

УДК 549.6:551.35:551.583.7

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРИРОДНОГО ГЛИНИСТОГО ВЕЩЕСТВА
РАЗНОГО ГЕНЕЗИСА**

© 2009 Н.А. Пальчик*, Т.Н. Григорьева, Т.Н. Мороз

*Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 25 февраля 2009 г.*

Кристаллохимический анализ природного глинистого вещества, формирование которого происходило при разных физико-химических параметрах, показал, что анализируемые образцы представлены в серии I практически чистым смектитом — $(K,Na,Mg,Ca)_x \cdot nH_2O \cdot (Fe,Mg)_2(Si,Al,Fe)_4O_{10}(OH)_2$, в серии II — смектитом с незначительной (~15 %) примесью кварца — SiO_2 и плагиоклаза — $NaAlSi_3O_8/CaAl_2Si_2O_8$. Исследования проведены методами рентгенографии, ИК спектроскопии, электронной микроскопии и микрозондового анализа. Показано, что значения базальных отражений d_{001} анализируемых смектитов в пределах 11—13 Å обусловлены степенью катионного заполнения и гидратации межслоевого пространства, а различия в частотах ИК спектров — изоморфными замещениями в структуре. Результаты микрозондового анализа, рассчитанные кристаллохимические формулы и значения параметров b справедливы для крайних членов представителей диоктаэдрических железистых смектитов — нонтронитов. Полученные результаты выявили различия как в составе, структуре, свойствах, морфологии, так и в ИК-спектроскопических характеристиках нонтронитов разного происхождения.

Ключевые слова: кристаллохимия, рентгенография, инфракрасная спектроскопия, глинистое вещество, смектит-нонтронит.

ВВЕДЕНИЕ

Глинистые минералы относятся к слоистым силикатам, которые "представляют собой один из наиболее обширных подклассов класса силикатов, особенно среди природных минералов" Г.Б. Бокий [1]. В силу лабильности своей кристаллической структуры они широко используются в промышленности, а также являются "свидетелями" самых разнообразных физико-химических и термодинамических процессов, в том числе имеющих место в осадочной оболочке Земли [2—4]. Среди глинистых образований широко распространены минералы группы смектита, характерной особенностью структуры которых является способность к внутрикристаллическому расширению из-за слабой связи между слоями: при нагревании они сжимаются с 14 до 10 Å, а при насыщении водой или внедрении органических молекул межплоскостное расстояние увеличивается до 18 Å. Это во многом определяет их химические свойства, прежде всего, за счет способности обменно поглощать катионы. Согласно имеющимся данным смектиты обладают адсорбционной способностью по отношению к веществам различной молекулярной массы, включая большие белковые катионы. Они используются как наполнители различных материалов для придания им пластичности, а также как сорбенты, например, в медицине и для решения ряда экологических и других задач [5, 6], что требует всестороннего и детального их исследования.

Смектиты — сложная группа слоистых силикатов, отличающаяся широким диапазоном вариаций структурно-кристаллохимических характеристик. В силу особенностей кристалличе-

* E-mail: nadezhda@uiggm.nsc.ru

ской структуры минералов этой группы изоморфные замещения катионов наблюдаются как в межслоевом пространстве, так и в октаэдрических и тетраэдрических позициях. В зависимости от степени заселенности и катионного состава октаэдров минералы делятся на октаэдрические, такие как бейделлит — $\text{Ca}_{0,2} \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, монтмориллонит — $\text{Na}_{0,3} \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, нонтронит — $\text{Na}_{0,3} \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, и триоктаэдрические: сапонит — $\text{Na}_{0,3} \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Mg}_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, стивенсит — $(\text{Ca},\text{Na})_{0,3} \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ и другие [7]. Условия образования смектитов фиксируются особенностями их химизма, структуры и свойств, в которых могут находить отражение различные стороны их генетической истории [6—11].

Цель работы — сравнительный анализ состава, структуры и свойств образцов природного глинистого вещества, отобранного в разных районах дна Охотского моря, существенно отличающихся по геохимическим и термодинамическим параметрам.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования послужили образцы глинистого вещества, поднятого со дна разных районов Охотского моря [12]. Образцы первой серии I отобраны со склона подводного вулкана и имели явные признаки поствулканических гидротермальных изменений. Образцы второй серии II взяты со склона небольшой возвышенности, где явных признаков вулканической деятельности не было установлено.

