

**Р. В. Архипов, Б. И. Гизатуллин, Е. Н. Дулов,
Н. Г. Ивойлов**

МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПРИРОДНЫХ БЕНТОНИТОВ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ¹

Ключевые слова: бентонит, мессбауэровская спектроскопия.

Методом мессбауэровской спектроскопии при комнатной температуре исследованы природные бентониты месторождений – Ашапура (Индия), Даш-Салахлинское (Азербайджан), Милос (Греция), Ваеминг (США), Тарн-Варское (республика Татарстан). Установлено, что железо находится, в основном, в октаэдрических позициях монтмориллонита. Обнаружена локальная конфигурация железа в монтмориллоните, не описанная в литературе. Рассмотрены закономерности замещения октаэдрических катионов монтмориллонита ионами железа в бентонитах из различных месторождений.

Keywords: bentonite, Mossbauer spectroscopy.

Natural bentonite deposits Ashapura (India), Dash-Salahkhly (Azerbaijan), Milos (Greece), Wyoming (USA), Tarn Varskoe (Tatarstan) were studied by Mössbauer spectroscopy at room temperature. Was shown that iron is mainly in octahedral sites of montmorillonite. Iron local configuration found in montmorillonite, not described in the literature. Substitution mechanism of octahedral cations of montmorillonite by iron ions in bentonites from various deposits was discussed.

Введение

Бентонит - глинистый минерал, широко распространенный в природе и известный из-за своей сорбционной способности. Интерес к исследованию бентонитов связан с возможностью их применения в буровой технике (буровые промывочные жидкости), нефтехимической, химической, масложировой промышленности (очистка различных продуктов и масел), строительной промышленности (производство керамзита, водонепроницаемого бетона, гидроизоляция сооружений), в утилизации промышленных отходов, в том числе отработанного ядерного топлива [1] и в родственных задачах охраны окружающей среды [2]. Кроме этого, в последнее время появились новые перспективные применения бентонитов в качестве дешевого природного материала для создания катализаторов [3], а также в качестве подложки для выращивания углеродных нанотрубок [4].

Бентонит состоит, в основном, из монтмориллонита, который имеет слоистую структуру. Кристаллическая структура одного слоя включает в себя плоскость из октаэдров, окруженную с обеих сторон плоскостями из тетраэдров, как показано на Рис.1 (рисунок взят из работы [5]).

Между слоями находятся гидратированные межслоевые обменные катионы (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), связывающие слои и обеспечивающие способность бентонитов к набуханию. У набухающих бентонитов в качестве обменных катионов выступают, главным образом, катионы Na^+ , у ненабухающих – Ca^{2+} , Mg^{2+} . Поэтому первые часто называют щелочными бентонитами, а вторые – щелочноземельными. Двухвалентные катионы кальция обеспечивают более сильное притяжение между слоями монтмориллонита по сравнению с одновалентными катионами натрия, в связи с чем, кальциевый бентонит хуже диспергируется и набухает, чем натриевый бентонит. Наиболее распространенными в природе являются *кальциевые бентониты*.

