

## ЗАВИСИМОСТЬ ЭНТАЛЬПИИ ДЕГИДРАТАЦИИ ОТ ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ МОНТМОРИЛЛОНИТА В БЕНТОНИТЕ ОСТРОВА САХАЛИН

Н. М. Боева, Ю. И. Бочарникова, В. М. Новиков

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии  
Российской Академии Наук, Москва*

Поступила в редакцию 10 апреля 2014 г.

**Аннотация:** физико-химические свойства бентонитов, прежде всего, адсорбционные и катионо-обменные, напрямую зависят от содержания в них основного порообразующего компонента монтмориллонита и его структурных особенностей. Методом термического анализа была изучена зависимость энтальпии обезвоживания от емкости катионного обмена монтмориллонита в бентоните острова Сахалин. Выяснилось, что энтальпия, соответствующая энергии, затраченной на обезвоживание минерала, пропорциональна суммарному количеству одновалентных обменных катионов  $Na^+$  и  $K^+$ .

**Ключевые слова:** монтмориллонит, катионообменная емкость, адсорбционные свойства, энтальпия дегидратации.

### DEPENDENCE OF ENTHALPY OF DEHYDRATION ON CAPACITY OF CATIONIC EXCHANGE OF MONTMORILLONITE OF BENTONITE OF THE ISLAND OF SAKHALIN

**ABSTRACT:** THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF BENTONITES AS ADSORPTIVE AND CATION EXCHANGE CAPACITY, DIRECTLY DEPEND ON THE CONTENTS OF THE MAIN ROCK-FORMING COMPONENT OF MONTMORILLONITE STRUCTURAL FEATURES. BY THE METHOD OF THERMAL ANALYSIS WAS STUDIED DEPENDENCE OF DEHYDRATION ENTHALPY ON CATION EXCHANGE CAPACITY OF MONTMORILLONITE IN BENTONITE OF THE ISLAND OF SAKHALIN. IT WAS CLEAR THAT THE ENTHALPY APPROPRIATE TO THE EXPENDED FOR MINERAL DEHYDRATION ENERGY IS PROPORTIONAL TO THE SUMMARY QUANTITY OF MONOVALENT EXCHANGE CATIONS OF  $Na^+$  AND  $K^+$ .

**KEY WORDS:** MONTMORILLONITE, CATION EXCHANGE CAPACITY, THE ADSORPTIVE PROPERTIES, DEHYDRATION, ENTHALPY.

#### Введение

Все глинистые минералы обладают определенной емкостью катионного обмена. Эта величина является важной характеристикой минерала и обозначает количество обменных катионов (выраженное в мг-эквивалентах), способных к замещению на катионы другого типа в расчете на 100 г глины. Монтмориллонит обладает самой высокой среди глинистых минералов емкостью катионного обмена (до 150 мг. экв/100 г).

Влияние состава обменных катионов сказывается в первую очередь на таких свойствах, которые связаны с взаимодействием глин с водой (пластичность, набухание, размокание и др.). Физико-химические свойства бентонитов, прежде всего, адсорбционные и катионообменные, напрямую зависят от содержания в них основного порообразующего компонента монтмориллонита и его структурных особенностей.

Структура монтмориллонита представляет собой трёхслойный пакет (2:1): два слоя кремнекислородных тетраэдров, обращённые вершинами друг к другу, с двух сторон покрывают слой алюмогидроксильных октаэдров. Толщина элементарного пакета составляет 0,96 нм. Дефектность структуры монтмориллонита может возникать за счет замещения  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$  в тетраэдрических позициях и  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  на  $Mg^{2+}$

в октаэдрических положениях, за счет наличия вакансий в структуре диоктаэдрического слоя и искажения анионной кислородной сетки. Замещение катионов  $Al^{3+}$  на ионы меньшей валентности приводит к тому, что элементарные слои приобретают отрицательный заряд (от 0,26 до 0,67 заряда электрона в расчете на одну формульную единицу). В межпакетном пространстве монтмориллонита располагаются катионы металлов ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$  и другие), нейтрализующие отрицательный заряд слоев. По данным К. К. Гедройца обменная способность катионов тем выше, чем больше их валентность, а в пределах одной валентности она тем выше, чем больше атомный вес. По способности вхождения в поглощающий комплекс катионы можно расположить в следующей последовательности:  $Al^{3+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Li^+$ . Это можно объяснить тем, что с увеличением обмена иона возрастает его поляризуемость, которая позволяет иону ближе подойти к электрически заряженной поверхности глины. С увеличением радиуса иона уменьшается степень его гидратации, что способствует вхождению его в адсорбционный слой обменного комплекса. Ионный обмен относится к обменной адсорбции, так как поглощение какого-либо иона обязательно сопровождается вытеснением из

адсорбента одноименно заряженного иона в эквивалентных количествах [1].