Для определения фазового состава кристаллических веществ и структурного состояния исследуемых объектов использована порошковая рентгеновская дифрактометрия, которая также позволяет определять количественные соотношения фаз, характеристики тонкой кристаллической структуры и кристаллохимические особенности дисперсных, большей частью плохо окристаллизованных слоистых силикатов. Уточнение генезиса минералов смектитовой группы потребовало применения специальных методик, таких как насыщение органическими жидкостями с последующей температурной обработкой. Рентгеновские исследования проводили на автоматизированном порошковом дифрактометре ДРОН-4 (излучение CuK_α , графитовый монохроматор). Дифракционные картины были отсканированы в интервале 2θ от 2 до 40° с шагом $0,05^\circ$, время сканирования в точке — 3 с. Диагностика органических веществ, установление состояния минеральных объектов (аморфного и кристаллического), определение формы вхождения и типа "воды" в них проведены методом ИК спектроскопии. Спектры записывались на Фурье-спектрометре VERTEX 70 FT IR. Образцы для ИК спектроскопии готовились методом прессования таблеток с KBr.

Выявление текстурно-структурных особенностей агрегатов и морфологии частиц, а также химического состава проведено методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе LEO-1430 VP с полупроводниковым детектором фирмы Simens с энергодисперсионной приставкой. Микрондовый анализ позволил получить информацию об общем химическом составе исследуемых образцов и о распределении входящих в них элементов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зеленые рыхлые массы из разных мест отбора со дна Охотского моря по данным рентгенографии представлены в серии I смектитом (рис. 1, кривая 1), а в II — смектитом с примесями кварца и плагиоклаза, содержание которых в сумме не превышает 15—20 % (см. рис. 1, кривая 2). В общем случае структура смектитов представляет собою пакеты из трех слоев: центрального Al-октаэдрического и примыкающих к нему с двух сторон Si-тетраэдрических, которые чередуются со слоями (межслоевыми промежутками), состоящими из одно- или двухвалентных катионов (чаще Ca или Na), окруженных молекулами воды. Этот слой очень непрочен, и число молекул воды в нем способно меняться, что обуславливает расширение или сжатие решетки [13]. Катионы, находящиеся в этих слоях, также способны замещаться другими или частично удаляться вместе с водой. В результате промежуточный слой по составу и строению может значительно варьировать. На рис. 2 дано схематическое изображение структуры монтмо-

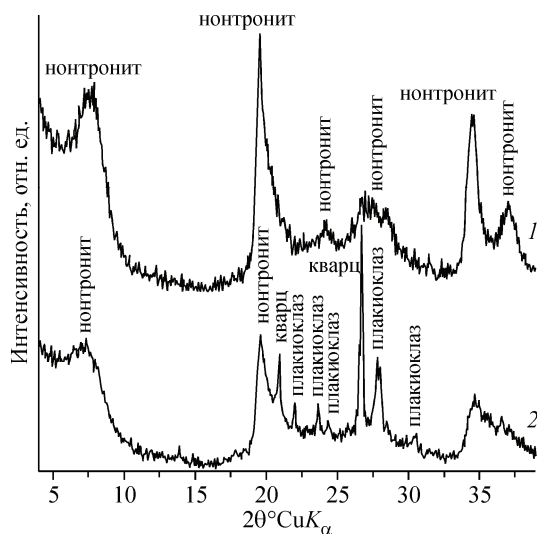


Рис. 1. Дифрактограммы нонтронита: 1 — образец серии I представлен нонтронитом, 2 — образец серии II — нонтронит с примесью кварца и плагиоклаза

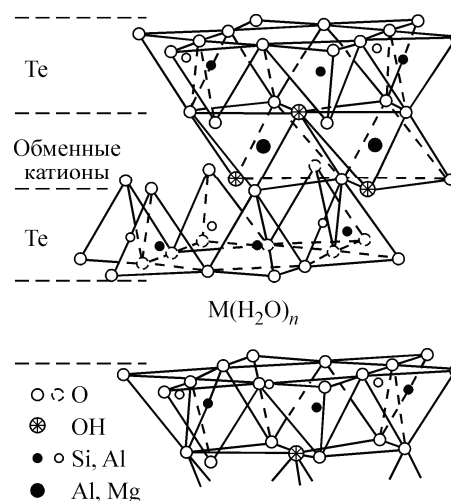


Рис. 2. Схематическое изображение структуры смектита; М — обменные катионы H, Ca, Na, K, Mg

