

УДК 553.612;544.77.022

DOI <https://doi.org/10.32851/tnv-tech.2021.3.14>

## ХАРАКТЕРИСТИКА ГЛИНИСТИХ ПОРІД ПОЛОЗЬКОГО РОДОВИЩА

**Фролова Л.А.** – доктор технічних наук,

доцент кафедри технології неорганічних речовин та екології

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

ORCID ID: 0000-0001-7970-2264

**Шунькін І.С.** – аспірант

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

ORCID ID: 0000-0001-8161-1265

Природні глинисті мінерали з заданими характеристиками є перспективними матеріалами для вирішення широкого кола актуальних наукових завдань, пов'язаних з розробкою нових композитних матеріалів, каталізаторів і сорбентів в технологіях водоочищення.

Природні шаруваті силікати володіють рядом унікальних властивостей, таких як здатність до іонного обміну, висока катіонно-обмінна ємність, мікро- і нанопорувата структура, наявність поверхневих активних центрів різної природи. Завдяки цим властивостям вони широко використовуються, як високоефективні компоненти для відокремлення сполук різної природи й очищення стічних вод, насичених вуглеводнів, розділення гомогенних сумішей газів і рідин, для знешкодження радіоактивних ізотопів, у фармації і косметології.

Особливістю шаруватих силікатів є здатність до інтеркаляції полярних рідин з розширенням міжпакетного простору і подальшим розширюванням на окремі шари. Ця властивість активно використовується, наприклад, при розробці полімер-неорганічних наноконкомпозитів.

У роботі виконані дослідження фазового, елементного складу глинистих порід Полозького родовища за допомогою сучасних методів аналізу – рентгенофазового аналізу, електронної мікроскопії (електронний мікроскоп JSM-6390LV), ІЧ-спектроскопії (Фур'є ІЧ спектрофотометр Spectrum One (Perkin Elmer)), елементного аналізу (спектрометр XSAM-800 Kratos). За допомогою елементного аналізу розраховано брутто формулу глинистого мінералу. ІЧ спектроскопічне дослідження показало, що в тетраедричних і октаедричних позиціях каолініту присутні катіони  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  і  $Ti^{4+}$ . Аналіз ІЧ-спектрів глинистого мінералу дав змогу встановити наявність ОН-груп в міжшаровому просторі, а також адсорбованих молекул води, які істотно впливають на технологічні властивості глини. Досліджуваний зразок містить переважно каолініт (98%). Рентгенофазовий аналіз підтвердив переважний склад глинистого мінералу –  $Al_4(OH)_8(Si_4O_{10})$ .

За отриманими результатами аналізу мікроструктури досліджувана глиниста порода є агрегатами каолініту з нерівномірно розподіленими оксидами феруму та титану.

**Ключові слова:** глина, каолініт, ІЧ спектри, рентгенофазовий аналіз, скануюча мікроскопія.

### **Frolova L.A., Shunkin I.S. Characteristics of clay rocks of the Polozhsk's deposit**

Natural clay minerals with given characteristics are promising materials for solving a range of relevant scientific problems related to the development of new composite materials, catalysts and sorbents in water treatment technologies.

Natural layered silicates have a number of unique properties, such as the ability to ion exchange, high cation exchange capacity, micro- and nanoporous structure, the presence of surface active centers of different nature. Due to these properties, they are widely used as highly effective components for the separation of compounds of various natures and wastewater treatment, saturated hydrocarbons, separation of homogeneous mixtures of gases and liquids, for neutralization of radioactive isotopes, in pharmacy and cosmetology.

A feature of layered silicates is the ability to intercalate polar liquids with the expansion of the interpackage space and subsequent stratification into separate layers. This property is actively used, for example, in the development of polymer-inorganic nanocomposites.