В зависимости от типа обменного катиона в природе встречаются щелочные и щелочноземельные монтмориллониты. Помимо обменных катионов, в межслоевом пространстве всегда присутствуют молекулы связанной воды. Содержание воды в минерале зависит от валентности межслоевого катиона и от относительной влажности воздуха. Величина промежутка между пакетами для воздушно-сухого  $\text{Na}^+$ -монтмориллонита при относительной влажности 40–60% составляет 0,28–0,30 нм, для  $\text{Ca}^{++}$ -монтмориллонита – 0,58–0,60 нм. Характерной величиной для слоистых силикатов является межпакетное расстояние, которое включает в себя толщину элементарной пластинки и межпакетного промежутка. Протяженность слоев монтмориллонита в плоскости аб изменяется от нескольких десятков нм до 1 мкм в зависимости от условий формирования минерала и в среднем составляет 0,2–0,3 мкм. Расположенные параллельно слою образуют кристаллиты (тактоиды), каждый из которых содержит от 10 до 100 элементарных пакетов минерала.

#### Методика эксперимента

Для измерения энтальпии обезвоживания использовался метод синхронного термического анализа (СТА). Термический анализ уже давно используется для определения термодинамических свойств различных пород и материалов. В последнее время появились новые приборы, позволяющие быстро и качественно определять и фиксировать поведение образцов при различных скоростях нагрева и охлаждения в инертной, восстановительной или окислительной атмосфере при различных давлениях газа.

Измерения проводились на приборе NETZSCH STA 449 F1 Jupiter® (Германия). Под синхронным термическим анализом (СТА) понимается совместное использование термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) одного и того же образца на одном инструменте. В этом случае условия эксперимента практически одинаковы для обоих сигналов. Экспериментальные кривые представляют собой зависимость теплового потока от температуры. Достоинством данного метода является получение информации, связанной с определением энергетических характеристик исследуемых минералов и пород.

Перед измерением все образцы выдерживались в эксикаторе в течение 3 суток для достижения постоянной влажности. Съемка производилась со скоростью 10°/мин в атмосфере воздуха в тигельках с закрытыми крышками до температуры 1050°С. Масса навески составляла ~ 40 мг.

Полученные в ходе сканирования на приборе СТА образцы участки кривых ДСК в температурном интервале от 30 до 220°С были разложены в программе NETZSCH Peak Separation. При разложении были выделены три группы пиков: до 100°С, 100–130°С и 120–170°С.

Содержание монтмориллонита определялось методом метилена голубого. Определение основано на способности глины поглощать и удерживать на своей поверхности (адсорбировать) красящие вещества. Катионообменная емкость измерялась по ГОСТ 28177-89 «Глины формовочные бентонитовые» [2].

Изучение влияния катионообменной емкости на энтальпию обезвоживания монтмориллонита проводилось на примере бентонита участка Водопадный Тихменевского месторождения острова Сахалин.

#### Геологическое строение района Тихменевского месторождения

Участок Водопадный является продолжением в северо-западном направлении Тихменевского месторождения бентонитовых глин. Рассматриваемый объект расположен в пределах одноименного бурогольного месторождения на восточном побережье центральной части о. Сахалин между Камышовым хребтом Западно-Сахалинских гор и Поронайской низменностью. Административно месторождение входит в состав Поронайского района Сахалинской области РФ и расположено в 15 км западнее районного центра – г. Поронайска. Территориально участок Водопадный образует пятиугольник и составляет 7,0 км<sup>2</sup> (рис. 1).

В пределах рассматриваемой территории развит эрозионно-денудационный холмисто-увалистый тип рельефа.

Согласно тектонической схеме, район Тихменевского месторождения расположен в пределах Центрально-Сахалинского грабенообразного прогиба. Собственно месторождение приурочено к угленосным отложениям верхнедуйской свиты ( $N_{IV}$ ), в структурном плане слагающим Тихменевскую брахисинклинали. Углы падения пород на крыльях изменяются в широких пределах от 15–20° до 60–85°. Участок Водопадный охватывает северную часть западного крыла Тихменевской брахисинклинали. Углы падения пород в пределах участка Водопадный изменяются от 50–65° в южной части до 80–90° в северной, вплоть до опрокинутого залегания вблизи дневной поверхности. На глубине углы падения несколько выполаживаются.