риллонита — одного из минералов группы смектита. В зависимости от степени заполнения трех независимых октаэдрических позиций смектиты, принадлежащие к моноклинной сингонии, семейство /6418 по классификации Г.Б. Бокия, делятся на два рода триоктаэдрические (/64174) и диоктаэдрические (/64175), у которых приблизительно одинаковые параметры решетки: $a \sim 5$, $b \sim 9$, $c \sim 14 \text{ \AA}$, $\beta \sim 97^\circ$, пр. гр. $C2/m$ [1]. В октаэдрических позициях распространено замещение Al^{3+} на Mg^{2+} и Fe^{2+} , а также часто происходит замещение некоторого количества Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрах, что приводит к чистому отрицательному заряду алюмосиликатного слоя, который нейтрализуется заполняющими межпакетное пространство катионами H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} с молекулами воды. Таким образом, связь между пакетами осуществляется с помощью прослойки гидратированных катионов — сочетанием водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса. Эти слабые связи свободно удерживают катионы в межпакетном пространстве, что позволяет воде и другим полярным растворителям проникать в межпакетное пространство, вызывая набухание минерала. Вследствие этого смектиты имеют высокую емкость катионного обмена [14—16].

На дифрактограммах исходных образцов из-за высокой дисперсности и низкой структурной упорядоченности наблюдаются широкие рефлексы низкой интенсивности (см. рис. 1). Значения d_{001} , зависящие от природы обменных катионов в межслоевом промежутке и степени их гидратации, у смектитов серии I меняются в интервале от 11,05 до 11,95 \AA , а у II — от 12,3 до 13,0 \AA . После напитки этиленгликолем сдвиг рефлекса d_{001} в сторону меньших углов до $\sim 18 \text{ \AA}$, характеризующий группу смектита, проявляется на рентгенограммах только у образцов серии II, тогда как у первых рефлексы d_{001} не наблюдаются вовсе, что заставило усомниться в принадлежности их к группе смектита. Однако результаты анализа ИК спектров показали, что все анализируемые минералы являются смектитами — высокожелезистыми нонтронитами. По-видимому, смектиты серии I, по сравнению с таковыми из серии II, имеют более разупорядоченную турбостратическую структуру, меньшие размеры блоков когерентного рассеяния перпендикулярно направлению 001 и различные типы дефектов упаковки последовательности слоев, между которыми возможны непрерывные переходы. Это, в свою очередь, свидетельствует о более высоких и нестабильных скоростях их кристаллизации. В процессах формирования этого вещества, согласно данным электронной микроскопии (рис. 3), вероятно, важная роль принадлежит бактериям, которые сорбируют как Fe, так и Si и при определенных их стехиометрических соотношениях способствуют кристаллизации Fe-смектита — нонтронита. При нагревании всех

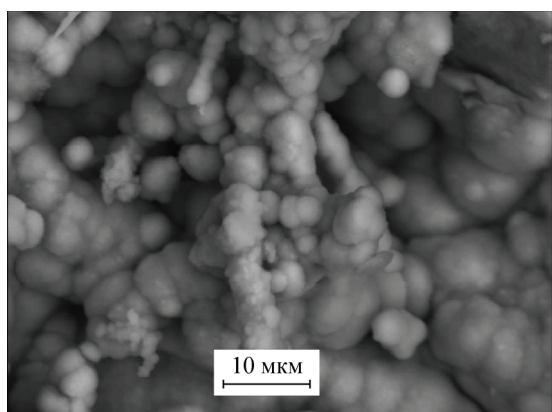


Рис. 3. Биоморфная структура нонтронита серии I по данным сканирующей электронной микроскопии

исследуемых проб до 500 °С в течение часа в результате выхода межслоевой воды и частичного упорядочения структуры происходит характерный для минералов группы смектита сдвиг рефлекса d_{001} до значения 10,26 Å.