¹ Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

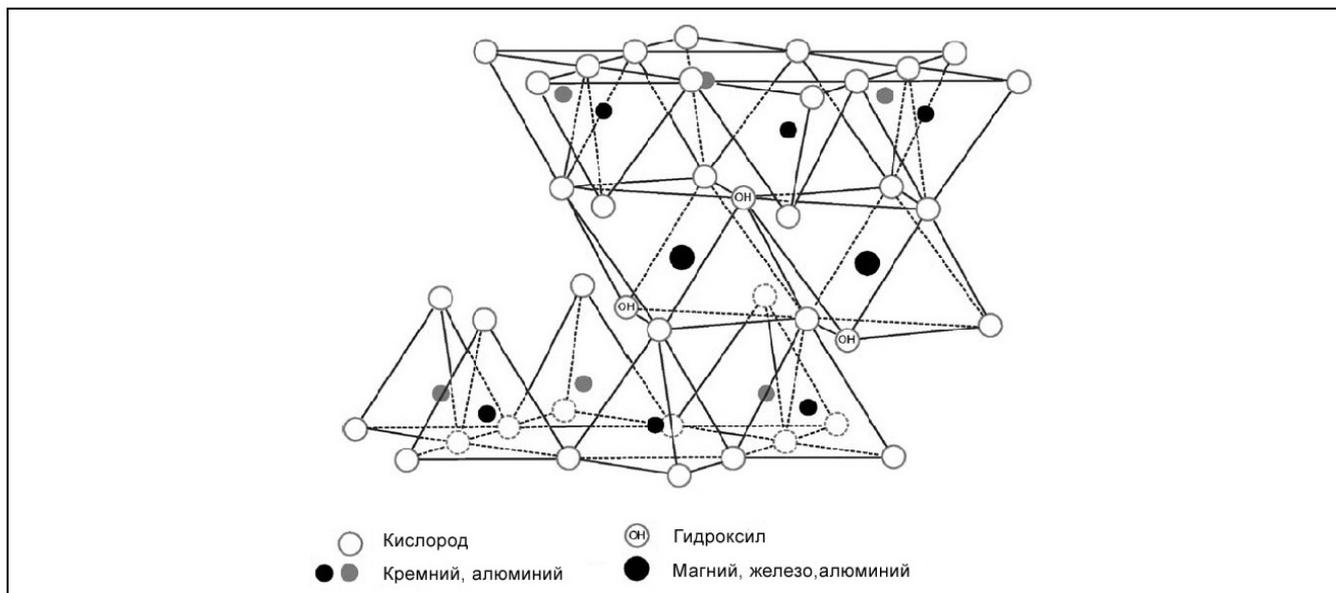


Рис. 1 - Кристаллическая структура монтмориллонита

Частично вопрос о повышении качества кальциевых бентонитов может быть решен применением различных физико-химических методов модификации бентонитов. Например, модификация кальциевых бентонитов в натриевые может быть произведена активацией солями натрия, что в значительной степени увеличивает полезные технологические свойства исходного бентонита. Однако, в зависимости от состава и структурных особенностей бентонитовых глин различных месторождений условия активации (температура, необходимая концентрация натриевых солей, давление и др.) могут варьироваться в широком диапазоне. Определение оптимальных условий активации позволяет получать наиболее качественные бентониты с заданными свойствами. Также методы модификации бентонитов используются в процессе регенерации, то есть частичного или полного восстановления исходных свойств отработанных бентонитов, которые возможно повторно включить в технологический процесс, тем самым снизив затраты на сырье.

Природные глины, в том числе бентониты, в большей или меньшей степени содержат железо. Оно может присутствовать как в виде ионов, входящих в кристаллическую структуру глинистых алюмосиликатов, так и в виде включений железосодержащих фаз, например, оксидов. Детальное микроскопическое описание расположения железа в природных бентонитах представляется важным из-за недавних прямых указаний на связь свойств бентонитов с наличием в его структуре или в сопутствующих фазах ионов железа [1-4]. Железо, благодаря большому ионному радиусу, может существовать в структуре бентонита только в октаэдрических позициях.

В настоящей работе исследуются методом мессбауэровской спектроскопии бентониты из пяти различных месторождений. Для мессбауэровской спектроскопии на ядре ^{57}Fe природные бентониты оказываются очень удобными в качестве объектов исследования, поскольку в их составе, кроме железа, присутствуют только легкие элементы (H, O, Na, Mg, Al, K, Ca, Si), плохо поглощающие гамма-излучение, а массовая доля железа в бентонитах характеризуется, обычно, величиной порядка 1%. Применение мессбауэровской спектроскопии в изучении глинистых минералов признано и широко распространено [6-8].

