

РОЛЬ РАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ В АГРЕГАЦИИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

©2011 г. Н. П. Чижикова¹, Г. В. Харитонов²,
Н. С. Коновалова³

¹Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии,
119017, Москва, Пыжевский пер., 7

²Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, 680000, Хаба-
ровск, ул. Ким-Ю-Чена, 65
e-mail: gkharitonova@mail.ru

³Институт тектоники и геофизики ДВО РАН, 680000, Хабаровск, ул.
Волочаевская, 146

Методами оптической и электронной микроскопии изучено поведение глинистых минералов (смектита и каолинита) под влиянием растворимых солей. Это взаимодействие приводит к образованию глинисто-солевых микроагрегатов. Упаковка частиц, размеры, форма и оптические свойства глинисто-солевых микроагрегатов зависят от природы минерала и свойств соли, участвующих в агрегации.

Ключевые слова: агрегация; глинистые минералы; солевые растворы; оптическая и электронная микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Растворимые соли взаимодействуют с глинистыми минералами. Знание механизмов взаимодействия позволяет оценить мобильность и биодоступность того или иного компонента в почвах. При исследовании процессов взаимодействия глинистых минералов с растворимыми солями крайне перспективно комплексное использование методов оптической и электронной микроскопии (Турсина и др., 1980; Харитонов и др., 2002; Шоба и др., 1983; Shahidzadeh-Bonn et al., 2008). Первая группа методов позволяет получать экспресс-характеристику возможных эффектов на уровне микроагрегатов. Вторая относится к высоко локальным методам анализа и позволяет изучать процессы, происходящие на поверхности кристаллитов глинистых минералов.

Целью работы является анализ поведения глинистых минералов (смектита и каолинита) при взаимодействии с растворимыми солями.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Для исследования использованы образцы бентонитовой глины (Туркмения, Огланлы) и каолина (Украина, ст. Просьяновская). Бентонитовая глина содержит минерал смектитовой группы и незначительную примесь кристобаллита, кварца и кальцита. Каолин состоит из каолинита. Далее смектит и каолинит соответственно. Обработку ГМ проводили 1 н. растворами солей NaCl, MgCl₂, KCl, ZnCl₂, RbCl, SrCl₂. Поскольку хлорид Pb (II) малорастворим, в эксперименте использовали растворимую соль Pb(CH₃COO)₂. Исходные минералы предварительно растирали до размера 0.074 мм. Далее 10 г образца заливали 200 мл 1 н. раствора соответствующей соли и в течение 6 ч перемешивали на ротаторе, после чего отфильтровывали, образец сушили на воздухе. Оптическое изучение (ОМ) образцов глинистых минералов проводили на микроскопе “AxioPlan 2” (Карл Цейсс, Германия), а электронно-микроскопическое исследование (РЭМ) на растровом электронном микроскопе “EVO 40 HV” (Карл Цейсс, Германия). Образцы для анализа РЭМ подготовили методом суспензии в C₂H₅OH и пиридине (SrCl₂- и ZnCl₂-образцы) с последующим высушиванием и напылением Au. Для анализа фаз, содержащих Zn, Rb, Sr и Pb, был использован детектор обратно рассеянных электронов (QBS-детектор). Валовые содержания макро- и микроэлементов в образцах глинистые минералы определены на рентген-флюоресцентном энергодисперсионном анализаторе “TEFA-III” (ORTEC, США) (Савичев, Сорокин, 2002).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сопряженный анализ ГМ методами ОМ и РЭМ свидетельствует об изменении их организации после взаимодействия с растворами солей и образовании глинисто-солевых микроагрегатов. Наиболее полную картину по сравнению с ОМ дают данные РЭМ, но использование ОМ позволяет оценить масштаб происходящих на микроуровне процессов. Рассмотрим полученные данные в по-

рядке выраженности наблюдаемых эффектов для минералов (сметита > каолинита) и растворимых солей исследуемого ряда ($KCl > NaCl > MgCl_2 > Pb(CH_3COO)_2 > ZnCl_2 \approx RbCl > SrCl_2$). Согласно данным ОМ, наибольшие изменения в результате взаимодействия ГМ с растворимыми солями проявляются при съемке образцов в скрещенных николях. Исходные минералы при данной механической дисперсности в проходящем свете полупрозрачные, в поляризованном свете – молочно-белые. При взаимодействии сметита с растворами $NaCl$ и $MgCl_2$ в поляризованном свете были обнаружены глинисто-солевые микроагрегаты яркой радужно-кольцевой окраски размером до 0.05 мм. Их образование подтверждается данными РЭМ. Для $NaCl$ - и $MgCl_2$ -сметита четко зафиксировано образование микроагрегатов с радиально-лепестковой упаковкой частиц (рис. 1д). Для необработанного солями сметита характерны глобулярные микроагрегаты с нерегулярной упаковкой кристаллитов (рис. 1а).