*The research of phase, elemental composition of clay rocks of Polozhskoye deposit with the help of modern methods of analysis – X-ray phase analysis, electron microscopy (electron microscope JSM-6390LV), IR spectroscopy (Fourier IR spectrophotometer Spectrum One (Perkin Elmer)), elemental analysis (XSAM-800 Kratos spectrometer). The gross formula of the clay mineral was calculated by elemental analysis. IR spectroscopic study showed that in the tetrahedral and octahedral positions of kaolinite there are cations  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  and  $Ti^{4+}$ . Analysis of the IR spectra of the clay mineral revealed the presence of OH groups in the interlayer space, as well as adsorbed water molecules, which significantly affect the technological properties of clay. The test sample contains mainly kaolinite (98%). X-ray phase analysis confirmed the predominant composition of the clay mineral –  $Al_4(OH)_8(Si_4O_{10})$ .*

*According to the obtained results of the microstructure analysis, the investigated clay rock is aggregates of kaolinite with unevenly distributed oxides of iron and titanium.*

**Key words:** clay, kaolinite, IR spectra, X-ray phase analysis, scanning microscopy.

## Вступ

Природні та синтетичні алюмосилікати з заданими характеристиками є перспективними матеріалами для вирішення цілого кола актуальних наукових завдань, пов'язаних із розробкою нових композитних матеріалів, каталізаторів і сорбентів, що використовуються в технологіях водоочищення [1–4].

Природні шаруваті силікати складають близько 75% осадової частини земної кори. До них відносяться глини і глинисті мінерали – каолінит, монтморилоніт, сапоніт, палигорскіт, вермикуліт тощо [5].

Природні шаруваті силікати – це матеріали, що володіють рядом унікальних властивостей, таких як здатність до іонного обміну, висока катіонно-обмінна ємність, мікро- і нанопорувата структура, наявність поверхневих активних центрів різної природи. Завдяки цим властивостям вони широко використовуються як високоефективні компоненти для відокремлення сполук різної природи та очищення стічних вод, насичених вуглеводнів, розділення гомогенних сумішей газів і рідин, для знешкодження радіоактивних ізотопів, у фармації і косметології [6–9].

Особливістю шаруватих силікатів є здатність до інтеркаляції полярних рідин з розширенням міжпаquetного простору і подальшим розшаруванням на окремі шари. Ця властивість активно використовується, наприклад, при розробці полімер-неорганічних нанокомпозитів [10].

Кількість робіт, присвячених розробці полімерних нанокомпозитів, постійно зростає. Це пов'язано з можливостями істотного поліпшення ряду фізичних і механічних властивостей у порівнянні з мікро- і макрокомпозитами, що містять таку ж кількість неорганічного наповнювача. Саме властивості шаруватих силікатів адсорбувати катіони металів, органічні сполуки активно застосовуються в технологіях одержання адсорбентів природоохоронного призначення [11; 12].

Водночас природні мінерали є складними, з непостійним складом, багатокомпонентними системами. Їхні фізико-хімічні властивості (вміст основної фази в породі, тип катіонообмінної форми, хімічний склад основних складових) істотно залежать від географічного розташування родовища. Ці обставини обмежують більш широке використання глинистих мінералів у ряді областей, особливо в тих, де необхідна сталість структурних і фізико-хімічних характеристик використовуваних матеріалів, наприклад, для вирішення низки актуальних завдань у харчовій промисловості, ресурсозберігаючих технологіях. Крім того, різноманітність складу, структурних і текстурних характеристик природних мінералів не дозволяють здійснити фундаментальні дослідження впливу структурних і фізико-хімічних параметрів матеріалів на їх сорбційні, каталітичні та інші практично-значимі властивості.

Таким чином визначення особливостей фазового, хімічного та морфологічного складу глинистих порід покладів України дуже важливе і актуальне.

#### **Методика проведення експерименту**

Предмет дослідження – це глина Полозького родовища (Україна).

Рентгенофазовий аналіз синтезованих зразків проводили з використанням порошкового дифрактометра ДРОН-2 (CoK $\alpha$  випромінювання, діапазон значень кута  $2\theta$  від 10 до 90° з кроком 0,1°). Середній розмір частинок зразків за даними рентгенівської дифракції оцінювали на підставі розрахунку за формулою Шеррера.

Морфологію синтезованих зразків досліджували методами скануючої електронної мікроскопії. Дослідження методом СЕМ проводили з використанням електронного мікроскопу JSM-6390LV за допомогою стандартного методу підготовки зразків.

