.	диал.	нас.	диал.
4.47	4.47		4.47		
	4.31	4.39	4.31	4.31	
4.17	4.17	4.17	4.17	4.17	4.17
4.03	4.03	4.03			
3.91	3.91	3.91	3.91		
		3.79		3.79	
3.68	3.68		3.68	3.68	
3.47				3.47	
		3.38			3.13
2.61	2.61			2.61	
		2.50		2.50	2.50
2.45		2.45		2.45	2.45
2.41	2.41	2.41	2.41	2.41	2.41
2.34	2.34	x2.34	2.34	2.34	2.34
2.23		2.23		2.23	2.23
2.16	2.16	2.19		2.16	2.16
x2.08		2.08	x2.05	2.08	
	1.84		x1.79	1.95	
1.60	1.56	1.60	1.67	x1.81	
1.53			1.53		1.53
1.49		1.49	1.51		
1.42			1.42	1.42	1.42
1.39				1.39	
x1.37		1.36		1.36	
1.33					
1.20			1.23		
1.18					1.16
1.14					

Примечание. x – двойные линии.

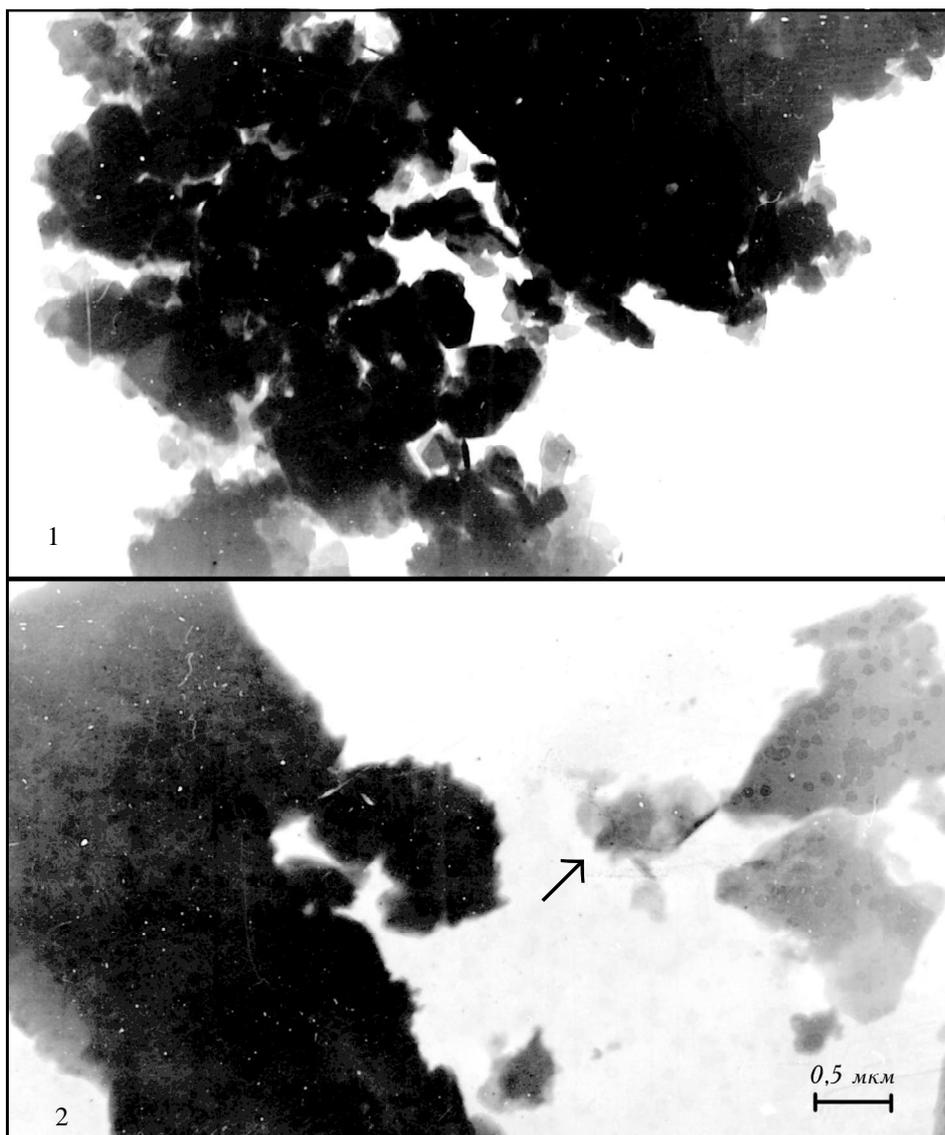


Рис. 3. Микростроение образцов каолинита.

1 – исходный минерал; 2 – образец Рb-насыщенного каолинита, стрелкой показан монокристалл новой фазы (съемка на просвет, увеличение $\times 10000$).

подвижности Al при образования внутрисферного комплекса и связывания катионов водорода анионами CH_3COO^- в малодиссоциирующее соединение.

В отличие от монтмориллонита в образце Рb-насыщенного каолинита обнаружены лишь единичные кристаллы новой фазы размером менее 1 мкм (рис. 3). Исходный каолинит представлен конгломератами отдельных гексагонально ограниченных электронно-непрозрачных частиц размерами >0.25 мкм с примесью электронно-прозрачных частиц с выветрелыми гранями. Обнаруженные нами кристаллы новой фазы электронно-прозрачны, грани четкие, невыветрелые.

Точечных электронограмм монокристаллов новой фазы Рb-насыщенного каолинита получить не удалось из-за их малого размера. Все полученные электронограммы – кольцевые. В отличие от монтмориллонита электронограммы образцов каолинита