Для $NaCl$ -сметита кроме микроагрегатов с радиально-лепестковой упаковкой частиц (тип А) зафиксировано образование еще одного типа микроагрегатов – В. Микроагрегаты $NaCl$ -сметита типа В характеризуются спирально-винтовой упаковкой частиц (упаковка плоскость–плоскость со сдвигом) и большими трубчатыми полостями диаметром до 2 мкм (рис. 1б). В основании микроагрегатов типа А находятся плотноупакованные пластинчатые элементы структуры. Согласно данным РЭМ, упакованы они по типу плоскость–плоскость без сдвига, что вызывает большие напряжения микроструктуры и, соответственно, образование радиально-лепестковой скульптуры поверхности микроагрегатов для снятия напряжения. Глинисто-солевые микроагрегаты KCl -сметита (РЭМ) характеризуются трехмерной ажурной упаковкой частиц (рис. 1в). Частицы упакованы как по типу плоскость–плоскость с образованием столбчатых со сдвигом элементов структуры, так и по типу ребро–ребро с образованием плоских «гексагональных» микроагрегатов.

В образце $Pb(CH_3COO)_2$ -сметита обнаружены яркие золоти-сто-желтые в поляризованном свете и прозрачные в проходящем свете микроагрегаты размером до 20 мкм. Кристаллы соли $Pb(CH_3COO)_2$ в условиях съемки игольчатые серебристо-серо-