Экспериментальная часть

Образцы исследуемых бентонитов представляли собой порошки с размерами зерен 10-100 мкм. До приготовления образцов производилась оценка массовой доли железа в бентонитах методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на установке «Спектроскан-007». После этого приготавливались плоские образцы с концентрацией железа 4-8 мг/см². Образцы бентонитов

обозначены по месту их происхождения: Ашапура (Индия), Даш-Салахлинский (Азербайджан), Милос (Греция), Ваеминг (США), предоставлены техническим университетом Лулео (г. Лулео, Швеция); Тарн-Варский (республика Татарстан).

Мессбауэровские спектры регистрировались при комнатной температуре в стандартной геометрии поглощения гамма-лучей. Для калибровки скоростной шкалы стандартного мессбауэровского спектрометра использовалась фольга α -Fe, изомерные сдвиги далее приводятся относительно металлического альфа-железа.

Обработка мессбауэровских спектров осуществлялась по методу наименьших квадратов с функционалом χ^2 и построением матрицы ошибок программой UnivemMS. При обработке накладывались ограничения на варьируемые параметры спектра. Поскольку образцы имеют вид порошков, текстура ферромагнитной фазы фиксировалась соотношением площадей линий 3:2:1:1:2:3. Площади линий дублетов также фиксировалось соотношением 1:1. Ширина любой спектральной линии полагалась в интервале 0.23-0.80 мм/с, что соответствует литературным данным по уширениям линий за счет флуктуаций локального окружения в железосодержащих алюмосиликатах.

Результаты и их обсуждение

Спектры интерпретированы по методике описанной в работе [9], в которой проделана теоретическая оценка параметров спектра ионов Fe^{3+} в монтмориллоните и выполнено сравнение с экспериментом. Согласно обозначениям этой работы, встречающемуся в ряде других работ [2,4,6,8], две различных позиции Fe^{3+} обозначаются как M1 и M2. Это локальные окружения железа с симметричным и ассиметричным расположением гидроксильных групп относительно катиона железа, соответственно. M1 иначе обозначается как *trans*-позиция, это левый октаэдр на Рис.1, а M2 – *cis*-позиция, ей соответствует правый октаэдр на рис.1. В работе [9] не рассматривается детально размещение Fe^{2+} , хотя приводятся экспериментальные данные для этого иона. Более полную картину можно составить, опираясь на работы [4,5]. Ионы Fe^{2+} также занимают октаэдрические позиции. Мессбауэровских данных по железу в роли межслоевого катиона в литературе нет. Вероятно, трудности наблюдения мессбауэровского отклика связаны с большими ожидаемыми вариациями в локальном окружении, т.е. с сильным уширением соответствующей спектральной компоненты, а также с низким фактором Лэмба-Мессбауэра для таких ионов.

Мессбауэровские спектры бентонитов представлены на рис.2-6. Парциальные компоненты спектров показаны гребенками над графиками спектров. Гребенки, соответствующие литературным данным по железозамещенному монтмориллониту объединены пунктирными прямоугольниками. В виде сплошной шумовой полосы показана разница между экспериментальным и модельным спектрами.

