

Влияние растворов сульфатов Cu, Zn, Mn на состав и структуру диоктаэдрического смектита

Смектиты являются распространенными глинистыми минералами, которые применяются в медицине, природоохранной деятельности или являются рудами (соконит). Известно множество работ, посвященных экспериментальному насыщению смектитов различными солями и его сорбционной емкости к различным веществам [Brigatti et al., 1996; Undabeytia et al., 1996; Higashi et al., 2002; Kharitonova et al., 2004]. Однако во многих работах отсутствуют данные о структурных особенностях исследуемого минерала, а также о его структурных преобразованиях. Нами проведено экспериментальное насыщение смектитов солями, исследованы изменения химического состава и морфологии частиц, а также их структурные изменения.

Насыщение смектита проводилось по следующей схеме. Навеска сульфатов кристаллогидратов ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, квалификации не ниже хч) массой 3 г растворялась в 250 мл дистиллированной воды. В этом растворе размешивался воздушно-сухой порошок диоктаэдрического смектита массой 1 г. По истечению трех суток сульфатные растворы сливались, оставшуюся глину собирали на обеззоленной фильтровальной бумаге, после чего в течение дня промывали водой не менее 5 раз. Химический состав воздушно-сухой глины проведен на рентгенфлуоресцентном анализаторе (РФА) INNOV-X alfa-4000, экспозиция 30 с, аналитик Ю. Д. Крайнев. Морфология и состав отдельных частиц определялись на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Vega 3 sbu с энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments X-act, аналитик И. А. Блинов. Препараты для СЭМ готовились методом суспензии. Структуры смектитов определены на электронографе ЭМР-100, $U_{\text{уск}}$ 75 кВ, аналитики В. А. Котляров, И. А. Блинов.

Влияние сульфата меди привело к позеленению смектита. Насыщение смектитов растворами изменило морфологию глинистых частиц. До эксперимента частицы представляли собой отдельные слегка уплощенные хлопья размером 20–40 мкм. После насыщения во всех трех случаях смектит коагулировал. Появились агрегаты более 100 мкм, состоящие из частиц размером 5–15 мкм. По данным РФА содержания тяжелых металлов в смектите составило около 3–4.5 мас. % (табл.).

Результаты исследования подтвердили ранее известный факт, что предел сорбции для тяжелых металлов не превышает 4–5 мас. %. Это справедливо и для полностью разупорядоченных диоктаэдрических смектитов. Воздействие растворов тяжелых металлов влияет на морфологию частиц – они «разваливаются» на более мелкие и

Т а б л и ц а

Химический состав смектита до и после экспериментов

Вещество	Mn	Fe	Cu	Zn
Исходный смектит	413	27233	–	95
Смектит с Cu	437	34169	47472	151
Смектит с Zn	503	36921	345	45926
Смектит с Mn	29551	28924	–	139

Примечание. Содержания даны в г/т. Прочерк – ниже предела обнаружения. Анализ позволяет определять элементы, тяжелее Ti.

затем коагулируют в более крупные хлопья. Вхождение Cu, Zn, Mn проявляется частичным вытеснением межслоевого катиона – Ca [Brigatti et al., 1996], на место которого частично входят новые металлы. Изменение структур под воздействием растворов проявляется в появлении упорядоченности, а также в уменьшении параметров $a \sin \beta$ и b . Сходство этих процессов ранее было замечено на Амурском месторождении: увеличение содержания сорбированного Zn приводит к уменьшению параметра b и диоктаэдризации структуры [Блинов, Котляров, 2011].

Авторы благодарны В. А. Котлярову, Е. В. Белогуб, Ю. Д. Крайневу за помощь и консультации при проведении работы. Работа поддержана грантом 12-05-31188 мол_а.

Литература

Блинов И. А., Котляров В. А. Электрографическое изучение глинистых минералов из зоны окисления Амурского стратиформного месторождения (Ю. Урал) // Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов-2011. СПб.: СПбГУ, 2011. С. 125–126.

Brigatti M. F., Campana G., Medici L., Poppi L. The influence of layer charge on Zn²⁺ and Pb²⁺ sorption by smectites // Clay Minerals. 1996. № 31. P. 477–483.

Higashi S., Miki K., Komareni S. Hydrothermal synthesis of Zn-smectites // Clays and Clay Minerals. 2002. Vol. 50. № 3. P. 299–305.

Kharitonova G. V., Manucharov A. S., Chizhikova N. P. et al. Interaction of Pb²⁺ and Zn²⁺ salts with clay minerals // International Agrophysics. 2004. № 18. P. 231–238.

Undabeytia T., Morillo E., Maqueda C. Adsorption of Cd and Zn on montmorillonite in the presence of a cationic pesticide // Clay Minerals. 1996. № 31. P. 485M-90.