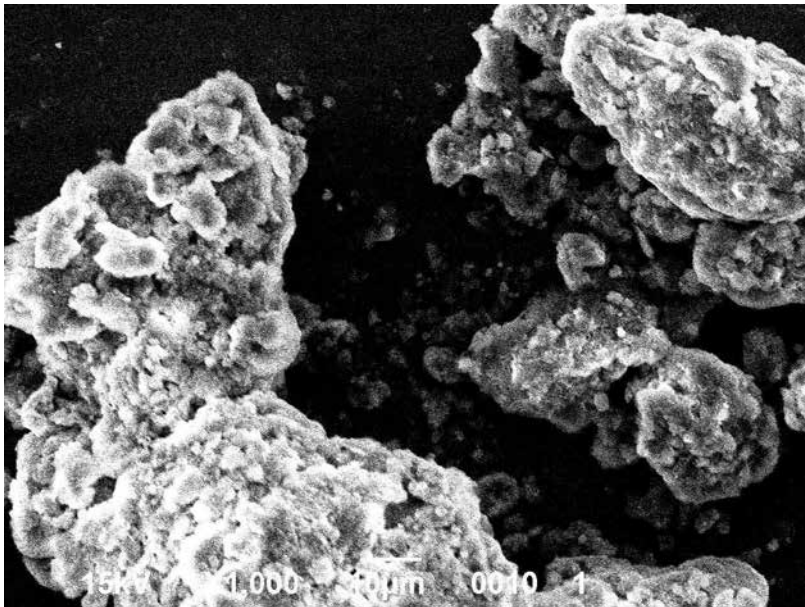
Склад поверхні зразків визначали методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії на спектрометрі XSAM-800 Kratos. Вакуум у камері приладу був 10<sup>-8</sup> мм рт. ст. Фотоелектрони збуджувалися MgK $\alpha$  випромінюванням ( $h\nu = 1253.6$  eV).

Для вивчення структурних особливостей досліджуваних зразків були проведені вимірювання методом ІЧ-спектроскопії поглинання. Вимірювання проводили на Фур'є ІЧ спектрофотометрі Spectrum One (Perkin Elmer) в спектральному діапазоні від 400 до 4000 см<sup>-1</sup>. Зразки для вимірювань були виготовлені шляхом пресування досліджуваних порошків з KBr під вакуумом.

#### **Результати та їх обговорення**

Метод електронної мікроскопії дозволяє встановити мінеральний склад, розміри, форму частинок глинистих порід, тому на першому етапі визначали гранулометричний склад глинистих порід.

За отриманими результатами аналізу мікроструктури (рис. 1) досліджувана глиниста порода є агрегатами каолініту з ізоморфно розподіленим ферум(III) оксидом та титан(IV) оксиду.



*Рис. 1. РЕМ-фотографія глини Полозького родовища*

Відомо, що хімічний склад глинистих мінералів непостійний і значною мірою залежить від умов формування породи, геологічного віку, вмісту зв'язаної води тощо. Приблизний склад мінералу каолініту вміщує  $\text{Al}_2\text{O}_3$  39,56%,  $\text{SiO}_2$  46,5%,  $\text{H}_2\text{O}$  13,94 % з домішками оксидів ферум(III) оксиду, титан(IV) оксиду, кальцій оксиду, калій оксиду. Мікроаналіз хімічних елементів у відміченій точці, показав характерний для каолініту вміст оксиду кремнію та алюмінію (рис. 2).