не отличались хорошей воспроизводимостью всех рефлексов. Возможно, это связано с большим по сравнению с монтмориллонитом размером частиц каолинита и образованием конгломератов при подготовке образцов к съемке (седиментация в воде). Стандартная методика с добавлением 5% аммиака ($\sim 3\text{N}$ раствор) для подготовки устойчивой суспензии [2, 5] не использовалась в связи с возможным замещением насыщающих катионов NH_4^+ -катионами. Поэтому препараты каолинита были сняты в большей повторности, чем препараты монтмориллонита (5 и 3, соответственно).

На кольцевых электронограммах Рb-насыщенного каолинита был обнаружен рефлекс 3.38 \AA , близкий рефлексу 3.34 \AA монокристаллов новой фазы Рb-насыщенного монтмориллонита (табл. 4). Рефлекс 3.38 \AA можно отнести к каолиниту, соответствующий рефлекс каолинита 3.37 \AA ($hkl = 111$), но он

не относится к числу диагностических рефлексов каолинита [11]. Кроме того, на электронограммах исходного каолинита и его катионнасыщенных форм рефлекс 3.38 Å отсутствовал. Можно было бы предположить, что рефлекс 3.38 Å принадлежит кварцу, поскольку рентгендифрактометрический анализ показал присутствие в исходном каолините микропримеси кварца. Но на электронограммах Рb-насыщенного каолинита отсутствовала одна из основных линий кварца с высокой интенсивностью 4.26 Å. Поэтому рефлекс 3.38 Å можно отнести к новой фазе. Препараты Рb-насыщенного каолинита после диализа не дают рефлекса 3.38 Å, монокристаллы новой фазы в препаратах также не были обнаружены. Сумма обменных катионов Рb-насыщенного минерала после диализа практически не отличалась от соответствующих значений диализованных Mg- и Са-форм каолинита – 3–4 м-экв/100г.