В геологическом строении территории принимают участие осадочные, вулканогенно-осадочные и вулканогенные образования мелового, палеогенового и неогенового возрастов, перекрытые чехлом рыхлых четвертичных отложений (рис. 1) [4].

#### Бентониты участка Водопадный

В пределах Сахалинской области бентонитовость генетически и пространственно связана с миоценовыми туфо-терригенными угленосными отложениями верхнедуйской свиты неогеновой системы. Пластовые залежи бентонитов приурочены, в основном, к нижней половине свиты и залегают совместно с пластами угля.

Вмещающие пласты угля и бентонитов породы (алевролиты, аргиллиты, песчаники) имеют субмеридиональное простирание и падают в восточном направлении под углами 40°–70° (до 80°). Пласты бен-

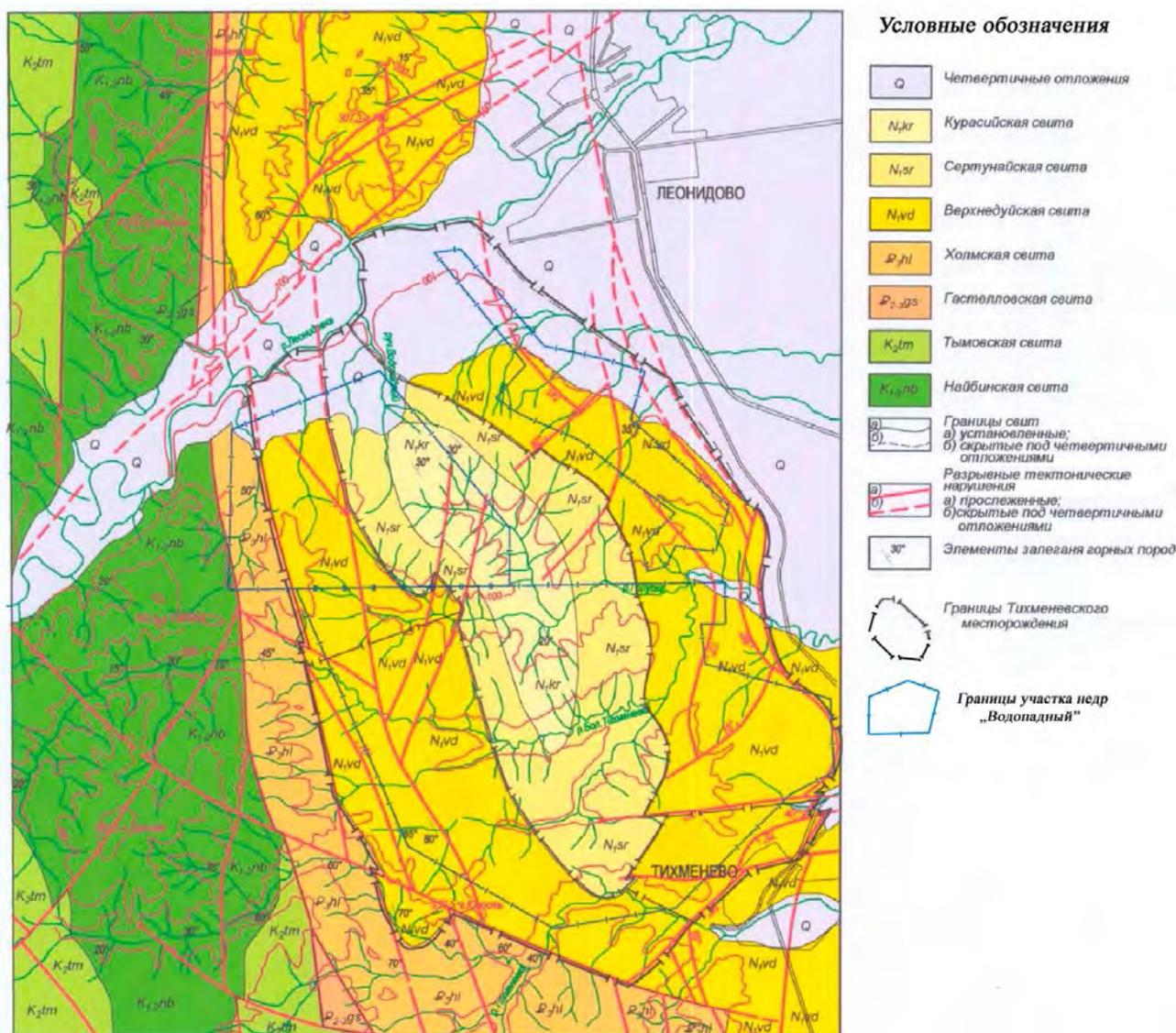


Рис. 1. Геологическая карта участка Водопадный Тихменевского месторождения бентонитовых глин. Масштаб 1:50 000.тонитов залегают выше и ниже угольных пластов, разорваны тектоническими нарушениями и смещены на расстояние до 100 м.

Литологический состав вмещающих пород угленосной подсвиты довольно однообразный и представлен ритмично переслаивающимися аргиллитами, алевролитами и мелкозернистыми песчаниками, а также пластами угля и углистыми аргиллитами. Характерны прослой гравелитов и туфов, превращенных в бентонитовую глину, а также присутствуют туфогенные аргиллиты, алевролиты и песчаники в разной степени монтмориллонитизированные.