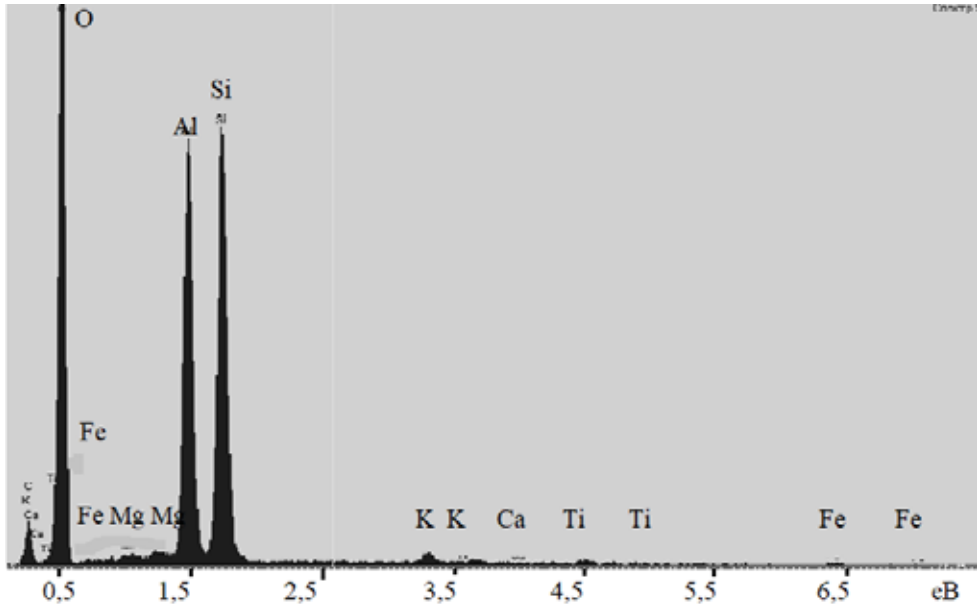


Рис. 2. Спектрограма глини Полозького родовища

Для визначення розподілу каолініту в зразках глинистого мінералу була виконана серія дослідів з визначення елементного складу в обраних точках на поверхні агрегатів і аналіз вмісту хімічних елементів в усередненій пробі. На спектрограмах чітко реєструвалися інтенсивні піки, відповідні алюмінію і силіцію, а кількісний перерахунок на вміст оксидів давав характерне для каолініту співвідношення (табл. 1).

Відомо, що кожній сполуці в складі глини притаманна своя кристалічна решітка зі специфічними параметрами (значеннями величин міжплощинних відстаней  $d$  і відносних інтенсивностей  $I$  для кожної лінії), що характерні тільки цій фазі. Отримані в результаті рентгенофазового аналізу дифрактограми зразків глини (рис. 3) показали, що характерним є високий вміст каолініту.

Досліджуваний зразок містить переважно каолініт (98%). Хімічна формула –  $\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ , відповідно серія рефлексів: 7,09; 4,39; 4,21; 3,54; 3,32; 2,54; 2,37; 2,12; 1,98; 1,77; 1,66; 1,53; 1,48; 1,37; 1,28. Кристалічна структура каолініту має певну щільну шарувату структуру.

Як видно з рис. 4, для груп  $\text{OH}^-$ , розташованих усередині шару і здатних утворювати водневі зв'язки з прилеглим шаром, характерні такі частоти поглинання: 3695, 3670, 3650  $\text{cm}^{-1}$ . Саме ці смуги спектра, що чутливі до збурень водневих зв'язків, зумовлені зсувами в високочастотній області, ізоморфними заміщеннями в шарі і іншими факторами [13]. Деформаційні коливання зв'язків Al-OH

зумовлюють смуги поглинання в області менших частот. Для Полозького глинистого мінералу вона проявляється за  $913 \text{ см}^{-1}$  у вигляді досить інтенсивного піку. Адсорбовані молекули води в міжшаровому просторі каолініту викликають поглинання в області  $1656 \text{ см}^{-1}$ .

Таблиця 1

## Елементний склад глини

Елемент	Умовна конц.	Інтенсивність	Ваговий %	Вагове відхилення %	Атомний %	Сполук од. %	Формула	Число іонів
Na <sub>к</sub>	0,04	1,1418	0,10	0,10	0,09	0,14	Na <sub>2</sub> O	0,02
Mg <sub>к</sub>	0,07	0,9784	0,23	0,09	0,20	0,39	MgO	0,04
Al <sub>к</sub>	6,25	1,0261	19,62	0,28	14,91	37,06	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,81
Si <sub>к</sub>	7,30	0,8791	26,76	0,34	19,54	57,25	SiO <sub>2</sub>	3,68
K <sub>к</sub>	0,30	1,0075	0,96	0,13	0,50	1,15	K <sub>2</sub> O	0,09
Ca <sub>к</sub>	0,14	0,9620	0,46	0,12	0,24	0,65	CaO	0,04
Ti <sub>к</sub>	0,25	0,8093	1,00	0,18	0,43	1,67	TiO <sub>2</sub>	0,08
Fe <sub>к</sub>	0,30	0,8102	1,19	0,29	0,44	1,70	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08
O			49,68	0,42	63,67			12,00
Разом			100,00					
							Сума катіонів	6,85