Появление новой фазы при насыщении каолинита 1 N раствором ацетата свинца, по нашему мнению, происходит, как и для монтмориллонита, в результате обменной реакции за счет образования внутрисферного комплекса катионов свинца с поверхностными функциональными группами каолинита. Теоретически образование внутрисферного комплекса для каолинита, глинистого минерала с жесткой структурой и нулевым зарядом структурных слоев (Т-О)-, невозможно. Реакция может происходить за

счет реально существующих на поверхности кристаллов каолинита, как было показано в работе [25], “дефектов” идеальной структуры каолинита – структур типа Т-О-Т, где Т – тетраэдрические, О – октаэдрические слои решетки. Как показал анализ, сумма обменных оснований Рb-насыщенного каолинита, как и для монтмориллонита, много ниже, чем для исходного каолинита и его Mg- и Са-насыщенных форм. При более резком уменьшении абсолютного значения суммы обменных катионов при насыщении монтмориллонита катионами Рb²⁺ по сравнению с каолинитом (с 50 до 12 м-экв/100 г и с 10 до 2 м-экв/100 г, соответственно), относительное уменьшение суммы обменных катионов по сравнению с исходными минералами практически одинаково, т.к. емкость катионного обмена каолинита определяется главным образом структурами типа Т-О-Т на поверхности кристаллов минерала [25].

Наличие подобного типа структур на поверхности кристаллов каолинита является необходимым условием образования внутрисферного комплекса катионов Рb²⁺ с поверхностными функциональными группами каолинита. Поскольку это не основные элементы структуры каолинита, число образованных монокристаллов новой фазы крайне мало по сравнению с монтмориллонитом. Кроме того, каолинит, если исключить единичные структуры 2:1 поверхностных слоев кристаллов [11, 25], характеризуется нулевым зарядом структурных слоев 1:1. Следовательно, интегрально прочность внутрисферного комплекса “каолинит-Рb²⁺” пренебрежимо мала по сравнению с прочностью соответствующего комплекса монтмориллонита.

Косвенным подтверждением (прямое доказательство возможно только методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения HRTEM [25]) реальности существования на поверхности кристаллов исходного каолинита структур типа Т-О-Т могут служить результаты эксперимента по изучению механохимического поведения каолинита. Косвенное доказательство построено на предположении, что если эти структуры на поверхности кристаллов каолинита существуют, то число их увеличится при механической нагрузке (дробление и растирание в шаровой мельнице) и их можно будет диагностировать с помощью имеющейся техники (меньшей чувствительности, чем в эксперименте [25]). Основанием для такого предположения послужили известные экспериментальные факты: отражение 7,1 Å каолинита с повышением дисперсности (при дроблении) увеличивается до 10 Å [2], при растирании в ступке каолинит обнаруживает ясно выраженный трибоэлектрический эффект [11]. Известно, разрушение и трение могут вызывать кратковременное возбуждение атомов и молекул в припо-

Таблица 4. Электронографическая характеристика механохимического поведения каолинита.

Время дробления, час				ε
1	2	4	8	
Межплоскостные расстояния d/n, Å				ε
7.82				
4.04	4.04			
3.97	3.91		3.91	
	3.79	3.79		0.02
		3.13		
	3.05			
	2.41	2.41		
2.34	2.34		2.34	
	2.23	2.23		
	2.18		2.16	0.006
			2.08	
			1.84	
1.53			1.56	
		1.42	1.39	
	1.37		1.37	
1.36	1.36			
1.18			1.19	0.006
1.15			1.14	
1.02				

Примечание. ε - ошибка определения d/n, Å.

верхностном слое вещества. На поверхности кристаллических частиц могут возникать заряженные центры, которые создают поля высокой напряженности. В этом случае механохимические реакции могут быть инициированы либо непосредственно этими центрами, либо газовым разрядом и эмиссией заряженных частиц [22].