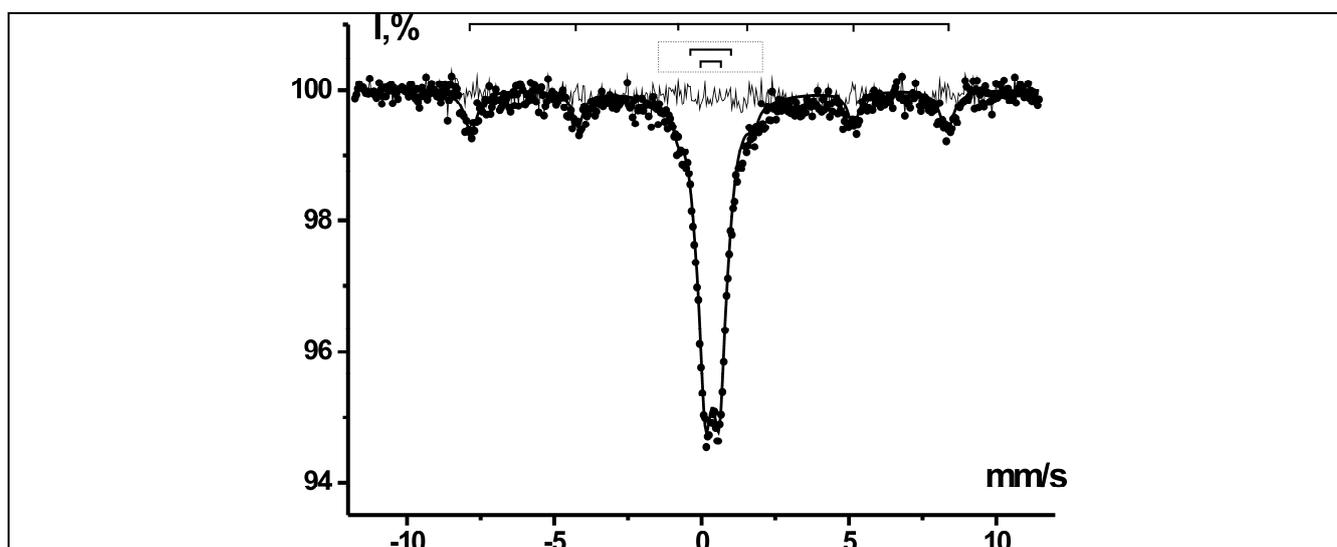


Рис. 2 - Мессбауэровский спектр бентонита месторождения Ашапура (Индия)

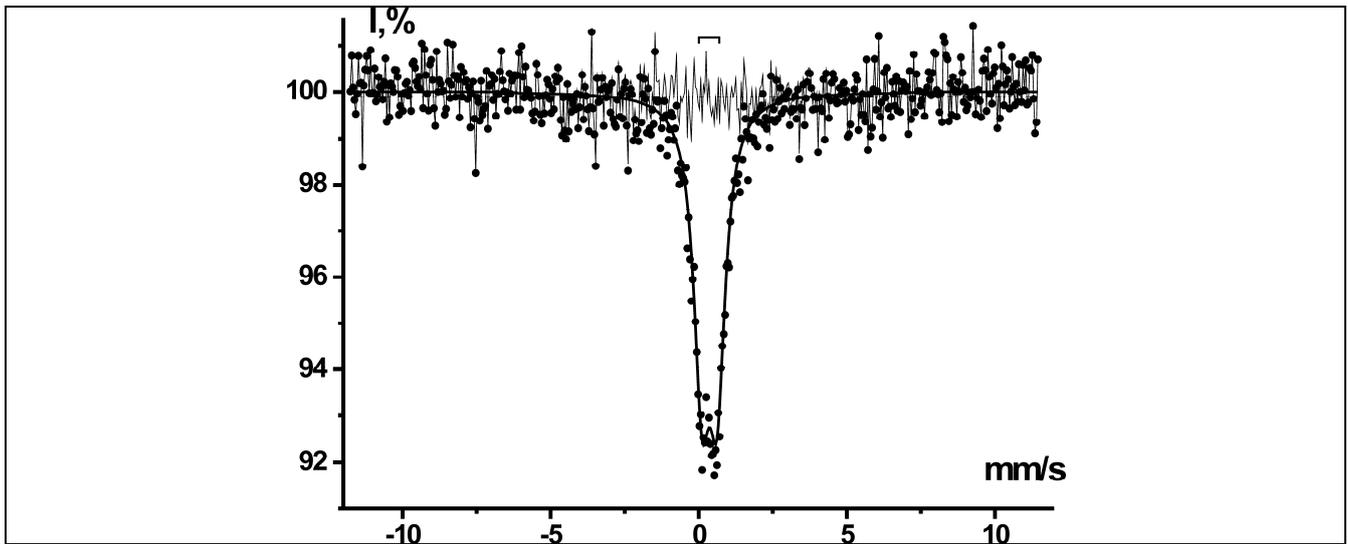


Рис. 3 - Мессбауэровский спектр бентонита месторождения Даш-Салахлинский (Азербайджан)