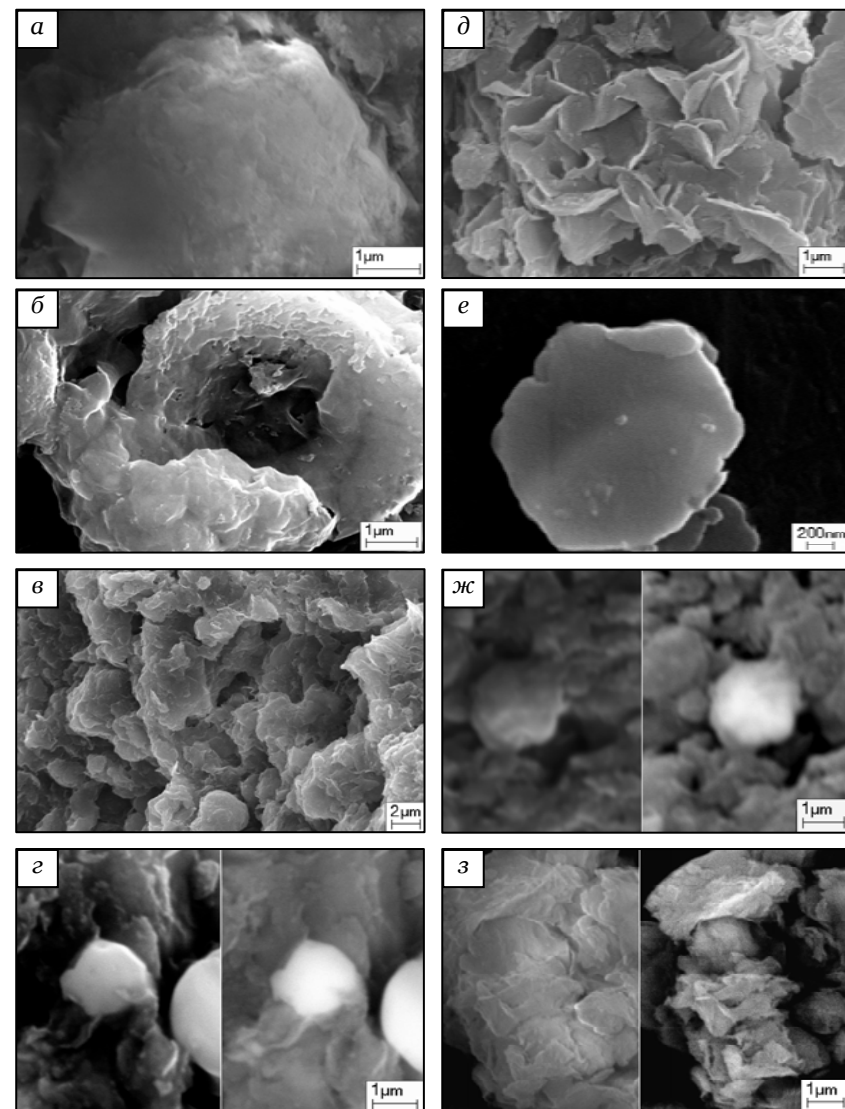


Рис. 1. Микроструктура образцов сметита. Обозначения здесь и далее: *a* – исходный, необработанный солями; образцы, обработанные солями: *б* – $NaCl$; *в* – KCl ; *г* – $RbCl$; *д* – $MgCl_2$; *е* – $Pb(CH_3COO)_2$; *ж* – $ZnCl_2$; *з* – $SrCl_2$ (РЭМ, съемка с помощью SE-детектора; на двойных фотографиях слева – SE-детектор, справа – QBS-детектор).

синие. Множественные плоские гексагональные микроагрегаты обнаружены и при РЭМ анализе образцов (рис. 1е).

Морфология и электронограммы микроагрегатов (Харитонов и др., 2002) свидетельствуют об упаковке кристаллитов минерала по типу ребро–ребро в плоскости и плоскость–плоскость.

В образце $ZnCl_2$ -сметтит глинисто-солевые микроагрегаты (слоисто-пластинчатые, округлые в основании) обнаружены только методами РЭМ при съемке с помощью QBS-детектора (рис. 1ж). Кристаллиты минерала в этих микроагрегатах упакованы по типу ребро–ребро в плоскости и плоскость – плоскость.

Глинисто-солевые микроагрегаты $RbCl$ -сметтита плоские, округлые, размером до 2 мкм (рис. 1з). $SrCl_2$ -сметтит характеризуется микроагрегатами с угловатой структурой, плотно упакованными по типу плоскость–плоскость (рис. 1з).

Следует отметить, что агрегация кристаллитов смектита при его взаимодействии с растворами солей тяжелых металлов существенно иная, чем при взаимодействии с растворами $NaCl$, $MgCl_2$ и KCl . Ни в одном из перечисленных вариантов не наблюдается образование микроагрегатов с упаковкой частиц типа А и В. Образующие глинисто-солевые микроагрегаты смектита при взаимодействии с растворами солей тяжелых металлов имеют более плотную упаковку одного какого-либо типа: либо ребро–ребро, либо плоскость–плоскость.

При взаимодействии солей исследуемого ряда с каолинитом методами ОМ глинисто-солевые микроагрегаты обнаружены только для $NaCl$ -каолинита. Микроагрегаты $NaCl$ -каолинита единичные, в поляризованном свете яркой радужной окраски, столбчатые до 20 мкм в диаметре. Методами РЭМ в образце $NaCl$ -каолинита также обнаружены столбчатые микроагрегаты (до 1 мкм в диаметре и до 2 мкм высотой) и их ансамбли размером до 10 мкм (рис. 2б). Упаковка частиц в микроагрегатах плоскость–плоскость. Образец исходного, не обработанного солями, каолинита (рис. 2а) состоит из отдельных пластинчатых кристаллитов и агрегатов “идеально пористой” архитектуры с упаковкой частиц плоскость–ребро (Van Olphen, Fripiat, 1979).