Анализ экспериментальных данных свидетельствует о поэтапном механохимическом изменении каолинита. После первых двух часов дробления заметных морфологических изменений каолинита не происходит (рис. 4). Электронограмма каолинита после первых двух часов дробления представлена главным образом линиями каолинита (табл. 4). Следующий этап (4 часа дробления) переходный – размер агрегатов частиц каолинита в целом уменьшается до 0,2 мкм, из идиоморфных они превращаются в ксеноморфные (рис. 4.3). Число линий на электронограмме уменьшается с 9 до 5, вероятно, за счет аморфного состояния поверхности кристаллов. Известно, что стадия аморфизации является промежуточным этапом в преобразовании кристаллических фаз в многокомпонентных системах. На третьей стадии (8 часов дробления) происходит стабилизация системы. При съемке на просвет четко видны отдельные идиоморфные кристаллы каолинита и диагностируется новая фаза – единичные чешуйчатые “раковины” (рис. 4.4, стрелка). По сравнению с электронограммой каолинита 4-х часов дробления число линий на электронограмме увеличивается до 10. Точечных электронограмм для частиц новой фазы (чешуйчатые “раковины”) получить не удалось, поэтому отнести ее к тому или иному типу структур не представляется возможным. Однако образование чешуйчатых “раковин” после стадии аморфизации соответствует характеру изменения электронограмм от времени механического воздействия. Таким образом, наши данные не противоречат выводам работы [25] о существовании на поверхности кристаллов каолинита структур типа Т-О-Т, степень выраженности которых определяется степенью неупорядоченности структуры каолинита.

Предварительный эксперимент по изучению влияния насыщающих катионов Zn^{2+} и Pb^{2+} на сорбционные свойства монтмориллонита и каолинита (сорбция паров воды) показал, что влияние насыщающих катионов носит контрастный характер: катионы Zn^{2+} увеличивают, катионы Pb^{2+} подавляют сорбционную способность глинистых минералов [8]. Согласно данным анализа состава обменных оснований (табл. 2), насыщение глинистых минералов катионами Zn^{2+} , как и в случае насыщения их катионами Pb^{2+} , приводит к значительному уменьшению суммы обменных оснований по сравнению с исходными минералами – с 50 до 30 м-экв/100 г в случае монтмо-

риллонита и с 10 до 2 м-экв/100 г в случае каолинита. Поскольку при насыщении монтмориллонита и каолинита катионами Pb^{2+} была обнаружена новая фаза, поэтому для сравнения электронно-микроскопические исследования были проведены и для Zn -насыщенных минералов. Кроме того, в работе Bourg A.C.M. и Filby R.H. [цит. по 26] показано, что катионы Zn^{2+} помимо сорбции в межслоевых позициях могут диффундировать в кристаллическую решетку глинистых минералов в относительно неограниченных количествах.

Согласно экспериментальным данным второй части работы ни съемка на просвет (увеличение 10000), ни результаты микродифракции электронов образцов каолинита и монтмориллонита, насыщенных катионами цинка, и тех же образцов после диализа (табл. 1, 3) не позволили зафиксировать изменений в организации частиц глинистых минералов. Возможно, это связано с условиями съемки и способом подготовки проб к электронографии (седиментация в воде) и может свидетельствовать о действительном образовании неустойчивых по отношению к воде внешнесферных комплексов катионов цинка с поверхностными функциональными группами исследуемых минералов.

Электронограммы Zn -монтмориллонита (до и после диализа), как и остальных его катионнасыщенных форм, хорошо воспроизводимы и в области d/n 2,19–2,50 Å, попарно близки электронограммам Mg -насыщенного монтмориллонита и отличны от Ca -монтмориллонита (табл. 1). Возможно, это связано с избирательным заполнением катионами обменных позиций в соответствии с “показателем ионного замещения” катионов [23]. Так, для катионов Ca^{2+} величина этого показателя составляет 0,09 единиц, для пары катионов Mg^{2+} и Zn^{2+} – 0,14 единиц. Согласно показателю ионного замещения катионов изменяется и сумма обменных катионов Ca -, Mg - и Zn -образцов монтмориллонита (табл. 2). Для Mg - и Zn -монтмориллонита величина суммы монтмориллонита до и после диализа практически не изменяется и составляет 30 м-экв/100 г воздушно-сухого вещества, что много меньше соответствующих величин для исходного и Ca -монтмориллонита в 50 м-экв/100 г.