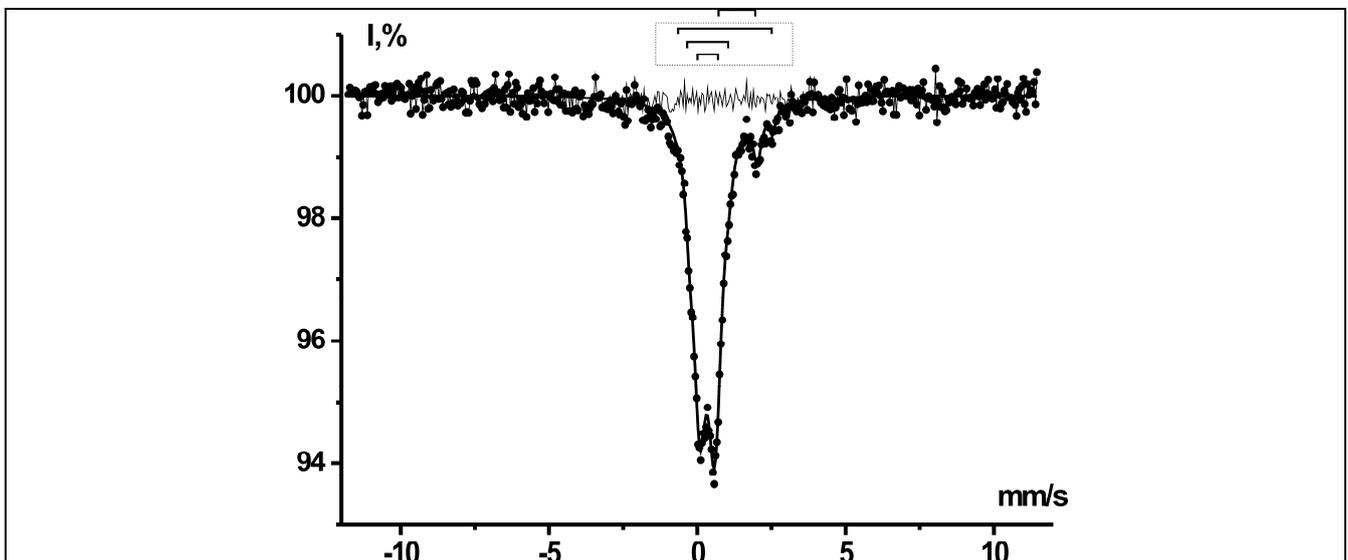


Рис. 4 - Мессбауэровский спектр бентонита месторождения Милос (Греция)

Результаты математической обработки спектров сведены в таблицу 1.

К хорошо согласующимся с литературными данными железозамещенным бентонитам можно отнести бентониты Ваеминг и Тарн-Варского месторождений (рис.5-6). Здесь наблюдаются все три неэквивалентные позиции ионов железа, ими исчерпывается описание спектра. Отличительной особенностью является повышенная доля Fe^{2+} 17% и 24% (обычно 0-10%). В бентоните месторождения Ашапура (рис.2) железо наблюдается в виде включений фазы гематита. Фаза гематита легко отличается от изомерных фаз, таких как магемит и $\epsilon-Fe_2O_3$, по отрицательному квадрупольному расщеплению. Частицы гематита должны быть достаточно большими (более 1 мкм), поскольку в спектре отсутствуют релаксационные эффекты, характерные для суперпарамагнитных частиц. Bentonite Dash-Salahlin (рис.3) contains iron only in *cis*-positions. This is encountered in bentonites that have undergone thermal treatment in the atmosphere of air, when iron oxidation ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$) and ordering of crystal layers of montmorillonite occurs.