В пределах участка Водопадный отложения верхнеудуйской свиты по литологическим признакам разделяются на три подсвиты – нижнюю, среднюю и верхнюю.

Отложения нижней подсвиты на контакте с холмской свитой состоят из гравелитов, конгломератов, сменяющихся в верхней части мелко- и среднезернистыми песчаниками, алевролитами, аргиллитами с тонкими прослойками угля и углистого аргиллита, туфов, туфогенных аргиллитов. Мощность подсвиты

от 100 до 250 м.

Средняя подсвита является существенно угленосной и содержит 11 рабочих угольных пластов. Вмещающие породы представлены преимущественно аргиллитами, алевролитами, мелко- и среднезернистыми песчаниками. По всему разрезу почти по всем геологическим разностям пород отмечается обильная примесь пирокластического материала. В отдельных случаях последний образует прослой и пласты вулканических туфов кислого состава алевроитовых, псаммитовых, преобразованных в стадию диагенеза в бентонитовые глины.

Наиболее насыщенной пластами бентонитовых глин является средняя угленосная часть разреза верхнеудуйской свиты. В разрезе нижней подсвиты наблюдаются единичные маломощные пласты бентонитовых глин, выклинивающиеся по простиранию и падению. По данным поисково-оценочных работ 2003-2005 гг. [4] в разрезе верхнеудуйской свиты выделено 6

Таблица 1

Химический состав бентонитов участка Водогонный, (%)