Основные линии электронограмм Zn -каолинита до и после диализа представлены линиями исходного каолинита. По общему виду и числу дифракционных линий электронограммы образцов Zn -каолинита близки электронограммам Mg -каолинита и отличны от Ca -каолинита (табл. 4), но по сравнению с монтмориллонитом сходство электронограмм Zn - и Mg -каолинита выражено в меньшей степени. Следует отметить только появление устойчивого рефлекса 3,13 Å после диализа образцов Zn - и Mg -насыщенного каолинита. На

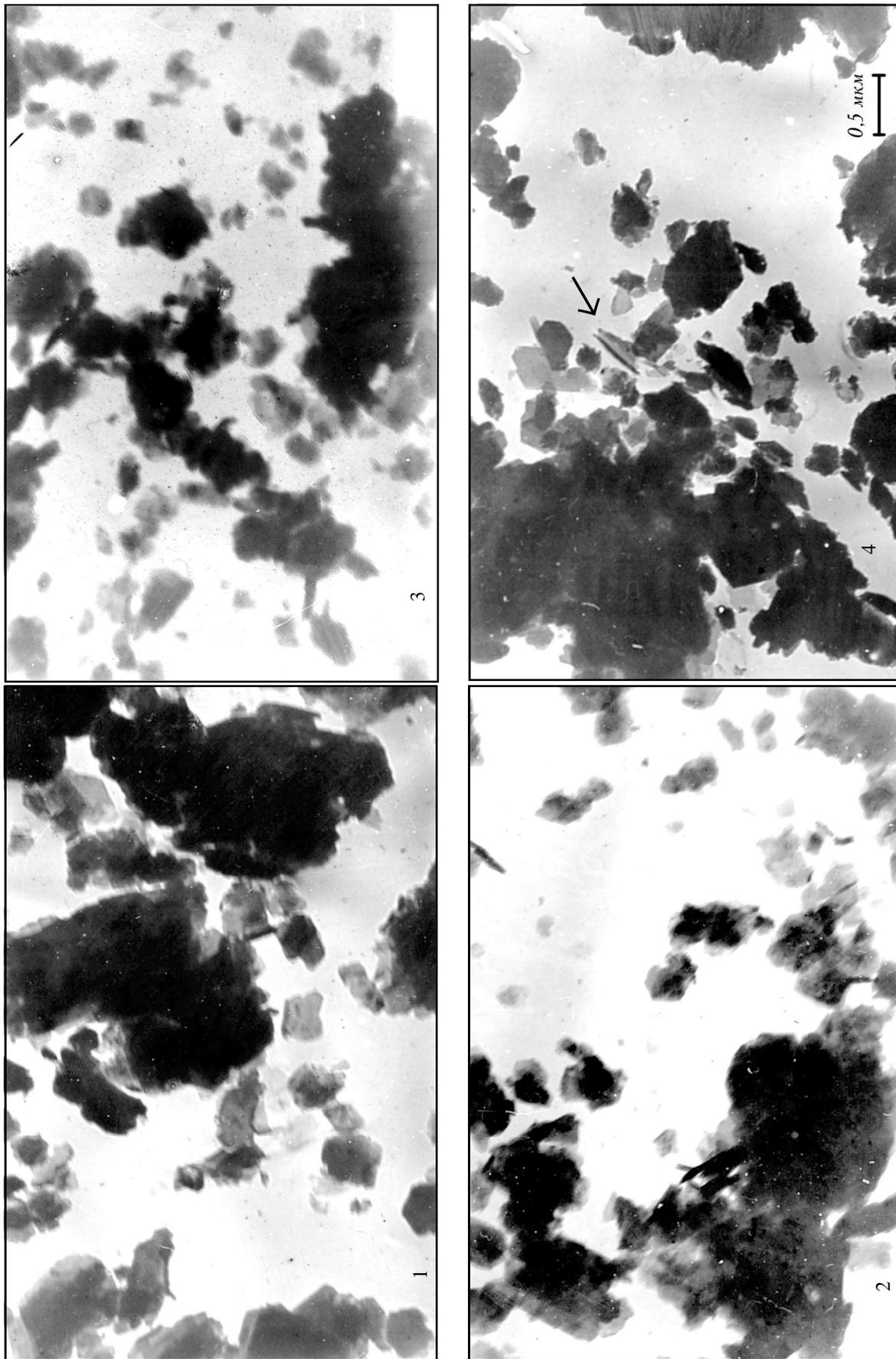


Рис. 4. Изменение микростроения образцов каолинита в зависимости от времени дробления в вибраторе Арденна. 1 – 1 час; 2 – 2 часа; 3 – 4 часа; 4 – 8 часов, стрелка – единичные “чешуйчатые” раковины (съемка на просвет, увеличение $\times 10000$).