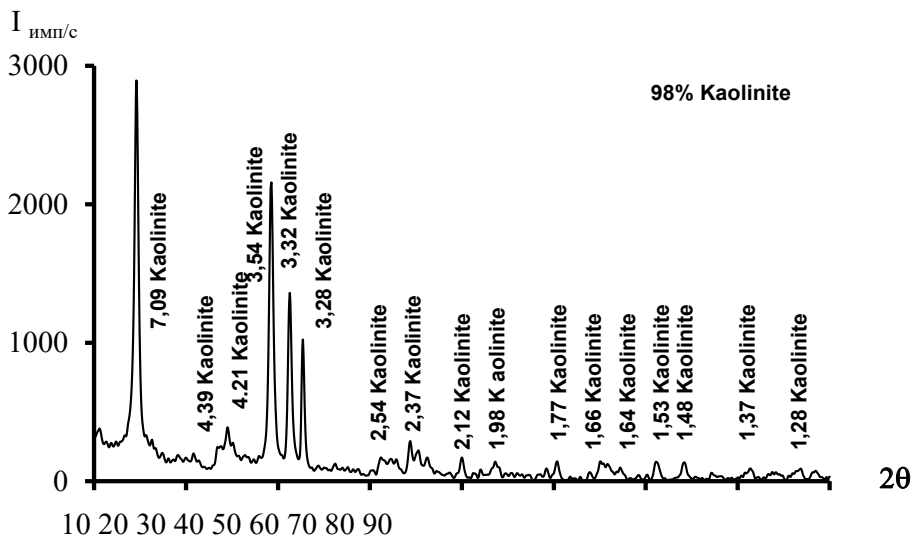


Рис. 3. Рентгенограма глини Полозького родовища

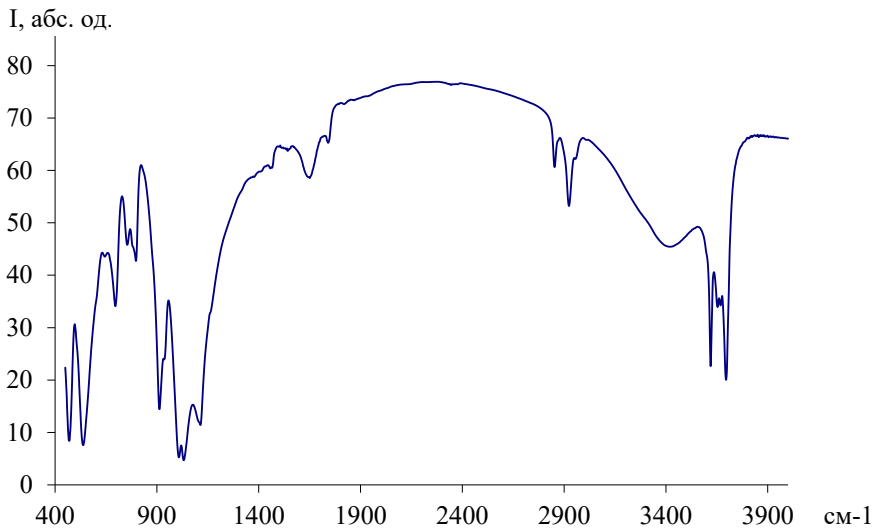


Рис. 4. Інфрачервоні спектри поглинання глини Полозького родовища

Як відомо [13; 14], смуги поглинання силікатної структури каолінів знаходяться в області з хвильовим числом в межах 300-1400  $\text{см}^{-1}$ . Валентні коливання уздовж зв'язку Si-O викликають поглинання в області 834-1115  $\text{см}^{-1}$ , а деформаційні – при 501-472  $\text{см}^{-1}$ . Як видно на рис. 1, зразок глинистого мінералу має широку смугу поглинання в області 914-1115  $\text{см}^{-1}$  з піками при 1033  $\text{см}^{-1}$  і 1115  $\text{см}^{-1}$ , що можна класифікувати як валентні коливання зв'язків Si-O-Si в силікатних групах шаруватої структури.