Образец	ппп	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	SrO	ZrO <sub>2</sub>	BaO
1	12,06	62,53	0,50	16,90	2,51	1,31	1,70	0,032	0,90	1,29	0,02	<0,02	0,0184	0,0137	0,0490
6	16,26	54,86	0,86	20,82	3,46	1,47	0,63	0,037	0,59	0,54	0,05	0,04	0,0111	0,0195	0,0990
6/1	15,55	55,11	0,84	20,73	4,37	1,35	0,63	0,009	0,65	0,56	0,03	0,02	0,0104	0,0153	0,0242
7	14,79	57,61	0,79	19,23	3,82	1,38	0,72	0,010	0,89	0,50	<0,02	<0,02	0,0161	0,0182	0,0526
7/1	16,27	50,79	0,80	24,02	4,42	1,53	0,82	0,031	0,76	0,38	0,03	<0,02	0,0125	0,0200	0,0195
7/2	19,76	46,75	0,96	21,84	7,04	1,52	0,82	0,139	0,42	0,61	<0,02	<0,02	0,0089	0,0157	0,0153
7/3	16,77	48,02	0,88	18,82	9,02	2,69	1,15	0,178	1,18	0,85	0,05	<0,02	0,0270	0,0105	0,0952
8	19,57	53,50	0,74	19,17	2,18	0,51	1,04	0,016	0,81	1,99	0,04	0,18	0,0149	0,0114	0,0543
9	17,89	58,27	0,54	14,88	3,62	2,05	0,87	0,006	1,26	0,33	0,08	0,02	0,0217	0,0142	0,0255
9/1	12,23	61,91	0,58	16,83	3,67	1,67	0,75	0,018	1,31	0,69	0,05	0,02	0,0221	0,0146	0,0550
9/2	10,97	60,50	0,72	19,89	2,77	1,76	0,63	0,045	1,51	0,81	0,02	<0,02	0,0261	0,0152	0,0851
9/3	11,34	54,52	0,84	19,78	3,58	5,14	0,56	0,059	1,34	0,57	1,96	0,02	0,0210	0,0136	0,0603
9/4	17,43	55,26	0,54	17,68	5,53	1,46	0,68	0,038	0,46	0,66	0,07	<0,02	0,0129	0,0169	0,0385
10	11,82	70,43	0,21	12,98	1,59	1,42	0,50	0,008	0,58	0,25	<0,02	<0,02	0,0139	0,0113	0,0372
10/1	19,10	51,48	0,52	22,45	3,02	0,92	0,84	0,053	0,41	0,79	0,02	<0,02	0,0209	0,0174	0,0966
10/2	12,11	59,59	0,64	19,34	3,94	1,56	0,75	0,100	0,79	0,89	0,02	<0,02	0,0237	0,0146	0,0521
10/3	10,13	60,59	0,85	20,45	3,88	1,23	0,64	0,011	0,80	1,22	0,05	<0,02	0,0102	0,0146	0,0252
10/4	14,13	62,60	0,49	16,55	1,72	1,56	0,72	0,113	0,65	0,86	0,04	<0,02	0,0439	0,0169	0,1234
12	8,30	67,57	0,59	17,06	1,84	0,80	0,51	0,004	0,94	2,25	0,02	<0,02	0,0094	0,0115	0,0224
12/1	11,22	60,21	0,57	19,14	2,15	2,36	0,73	0,012	1,86	1,19	0,03	<0,02	0,0350	0,0296	0,1141
13/1	12,49	63,76	0,50	15,98	2,63	1,51	1,09	0,014	1,03	0,69	0,02	<0,02	0,0207	0,0138	0,0591
13/2	13,55	62,86	0,43	14,47	3,03	1,09	1,66	0,006	1,33	1,33	<0,02	<0,02	0,0162	0,0124	0,0505
13/3	9,99	67,94	0,42	13,61	2,70	0,91	1,49	0,023	1,42	1,28	<0,02	<0,02	0,0153	0,0130	0,0444

пластов бентонитовых глин мощностью от 0,7 до 20 м. Пласты имеют субмеридиональное простирание с падением в восточном направлении под углами от 30 до 80° и приурочены как к кровле, так и к подошве угольных пластов. Большинство пластов сложено щелочным и щелочно-щелочноземельным бентонитом.

Разрез верхней подсвиты верхнедуйской свиты мощностью от 120 до 200 м представлен преимущественно темно-серыми алевролитами с прослойками аргиллитов и песчаников. Среди отложений верхней подсвиты пластов бентонита не выявлено.

### Минеральный состав бентонитов участка Водопадный

Среди отложений верхнедуйской свиты бентонитовые глины имеют достаточно контрастные макропризнаки. В пройденных горных выработках цвет их, в большинстве случаев, белый, молочно-белый, иногда с розоватым и голубоватым оттенками, желтовато-серый в зонах гипергенного окисления, а вблизи контакта с угольными пластами – темно-серый и даже черный. На ощупь они мылоподобные, а в зоне выветривания на поверхности в элювии и аллювии и имеют сметанообразную консистенцию. По мере увеличения глубины выработок (канал) в коренном залежании бентонитовые глины переходят в достаточно плотное состояние и внешне по степени литификации похожи на вмещающие аргиллиты, алевролиты.

Нами детально исследованы 24 пробы из 1 и 5 пластов бентонита. Пробы были отобраны из каналов. Первые цифры в номерах проб соответствуют номеру канала.

Измерения химического состав глин проводилось с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра Axios (RANanalytical) в аккредитованной лаборатории ИГЕМ РАН (аналитик Якушев А. И.) (масс. %): SiO<sub>2</sub> – 46,75-67,94, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 16,9-24,84, TiO<sub>2</sub> – 0,42-0,96, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,59-4,42, CaO – 0,51-2,36, MgO – 0,51-1,7, Na<sub>2</sub>O – 0,42-1,86, K<sub>2</sub>O – 0,25-1,33, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,02-0,07 (табл. 1).

Минеральный состав бентонитов был изучен рентгенофазовым и термическим анализами (%): монтмориллонит – 40-83 (d = 13,9 – 15,23 Å), кварц – 4-23,8 (d = 4,26; 3,351; 2,462 Å), полевые шпаты – 2-17% (d = 4,04; 3,762; 3,215; 3,192; 2,529 Å), каолинит – 2-8 (d = 7,196; 4,473; 3,583 Å), кристобалит – 2-18,5 (d = 4,049; 2,840 Å), гидрослюда – 7-8 (d = 9,992 Å), цеолит – 3-13 (d = 9,025; 7,935; 3,969 Å), органические включения – 5-10.