электронограммах Са-каолинита выпадает область отражений d/n 4,03–2,60 Å, для монтмориллонита эта область смещена в сторону меньших значений d/n – 3,79–2,36 Å. Анализ состава обменных катионов образцов каолинита не дает, как в случае с монтмориллонитом, закономерной картины изменения суммы обменных катионов в зависимости от величины показателя ионного замещения катиона. Вероятно, это связано с реакциями, протекающими на поверхности каолинита при насыщении его растворами солей. Как показал рентгендифрактометрический анализ (табл. 3), при насыщении монтмориллонита катионами магния, кальция и цинка состав примесей за исключением обнаруженного кальцита не отличается от примесей исходного минерала. Для каолинита состав примесей зависит от насыщающего катиона. Так, в образце Zn-каолинита отсутствует общая для Mg-, Са- и исходного каолинита примесь кварца. Известно, что соли цинка могут являться минерализаторами кварца [9]. Для Mg-каолинита в качестве примесей отмечены слюды и полевые шпаты, что может быть связано с влиянием на результаты дифрактометрии остаточных количеств насыщающей соли $MgCl_2$.

ВЫВОДЫ

1. Насыщение монтмориллонита и каолинита 1N раствором $Pb(CH_3COO)_2$ приводит к образованию метастабильных (по отношению к воде) монокристаллов размером до 3 и 1 мкм, соответственно. Необходимым условием образования новой фазы при насыщении минералов катионами Pb^{2+} является наличие структур типа Т-О-Т, количество которых определяет при прочих равных условиях выраженность процесса (Т – тетраэдрические, О – октаэдрические слои решетки). В препаратах монтмориллонита обнаружены множественные монокристаллы новой фазы, в препаратах каолинита – единичные.

2. Электронографические данные в рамках выбранных методик не позволили зафиксировать изменений в организации частиц глинистых минералов при насыщении их 1N раствором $ZnCl_2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, № 99-04-48408.