Смуги поглинання в низькочастотній області з добре вираженими максимумами за 452, 472, 540  $\text{см}^{-1}$  зумовлені деформаційними коливаннями зв'язків Si-O-Si. Причому заміщення в октаедричному шарі іона  $\text{Al}^{3+}$  на  $\text{Fe}^{2+}$   $\text{Ti}^{4+}$  зменшує інтенсивність і частоту смуги за рахунок зміни відстані Me-O-Si і зменшення сили зв'язку, що спостерігається на ІЧ-спектрі для каоліну.

#### Висновок

Проведені дослідження дали змогу охарактеризувати глинисті породи Полозького родовища з урахуванням їх мінералогічного складу, оцінити основні показники мікроструктури, розташування та тип взаємодії між структурними частинками. На електронно-мікроскопічних знімках за морфологічними особливостями глинисті мінерали були охарактеризовані як агломерати, що складаються з частинок із середнім розміром 5–10 мкм.

Рентгенофазовий аналіз дав змогу орієнтовно визначити кількісний вміст і запропонувати формулу  $\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ . На основі дослідження якісного складу були спрогнозовані властивості глинистої породи.

Наявність значної кількості каолініту свідчить про відносно низьку адсорбційну ємність глинистої породи та жорстку кристалічну структуру, що зумовлює її міцність і незначну пористість. Така мікроструктура не дозволяє молекулам води та обмінним катіонам заміщувати іони в міжшарових проміжках, це визначає високі міцнісні характеристики і низьку адсорбційну здатність каолінітових глинистих мінералів Полозького родовища, відкриває значний потенціал використання в якості наповнювачів для створення новітніх композитних матеріалів.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ:**

1. Miranda M.P. et al. Frequency of processed kaolin application to prevent *Diaphorina citri* infestation and dispersal in flushing citrus orchards. *Pest Management Science*. 2021.
2. Fan X. et al. Tough polyacrylamide-tannic acid-kaolin adhesive hydrogels for quick hemostatic application. *Materials Science and Engineering: C*. 2020. Vol. 109. P. 110–649.
3. Huang C. et al. Facile synthesis of mesoporous kaolin catalyst carrier and its application in deep oxidative desulfurization. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020. Vol. 306. P. 110–415.
4. Jafaripour M. et al. Fabrication and optimization of kaolin/stearic acid composite as a form-stable phase change material for application in the thermal energy storage systems. *Journal of Energy Storage*. 2021. Vol. 33. P. 102–155.
5. Velde B.B., Meunier A. The origin of clay minerals in soils and weathered rocks. *Springer Science & Business Media*, 2008.
6. Dinis L.T. et al. Overview of Kaolin Outcomes from vine to wine: Cerceal white variety case study. *Agronomy*. 2020. Vol. 10. № 9. P. 14–22.
7. Jantanaprasartporn A., Tongcumpou C., Tuntiwiwattanapun N. Influence of Quartz, Kaolin, and Organic Matter on the Critical Micelle Concentration of Tween Surfactants and their Application in Diesel-Contaminated Soil Washing. *Journal of Surfactants and Detergents*. 2021. Vol. 24. № 1. P. 75–83.
8. Gandhi D., Bandyopadhyay R., Parikh S. Structural and composition enhancement of Indian Kachchh kaolin clay: characterisation and application as low-cost catalyst. *Indian Chemical Engineer*. 2020. P. 1–11.
9. Wahyuni N., Zaharah T.A., Ria R. Characterization of Hydrochloric Acid Activated Natural Kaolin and its application as adsorbent for  $Mg^{2+}$ . *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2021. Vol. 1882. № 1. P. 12–99.
10. Feriancová A. et al. Modification of the filler on the basis of kaolin and its use in the polymer composites. *Machine modeling and simulations*. 2020. Vol. 2020.
11. Wang Y., Zhou S., Du H. Investigation of dielectric properties of polymer composites with kaolin. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018. Vol. 29. № 14. P. 12360–12365.
12. Jawad A.H., Abdulhameed A.S. Facile synthesis of crosslinked chitosan-tripolyphosphate/kaolin clay composite for decolourization and COD reduction of remazol brilliant blue R dye: optimization by using response surface methodology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020. Vol. 605. P. 125–329.
13. Frost R.L., Johansson U. Combination bands in the infrared spectroscopy of kaolins – a DRIFT spectroscopic study. *Clays and Clay Minerals*. 1998. Vol. 46. № 4. P. 466–477.
14. Parker T.W. A classification of kaolinites by infrared spectroscopy. *Clay Minerals*. 1969. Vol. 8. № 2. P. 135–141.