На термических кривых изученных образцов выделяется три эндозффекта, связанных с монтмориллонитом. Первый с максимумом 125,2–131°C связан с выделением молекулярной воды (60–65 %) и одновременно отвечает кальциево-магнезиальному составу обменных катионов слоистого силиката. Параметры второго эндозффекта с максимумом при 525–680°C отвечают дегидроксилизации минерала, а также являются индикатором соотношения Al, Fe и Mg в структуре минерала. Съёмка проводилась в атмосфере кислорода и в атмосфере аргона. Температура максимума при разных режимах съёмки не изменилась, из чего следует, что железо находится в

структуре монтмориллонита [5]. Одновременно второй эндозффект характеризует термостойкость минерала [6]. В глинах, залегающих в подугольных толщах содержание Fe больше, а Mg меньше, что согласуется с температурой максимума второго эндозффекта и химическим составом глинистого минерала (табл. 1). Слабый максимум при температуре 900–922,7°C характеризует полное разрушение минерала. В интервале температур 430–630°C на кривой ДСК наблюдается четкий выположенный экзозффект, отвечающий за органоминеральную фазу [7]. Это объясняется тем, что в процессе формирования глины принимали участие органические кислоты, образованные в результате ферментативного разложения высокомолекулярных органических веществ типа углеводов. При взаимодействии органического вещества с минеральной частью, происходили обменные реакции между водородом функциональных групп и обменными катионами глинистых минералов. Органическое вещество в межплоскостном расстоянии фиксируется также на рентгенограммах (d = 17,9–18,5 Å).

Присутствие полевого шпата в бентоните на кривых ДСК фиксируется в виде небольшого эндозффекта с максимумом в 350°C, кристобалита – 330°C, каолинита – 500-510°C и экзозффекта при 900-990°C, шабазиту отвечает экзозффект с максимумом при температуре 760°C.

Изученные образцы обладают неоднородностью химического и минерального состава. Бентонит с наибольшим количеством монтмориллонита и каолинита залегают в надугольных толщах, кварца и кристобалита – в подугольных.

По составу катионообменной емкости изучаемый монтмориллонит является щелочно-, щелочноземельным (табл. 2). Максимальное содержание одновалентных катионов отмечено в пробе 13/2 (52,33 мг.экв на 100 г), двухвалентных – в пробе 6/1 (42,82 мг.экв на 100 г). В просвечивающем микроскопе высокого разрешения четко просматривается межплоскостное расстояние, равное 1,5 нм, что также свидетельствует о щелочноземельном составе обменных катионов в изучаемом монтмориллоните (рис. 2).

### Обсуждение результатов

Согласно теории двойного электрического поля, описанной применительно к монтмориллониту [1], а также экспериментальными данными, полученными многими исследователями [8, 9], при нагревании монтмориллонита в температурном диапазоне до 100°C выделяется поверхностная вода, которая не входит в межслоевое пространство минерала, поэтому связанная с ней площадь под кривыми ДСК с максимумами до 100°C не учитывалась в расчете энтальпии обезвоживания. На построенной диаграмме хорошо прослеживается зависимость последней от количества одновалентных обменных катионов (Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup>). С ростом количества одновалентных катионов увеличивается значение энергии, затрачиваемое на удаление молекул межслоевой воды. Аналогичной зависимости, связанной с количеством двухвалентных обменных катионов обнаружено не было (рис. 3).