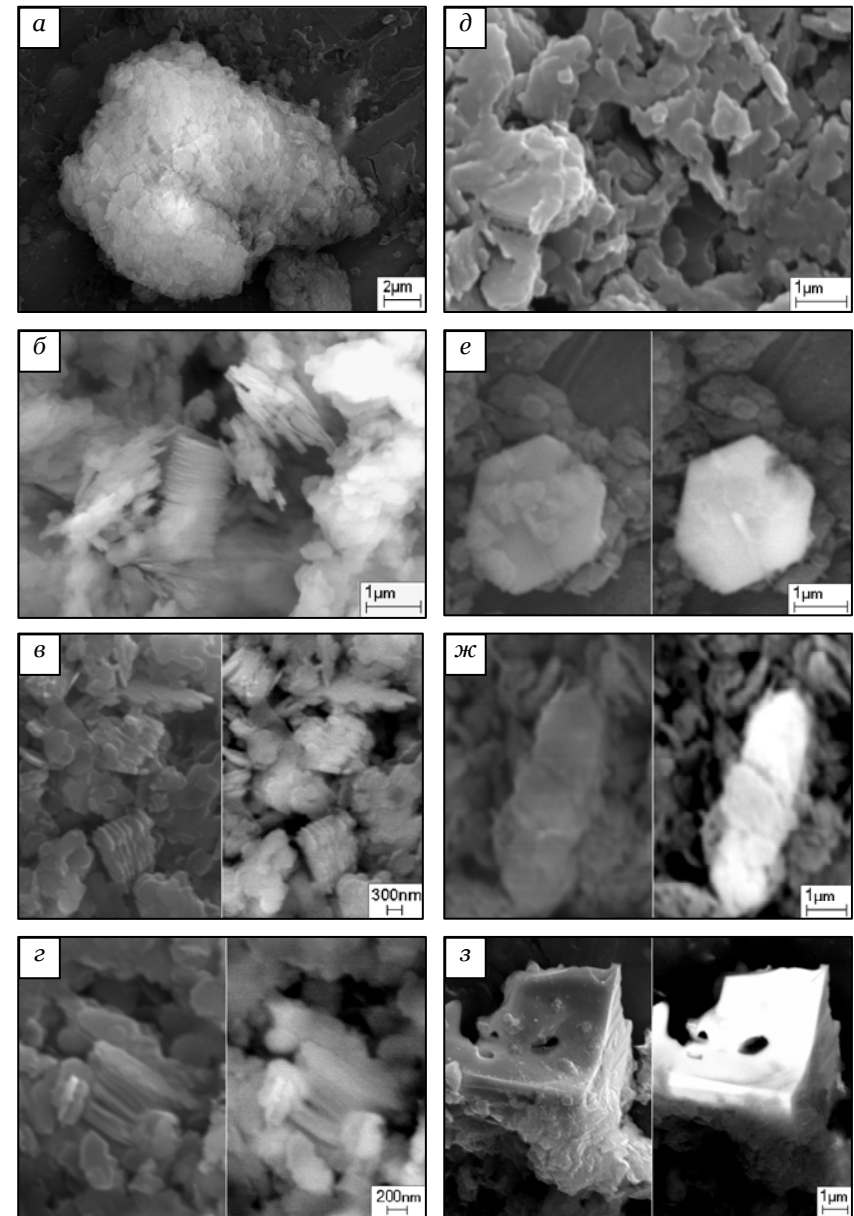


Рис. 2. Микроструктура образцов каолинита.

Для KCl- и RbCl-каолинита также характерна упаковка частиц плоскость–плоскость (микроагрегаты до 1 мкм в диаметре и до 2 мкм высотой, толщина частиц ~ 80 нм). По сравнению с NaCl и KCl взаимодействие RbCl с каолинитом довольно слабое (рис. 2б, в, з).

В образце MgCl₂-каолинит методами РЭМ обнаружены глинисто-солевые микроагрегаты с трехмерной ажурной упаковкой частиц (рис. 2д). Частицы упакованы как по типу плоскость–плоскость с образованием столбчатых элементов структуры, так и по типу ребро–ребро с образованием “гексагональных” колец. РЭМ анализ Pb(CH₃COO)₂-каолинита показал наличие в образце множественных плоских гексагональных микроагрегатов из кристаллитов каолинита, агрегированных по типу ребро–ребро (рис. 2е), и их текстурированных агрегатов. В текстурированных микроагрегатах Pb(CH₃COO)₂-каолинита упаковка плоскость–плоскость происходит со сдвигом, число частиц в стопке не превышает 7.

Микроагрегаты ZnCl₂-каолинита рыхлые “веерообразные”, состоят из отдельных гексагональных пластин размером до 1–2 мкм в диаметре (рис. 2ж). Кристаллиты минерала в этих микроагрегатах упакованы по типу ребро–ребро как в плоскости, так и под некоторым углом и плоскость–плоскость. Глинисто-солевые новообразования SrCl₂-каолинита формируются преимущественно на кристаллах соли, они немногочисленны и слабо выражены (рис. 2з).

Рентген-флуоресцентный энергодисперсионный анализ (таблица) показал, что исходные глинистые минералы не содержат тяжелых металлов за исключением Sr, который в следовых количествах присутствует в смектите. Обработка глинистых минералов растворами солей ZnCl₂, RbCl, SrCl₂ и Pb(CH₃COO)₂ приводит к поглощению (адсорбции за счет реакций ионного обмена) и удержанию (за счет физической адсорбции соли) катионов тяжелых металлов. Количество сорбированных глинистыми минералами катионов из растворов равной концентрации существенно различается, изменяется от ~10 до ~100 ммоль/100 г и зависит от природы минерала, свойств соли и соответствующих катионов, участвующих во взаимодействии. Так, смектит сорбирует почти в два раза больше катионов, чем каолинит.