**REFERENCES:**

1. Miranda, M.P., Eduardo, W.I., Tomaseto, A.F., Volpe, H.X.L., Bachmann, L. (2021). Frequency of processed kaolin application to prevent *Diaphorina citri* infestation and dispersal in flushing citrus orchards. *Pest Management Science*.
  2. Fan, X., Wang, S., Fang, Y., Li, P., Zhou, W., Wang, Z., Liu, H. (2020). Tough polyacrylamide-tannic acid-kaolin adhesive hydrogels for quick hemostatic application. *Materials Science and Engineering: C*, 109, 110–649.
  3. Huang, C., Wu, P., Guo, Y., Guo, Y. (2020). Facile synthesis of mesoporous kaolin catalyst carrier and its application in deep oxidative desulfurization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 306, 110–415.
-

4. Jafaripour, M., Sadrameli, S.M., Pahlavanzadeh, H., Mousavi, S.S. (2021). Fabrication and optimization of kaolin/stearic acid composite as a form-stable phase change material for application in the thermal energy storage systems. *Journal of Energy Storage*, 33, 102155.
  5. Velde, B.B., Meunier, A. (2008). *The origin of clay minerals in soils and weathered rocks*. Springer Science & Business Media.
  6. Dinis, L.T., Bernardo, S., Matos, C., Malheiro, A., Flores, R., Alves, S., Moutinho-Pereira, J. (2020). Overview of Kaolin Outcomes from vine to wine: Cerceal white variety case study. *Agronomy*, 10(9), 14–22.
  7. Jantanaprasartporn, A., Tongcumpou, C., Tuntiwiwattanapun, N. (2021). Influence of Quartz, Kaolin, and Organic Matter on the Critical Micelle Concentration of Tween Surfactants and their Application in Diesel-Contaminated Soil Washing. *Journal of Surfactants and Detergents*, 24(1), 75–83.
  8. Gandhi, D., Bandyopadhyay, R., Parikh, S. (2020). Structural and composition enhancement of Indian Kachchh kaolin clay: characterisation and application as low-cost catalyst. *Indian Chemical Engineer*, 1–11.
  9. Wahyuni, N., Zaharah, T.A., Ria, R. (2021, May). Characterization of Hydrochloric Acid Activated Natural Kaolin and its application as adsorbent for  $Mg^{2+}$ . In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1882, No. 1, p. 012099). IOP Publishing.
  10. Feriancová, A., Dubec, A., Pajtášová, M. (2020, August). Modification of the filler on the basis of kaolin and its use in the polymer composites. In *Machine modeling and simulations 2020*.
  11. Wang, Y., Zhou, S., Du, H. (2018). Investigation of dielectric properties of polymer composites with kaolin. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(14), 12360–12365.
  12. Jawad, A.H., Abdulhameed, A.S. (2020). Facile synthesis of crosslinked chitosan-tripolyphosphate/kaolin clay composite for decolourization and COD reduction of remazol brilliant blue R dye: optimization by using response surface methodology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 605, 125–329.
  13. Frost, R.L., Johansson, U. (1998). Combination bands in the infrared spectroscopy of kaolins--a DRIFT spectroscopic study. *Clays and Clay Minerals*, 46(4), 466–477.
  14. Parker, T.W. (1969). A classification of kaolinites by infrared spectroscopy. *Clay Minerals*, 8(2), 135–141.
-