Таблица 2

Содержание монтмориллонита и катионообменная емкость бентонитов

№№ п.п.	Проба бентонита	Характеристика бентонита				
		Содержание монтмориллонита, %	Состав обменных катионов в мг.эquiv. на 100г сухого бентонита			
			Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	Сумма
1	1	72,5	22,15	13,52	38,64	74,30
2	6	55,5	24,55	15,90	14,61	55,03
3	6/1	57,2	25,74	17,08	15,74	58,56
4	7	75,0	21,78	11,53	44,33	77,64
5	7/1	75,0	22,01	12,13	45,02	79,16
6	7/2	75,5	23,72	15,48	38,62	77,82
7	7/3	82,5	24,50	13,92	43,94	82,36
8	8	40,0	15,56	13,12	15,06	43,74
9	9	72,0	19,16	11,14	42,08	72,78
10	9/1	83,0	24,01	14,40	48,24	86,65
11	9/2	75,0	21,08	13,14	44,18	78,40
12	9/3	81,5	22,54	14,89	46,52	83,95
13	9/4	82,5	25,48	14,60	44,10	84,18
14	10	60,5	21,36	15,97	31,15	68,48
15	10/1	55,0	15,29	13,69	28,65	57,56
16	10/2	76,0	22,17	13,07	44,18	79,42
17	10/3	80,0	17,04	14,89	51,64	84,17
18	10/4	75,0	20,78	12,54	46,33	79,65
19	12	57,5	10,78	7,25	42,36	60,39
20	12/1	77,5	20,58	12,94	47,56	81,08
21	13	80,0	16,17	15,28	49,59	81,04
22	13/1	80,0	21,56	13,92	47,63	83,11
23	13/2	80,0	16,67	13,23	52,33	82,23
24	13/3	75,5	17,84	14,12	49,84	81,80

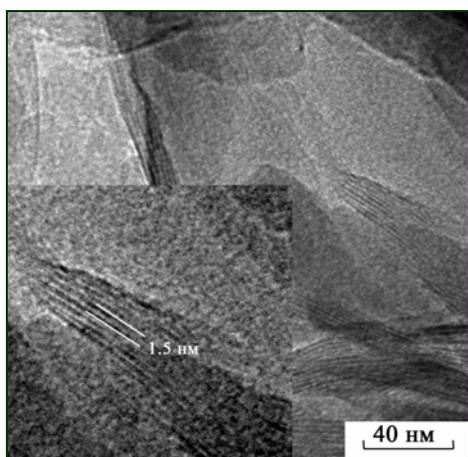


Рис. 2. Электронномикроскопический снимок частицы монтмориллонита из пробы 6 (ПЭМ).

### Заключение

В данное время бентонит нашел широкое применение во многих отраслях промышленности и сельского хозяйства. В промышленности он используется в литейном производстве, при производстве тонкой керамики, а также для очистки промышленных стоков и т.д.

Широко используются адсорбционные свойства бентонитовых глин, в частности для различного рода подстилок при уходе за животными. Весьма значительное количество бентонитовых глин применяется для приготовления буровых растворов при проведе-

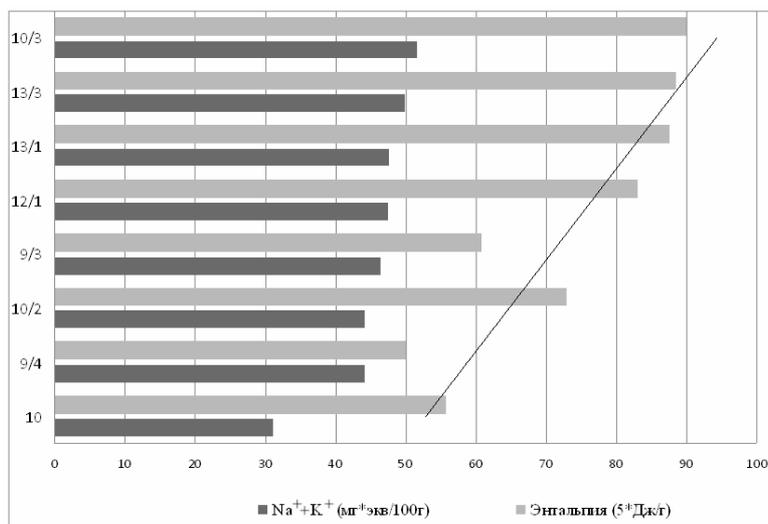


Рис. 3. Зависимость энтальпии обезвоживания от содержания одновалентных катионов в межслоевом пространстве монтмориллонита участка Водопадный.

нии глубокого бурения. В черной металлургии щелочные и близкие к ним по свойствам бентонитовые глины используются в качестве связующего материала при производстве окатышей из железорудных концентратов. Бентонитовые глины применяются и в других отраслях народного хозяйства: нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей, химической, масложировой, резиновой, фармацевтической.

Всего известно более 200 областей применения бентонита. Объем используемого сырья, получаемого из данного вида глин, достигает 15–16 млн тонн в год.

Физико-химические свойства бентонитов, прежде всего, адсорбционные и катионообменные, напрямую зависят от содержания в них основного порообразующего компонента монтмориллонита и его структурных особенностей. Влияние состава обменных катионов сказывается в первую очередь на таких свойствах, которые связаны с взаимодействием глин с водой (пластичность, набухание, размокание и др.). Это является главным параметром при оценке качества сырья во всех сферах промышленности.