Таблица 1 - Мессбауэровские параметры бентонитов. В скобках указаны стандартные отклонения найденных параметров субспектров в виде вариации последних цифр

Образец	Позиция	Is, мм/с	Q, мм/с	H, кЭ	Г, мм/с	η, %
Ашапура (Индия)	M1	0.27(5)	1.19(8)	-	0.36(20)	2(1)
	M2	0.367(3)	0.488(9)	-	0.61(2)	73(1)
	Fe ²⁺	1.25(5)	2.65(9)	-	0.50(15)	3(1)
	Fe ₂ O ₃ (гематит)	0.36(1)	-0.23(2)	500(1)	0.38- 0.55(8)	22(1)
Даш – Салахлинский (Азербайджан)	M2	0.36(1)	0.52(2)	-	0.69(3)	100
Милос (Греция)	M1	0.41(5)	1.09(13)	-	0.3(2)	3(2)
	M2	0.34(1)	0.51(3)	-	0.61(3)	83(2)
	Fe ²⁺	1.15(4)	2.79(9)	-	0.42(12)	5(3)
	Fe ²⁺ (M2)	1.30(3)	1.42(6)	-	0.35(7)	9(2)
Ваеминг (США)	M1	0.36(28)	1.15(68)	-	0.60(60)	4(4)
	M2	0.31(4)	0.67(10)	-	0.78(14)	78(15)
	Fe ²⁺	1.29(10)	2.35(20)	-	0.60(18)	17(4)
Тарн – Варский (РТ)	M1	0.38(9)	1.04(18)	-	0.55(10)	30(5)
	M2	0.38(1)	0.33(3)	-	0.43(6)	46(5)
	Fe ²⁺	1.11(12)	2.53(25)	-	0.59(7)	24(3)