Валовое содержание элементов в глинистых минералах, обработанных 1 н. растворами соответствующих солей, ммоль/100 г

Образец	Na	Mg	K	Zn	Rb	Sr	Pb
Смектит (исходный)	36.8	75.5	4.3	0	0	0.5	0
NaCl	55.2	63.0	4.3	0	0	0.4	0
MgCl ₂	9.7	134.0	4.5	0	0	0.4	0
KCl	<6.5	34.3	125.9	0.1	0	0.1	0
ZnCl ₂	58.1	63.5	35.3	53.7	0.1	0.2	0
RbCl	<6.5	36.6	1.6	0.1	26.0	0.2	0
SrCl ₂	<6.5	45.7	1.2	0	0	11.7	0
Pb(CH ₃ COO) ₂	17.7	57.8	2.1	0	0	0.5	107.2
Каолинит (исходный)	7.4	26.8	2.1	0	0	0	0
NaCl	15.8	23.0	20.9	0	0.1	0	0
MgCl ₂	16.5	57.8	22.3	0	0.1	0	0
KCl	<6.5	12.8	50.2	0	0.1	0	0
ZnCl ₂	34.2	22.8	2.6	44.6	0	0	0
RbCl	<6.5	9.0	19.8	0	15.0	0	0
SrCl ₂	<6.5	8.4	23.1	0	0.1	8.6	0
Pb(CH ₃ COO) ₂	13.2	26.3	0.4	0	0.2	0	47.4

Максимум сорбируемости отмечается для свинца – валовое содержание Pb в смектите и каолините после обработки солью составляет ~100 и ~50 ммоль/100 г соответственно. Близкими величинами поглощения из 1 н. раствора KCl характеризуется калий, катионы которого имеют близкий радиус с катионами свинца – 1.33 и 1.32 Å соответственно.

Валовые содержания магния после обработки смектита и каолинита 1 н. раствором MgCl₂ также возрастают до ~100 и ~50 ммоль/100 г соответственно. Но с учетом валового содержания магния в исходных минералах, его поглощение существенно меньше ~60 и ~30 ммоль/100 г соответственно.

Минимум сорбируемости отмечается для стронция ~10 ммоль/100 г. Поглощение катионов тяжелых металлов глинистыми минералами из 1 н. растворов соответствующих солей в ряду Pb²⁺ > Zn²⁺ > Rb⁺ > Sr²⁺ уменьшается. Причем если для каолинита поглощение Pb и Zn близкое ~50 ммоль/100 г, то для смектита сорбируемость Zn существенно ниже Pb ~50 и ~100 ммоль/100 г соответственно. Меньшая сорбируемость цинка смектитом по сравнению с катионами свинца, возможно, связана с гидролизом Zn²⁺ до ZnOH⁺, катализируемого смектитом (Ma, Uren, 1998).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами оптической и электронной микроскопии изучено взаимодействие глинистых минералов (каолинита и смектита) с 1 н. растворами NaCl, MgCl₂, KCl, ZnCl₂, RbCl, SrCl₂ и Pb(CH₃COO)₂. Показано, что при взаимодействии глинистых минералов с растворами указанных солей образуются глинисто-солевые микроагрегаты. Выраженность процесса образования глинисто-солевых микроагрегатов уменьшается в ряду KCl>NaCl>MgCl₂ > Pb(CH₃COO)₂ > ZnCl₂ ≈ RbCl > SrCl₂. Упаковка частиц, размеры, форма и оптические свойства образуемых глинисто-солевых микроагрегатов зависят от природы минерала и свойств соли, участвующих во взаимодействии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Савичев А.Т., Сорокин С.Е.* Рентген-флюоресцентный энергодисперсионный анализ макроэлементов в почвах с использованием реперного элемента // Почвоведение. 2002. № 12. С. 1452–1457.
2. *Турсина Т.В., Ямнова И.А., Шоба С.А.* Опыт сопряженного поэтапного морфоминералогического и химического изучения состава и организации засоленных почв // Почвоведение. 1980. 1980. № 2. С. 30–43.
3. *Харитонова Г.В., Землянухин В.Н., Манучаров А.С., Черноморченко Н.И.* Электронно-микроскопическое исследование Pb²⁺- и Zn²⁺-насыщенных глинистых минералов // Тихоокеанская геология. 2002. Т. 21. № 3. С. 107–118.
4. *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.
5. *Ma Y.B., Uren N.C.* Dehydration, diffusion and entrapment of zinc in bentonite // Clays and Clay Minerals. 1998. V. 46. No 2. P. 132-138.
6. *Shahidzadeh-Bonn N., Rafai S., Bonn D., Wegdam G.* Salt crystallization during evaporation: impact of interfacial properties // Langmuir. 2008. V. 24. P. 8599–8605.
7. *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.