ЛИТЕРАТУРА

- Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967. 390 с.
- Горбунов Н.И. Рентгенографический метод // Методы минералогического и микроморфологического изучения почв. М.: Наука, 1971. С. 16–70.
- Звягин Б.Б., Врублевская З.В., Жухлисов А.П. и др. Высоковольтная электронография в исследовании слоистых минералов. М.: Наука, 1979. 224 с.
- Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979. 678 с.
- Лабенец Е.М. Приготовление препаратов из почв и глин для съемки на просвет в электронном микроскопе // Методы минералогического и микроморфологического изучения почв. М.: Наука, 1971. С. 116–122.
- Мак-Юан Д.М.К. Монтмориллонитовые минералы // Рентгеновские методы и структура глинистых минералов. М.: Мир, 1965. С. 177–247.
- Манучаров А.С., Харитонов Г.В., Черноморченко Н.И. Гидросорбционный гистерезис в циклах иссушения-увлажнения глинистых минералов // Почвоведение. 1998. № 8. С. 927–932.
- Манучаров А.С., Харитонов Г.В., Черноморченко Н.И., Землянухин В.Н. Влияние адсорбированных катионов цинка и свинца на сорбцию водяного пара глинистыми минералами // Почвоведение. В печати.
- Минералы (Справочник) / Под ред. Ф.В. Чухрова и Н.Н. Смольяниновой). М.: Наука, 1965. Т. II. Вып. 2. 342 с.
- Минералы: (Справочник) Под ред. Ф.В. Чухрова и Н.Н. Смольяниновой). М.: Наука, 1992. Т. IV. Вып. 1. 600 с.
- Минералы: (Справочник) / Под ред. Ф.В. Чухрова и Н.Н. Смольяниновой). М.: Наука, 1992. Т. IV. Вып. 2. 662 с.
- Мур Дж.И., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. М.: Мир, 1987. 288 с.
- Муравьев В.И., Сахаров Б.А. Экспериментальное моделирование эпигенетической гидрослюдизации монтмориллонита // Эпигенез и его минеральные индикаторы. М.: Наука, 1971. С. 62–70. (Тр. ГИН АН СССР. Вып. 21)
- Некрасов Б.Н. Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т. 2. С. 148–193.
- Пинский Д.Л. Коэффициенты селективности и величины максимальной адсорбции Cd^{2+} и Pb^{2+} почвами // Почвоведение. 1995. № 4. С. 420–428.
- Пинский Д.Л. Ионообменные процессы в почвах. Пушкино, 1997. 166 с.
- Руководство по лабораторным методам исследования ионно-солевого состава нейтральных и щелочных минеральных почв. М.: ВАСХНИЛ, Почвенный ин-т им. В.В. Докучаева, 1990. 30 с.
- Сергеева Н.Е. Введение в электронную микроскопию минералов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1977. 144 с.
- Спозито Г. Термодинамика почвенных растворов. Л.: Гидрометеоздат, 1984. 240 с.
- Уивер Ч.Е. Распространение смешанно-слоистых глинистых минералов и их определение в осадочных породах // Вопросы минералогии глин. М.: Изд-во иностр. лит. 1962. С. 342–368.
- Уивер Ч.Е. Эффект и геологическое значение “фиксации” калия набухающими глинистыми минералами, образовавшимися из мусковита, биотита, хлорита и вулканогенного материала // Вопросы минералогии глин. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 369–402.
- Химия: Большой Энциклопед. слов. М.: Большая Рос. Энциклопедия, 1998. С. 340–341.
- Хокс Х.Е., Уэбб Дж.С. Геохимические методы поисков минеральных месторождений. М.: Мир, 1964. 487 с.

24. Шутов В.Д., Дриц В.А., Сахаров Б.А. Динамика преобразования монтмориллонита в слюду при региональном эпигенезе // Эпигенез и его минеральные индикаторы. М.: Наука, 1971. С. 54–61. (Тр. ГИН АН СССР. Вып. 21)
25. Chi Ma, Eggleton R.A. Surface layer types of kaolinite: a high-resolution transmission electron microscope study // Clays and Clay Miner. 1999. V. 47, N 2. P. 181-191.
26. Förstner U. and G.T.W. Wittmann. 1983. Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer. 486 p.
27. Keller W.D. Clay minerals as influenced by environments of their formation // Am. Assoc. Petrol.Geol. Bull. 1956. N 40. P. 2689–2710.
28. Moore D.M., Hower J. Ordered interstratification of dehydrated and hydrated Na-smectite // Clays and Clay Minerals. 1986. V. 34, N 4. P. 379–384.
29. Nadeau P.H., Wilson M.J., McHardy W.J., Tait J.M. Interstratified clays as fundamental particles // Science. 1984. V. 225, N 4665. P. 923–925.

Поступила в редакцию 22 июля 2001 г.

Рекомендована к печати Л.П. Карсаковым

G.V. Kharitonova, V.N. Zemlyanukhin, A.S. Manucharov, N.I. Chernomorchenko

Electronic-microscopic examination of Pb²⁺- и Zn²⁺-saturated clay minerals

Saturation of montmorillonite and kaolinite in the 1 N Pb(CH₃COO)₂ solution is shown to result in the formation of a new metastable phase represented by hexagonal tabular electronically transparent monocrystals. Numerous crystals measuring up to 3 μm have been detected in montmorillonite preparations; and solitary crystals measuring up to 1 μm, in kaolinite preparations. No changes in the particle organization of clay minerals have been registered in their saturation in the 1N ZnCl₂ solution.