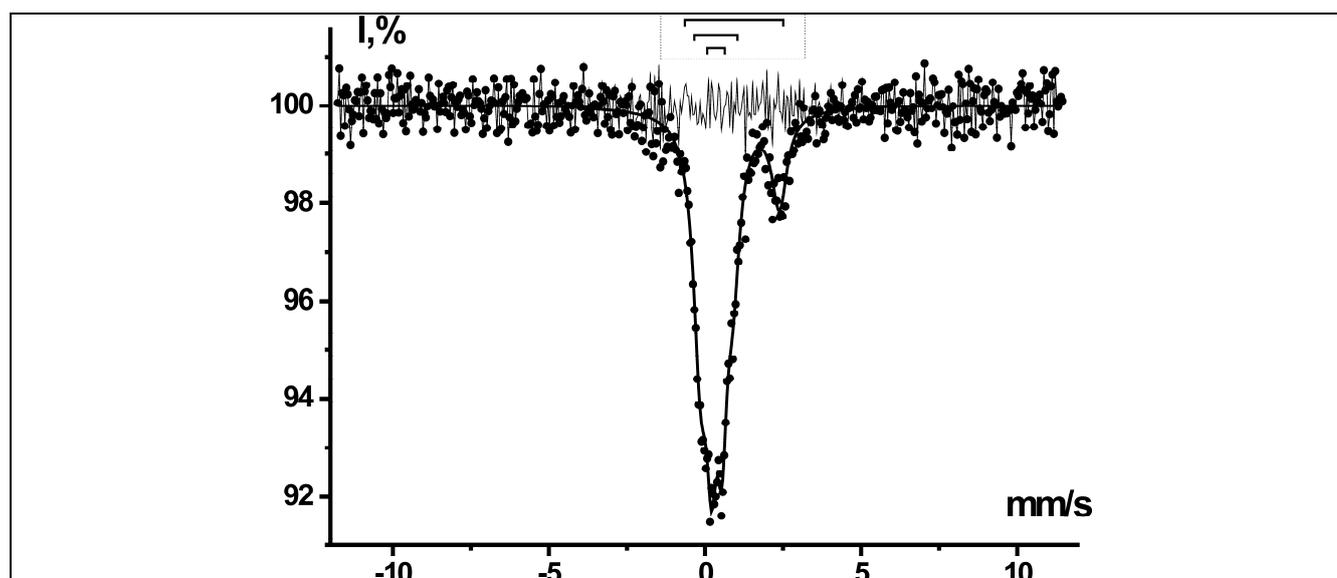


Рис. 5 - Мессбауэровский спектр бентонита Тарн-Варского месторождения (республика Татарстан)

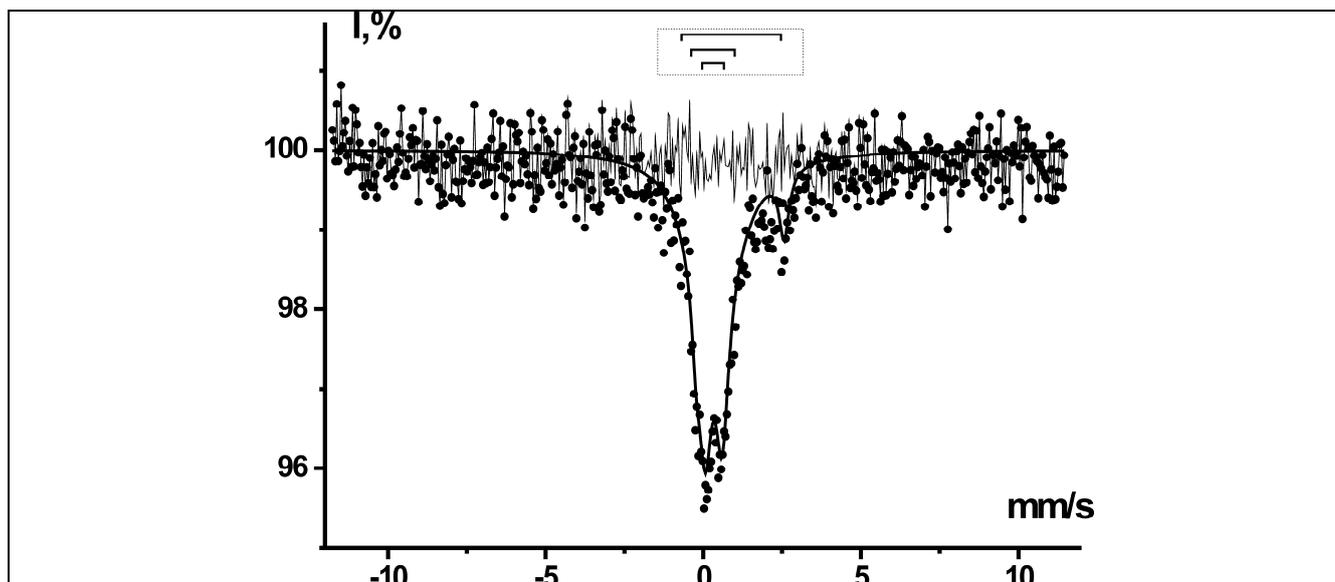


Рис. 6 - Мессбауэровский спектр бентонита месторождения Ваеминг (США)