Впервые методом термического анализа была изучена зависимость энтальпии обезвоживания от емкости катионного обмена монтмориллонита в бентоните острова Сахалин. Выяснилось, что энтальпия, соответствующая энергии, затраченной на обезвоживание минерала, пропорциональна суммарному количеству одновалентных обменных катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . Применение данного метода дает возможность изучать межслоевое пространство монтмориллонита, не используя трудоемкие методы химических анализов.

*Работа выполнена при поддержке госзадания ИГЕМ РАН № 0136-2014-0004, а также частично гранта РФФИ № 13-05-00765а.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Осипов, В. И. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств / В. И. Осипов, В. Н. Соколов. – М.: ГЕОС. – 2013. – 576 с.
2. ГОСТ 28177-89. Глины формовочные бентонитовые. Об-

щие технические условия. Введен 01.01.91 до 01.01.96. М., Изд. стандартов, 1992.

3. Першанин, В. Ф. Геологическое строение и полезные ископаемые Тихменевской и Углегорской площадей (Отчет Леонидовской геологосъемочной партии по результатам групповой геологической съемки масштаба 1:50000, проведенной в 1982–1983 гг. в центральной части Западно-Сахалинских гор). – г. Южно-Сахалинск, 1984.
4. Лапшин, А. Г. Геологический отчет по результатам работ за 2003–2005 гг. по объекту № 88: «Поисково-оценочные работы на щелочные бентониты в пределах Восточно-Сахалинской зоны». – г. Южно-Сахалинск. – 2005.
5. Бортников, Н. С. Необычная ассоциация смешанослойных минералов в бентонитовых глинах палеогена Воронежской антеклизы / Н. С. Бортников, А. Д. Савко, В. М. Новиков, Д. А. Дмитриев [и др.] // ДАН. – 2015. – Т. 460. – № 3. – С. 319–323.
6. Боева, Н. М. Сравнительная характеристика двух генетических типов месторождений бентонитового сырья / Н. М. Боева, В. В. Наседкин. – М.: Изв. вузов. Геология и разведка, 2009. – № 6. – С. 27–31.
7. Боева, Н. М. Термический анализ – экспресс-метод оценки качественных и количественных характеристик природных и синтезированных органоглин / Н. М. Боева, Ю. И. Бочарникова, В. В. Наседкин, П. Е. Белоусов // Российские нанотехнологии, 2013. – Т. 8. – № 3–4. – С. 33–36.
8. BALA, P. Samantaray and Srivastava S.K. Dehydration transformation in Ca-montmorillonite / P. Bala // Bull. Mater. Sci. – Vol. 23. – № 1, February 2000. – pp. 61–67.
9. ADAMS, J. M. Determination of the cation-exchange capacity (layer charge) of small quantities of clay minerals by nephelometry / J. M. ADAMS, S. EVANS // Clays and Clay Minerals. – 1979. – V. 27. – № 2. – P. 137–139.

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии Наук (ИГЕМ РАН), Москва*

*Боева Н.М., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник  
E-MAIL: BOEVA@IGEM.RU  
Тел.: +7-495-230-8436*

*Бочарникова Ю.И., аспирант, младший научный сотрудник  
E-MAIL: J.SHAROVA@MAILRU  
Тел.: +7-495-230-8436*

*Новиков В.М., доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник  
E-MAIL: NOVIKOV@IGEM.RU  
Тел.: +7-495-230-8224*

*INSTITUTE OF GEOLOGY OF ORE DEPOSITS, PETROGRAPHY, MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY, RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES, MOSCOW, RUSSIA*

*BOEVA N.M., THE CANDIDATE OF GEOLOGICAL AND MINERALOGICAL SCIENCES, SENIOR RESEARCHER  
E-MAIL: BOEVA@IGEM.RU  
TEL: +7-495-230-8467*

*BOCHARNIKOVA YUI., GRADUATE STUDENT, YOUNGER RESEARCH ASSOCIATE  
E-MAIL: J.SHAROVA@MAILRU TEL: +7-495-230-8467*

*NOVIKOV V.M., DOCTOR OF GEOLOGICAL AND MINERALOGICAL SCIENCES, LEADING RESEARCH ASSOCIATE  
E-MAIL: NOVIKOV@IGEM.RU  
TEL: +7-495-230-8224*