Отдельный интерес представляет спектр бентонита из месторождения Милос (рис.4). Здесь наблюдается дублет, обозначенный в табл. 1 как Fe^{2+} (M2), параметры которого не удастся приписать ни к одной самостоятельной фазе. Вероятно, что это аналог *cis*-позиции для двухвалентного железа в структуре бентонита. При этом хорошо известный дублет Fe^{2+} с квадрупольным расщеплением около 2.7 мм/с соответствует *trans*-позиции. Такой вывод можно сделать, опираясь на работу [9], где показано, что соотношение квадрупольных расщеплений для *cis*- и *trans*- позиций должно быть примерно 1:2. Если обе гидроксильные группы остаются в локальном окружении иона Fe^{2+} , то ничто не должно мешать реализации двух неэквивалентных локальных окружений *cis*- и *trans*- с тем же отношением квадрупольных расщеплений 1:2, подобно тому, как это происходит для трехвалентного иона. Отсутствие в большинстве бентонитов *cis*-позиций Fe^{2+} связано, возможно, с тем, что образование двухвалентного иона происходит отщеплением гидроксильной группы, тогда как в бентоните месторождения Милос этот процесс обусловлен кислородными вакансиями. Такой случай может реализоваться, когда у многих тетраэдров в вершинах, обращенных к октаэдрам, отсутствует ион кислорода, т.е. он отсутствует в локальном окружении железа. В свою очередь, значительную долю кислородных вакансий можно объяснить замещением кремния алюминием в тетраэдрических слоях. Дополнительным аргументом в пользу гипотезы *cis*-позиции может служить примерно равенство изомерных сдвигов обоих дублетов Fe^{2+} .

Выводы

Расположение железа и доля двухвалентного железа существенно различны в бентонитах различных месторождений. Большая доля ионов железа находится в кристаллической решетке монтмориллонита. В бентоните месторождения Ашапура пятая часть атомов железа принадлежит фазе гематита. В бентоните месторождения Милос, предположительно, обнаружена не описанная ранее *cis*-позиция для двухвалентного иона железа.

Литература

1. Mockovčiakova, A. Enhancement of the bentonite sorption properties / A. Mockovčiakova, Z. Orolínová, J. Škvarla // Journal of Hazardous Material. - 2010. V.180. – P.274-281.
2. Borgnino, L. Synthesis and characterization of Fe(III) montmorillonites for phosphate absorption / L. Borgnino, M.J. Avena, C.P. De Pauli // Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects. – 2009. V.341. – P.46-52.

3. *Carriazo, J.G.* Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation reactions / J.G. Carriazo [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. V.317. – P.120-128.
4. *Bakadritsos, A.* Iron changes in natural and Fe(III) loaded montmorillonite during carbon nanotube growth / A. Bakadritsos, A. Simopoulos, D. Petridis // *Nanotechnology*. – 2006. V.17. – P.1112-1117.
5. *Häusler, W.* Firing of clays studied by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy / W. Häusler // *Hyperfine Interactions*. – 2004. V.154. – P.121-141.
6. *Murad, E.* Clays and clay minerals: What can Mössbauer spectroscopy do to help understand them / E. Murad // *Hyperfine Interactions*. – 1998. – V.117. – P.39-70.
7. *Rancourt, D.G.* Mössbauer spectroscopy in clay science / D.G. Rancourt // *Hyperfine Interactions*. – 1198. – V.117. – P.3-38.
8. *Wagner, F.E.* Mössbauer spectra of clays and ceramics / F.E. Wagner, U. Wagner // *Hyperfine Interactions*. – 2004. – V.154. – P.35-82.
9. *Sheta, N.H.* Quantitative site occupation of iron within montmorillonite lattice studied by Mössbauer spectroscopy / N.H. Sheta // *Hyperfine Interactions*. – 1994. – V.91. – P.721-725.

© **Р. В. Архипов** - канд. физ. – мат. наук, ст. науч. сотр. каф. физики молекулярных систем ПФУ; ст. препод. каф. физики КГТУ, general_zh@mail.ru; **Б. И. Гизатуллин** – инж. каф. физики молекулярных систем ПФУ, bulat_giz@mail.ru; **Е. Н. Дулов** - канд. физ. – мат. наук, асс. той же кафедры, fe57@rambler.ru; **Н. Г. Ивойлов** - канд. физ. – мат. наук, доц. той же кафедры, ivnik@mail.ru.