Результаты микронзондового анализа показали, что основные элементы зеленой рыхлой массы в обоих случаях представлены Si (от 44 до 49 % SiO_2) и Fe (от 31 до 36 % FeO) и низким содержанием (от 4 % и ниже) K, Ca, Mg и Al и хорошо согласуются с данными В.А. Дрица и др., А.И. Горшкова с соавторами и других работ для нонтронитов разного генезиса [9, 15, 17]. Известно, что параметр b для нонтронита меняется от 9,10 до 9,13 Å [9, 12—14]. Для анализируемых минералов вариации параметра b составляют от 9,11 Å (в серии II) до 9,14 Å (в серии I). Обобщенная формула диоктаэдрического нонтронита представляется как $\text{Fe}_2^{3+}[(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}] \times (\text{OH})_2(\text{M}_x) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (согласно Бокию, вид /641853) [1, 18]. Рассчитанные кристаллохимические формулы анализируемых образцов имеют вид для I и II $(\text{Fe}_{1,95}\text{Mg}_{0,05})_2[(\text{Si}_{3,39}\text{Al}_{0,14}\text{Fe}_{0,47})_4\text{O}_{10}] \times (\text{OH})_2(\text{K}_{0,35}\text{Na}_{0,04}\text{Mg}_{0,28}\text{Ca}_{0,06})_{0,73} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{Fe}_{1,78}\text{Mg}_{0,22})_2[(\text{Si}_{3,70}\text{Al}_{0,02}\text{Fe}_{0,28})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2(\text{K}_{0,23}\text{Na}_{0,12} \times \text{Mg}_{0,06}\text{Ca}_{0,04})_{0,45} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ соответственно, из чего следует, что нонтрониты являются высокозарядными. Отрицательный заряд слоев у образцов I, обусловленный замещением Si^{4+} на Fe^{3+} (Al^{3+}), сосредоточен преимущественно в тетраэдрических сетках, тогда как у II отрицательный заряд распределен по тетраэдрическим и октаэдрическим слоям. Компенсация отрицательного заряда силикатных слоев производится обменными катионами K^{1+} , Na^{1+} , Mg^{2+} и Ca^{2+} , расположенными в межслоевых промежутках структуры. Приведенные значения параметра b и структурные формулы справедливы для крайних членов представителей диоктаэдрических смектитов — нонтронитов [13].

По данным ИК спектроскопии все анализируемые зеленоватые массы представлены нонтронитом (рис. 4, 5). Различия в частотах ИК спектров нонтронитов разного генезиса обусловлены изоморфными замещениями в структуре минерала. Степень окисления Fe в исследуемых образцах проявляется в изменении положения полос в области деформационных (см. рис. 5) и валентных колебаний OH связей (см. рис. 4, вставка), а также валентных колебаний связей

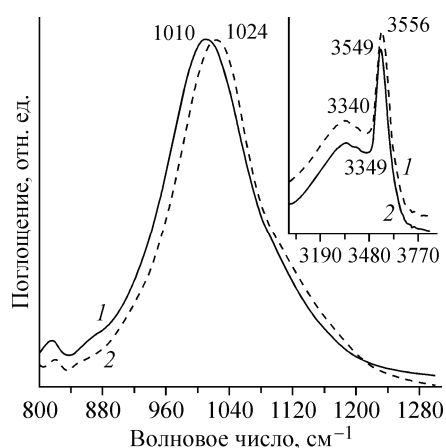


Рис. 4. ИК спектры нонтронитов серии I (кривая 1) и II (кривая 2). На вставке — в области валентных колебаний OH групп

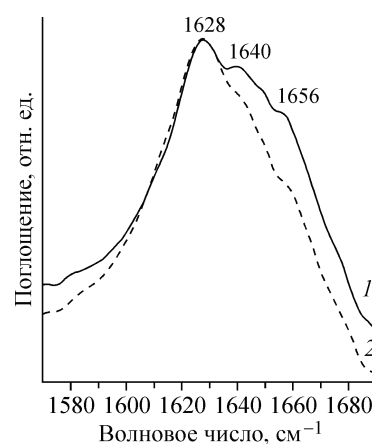


Рис. 5. ИК спектры нонтронитов серии I (кривая 1) и II (кривая 2) в области деформационных колебаний OH групп

Si—O (см. рис. 4). Полоса 819 см^{-1} деформационных колебаний $(\text{Fe}^{3+})_2\text{OH}$ у нонтронита II с соотношением $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Al} + \text{Mg}) = 0,89$ указывает на большую степень окисления железа по сравнению с I, для которого — $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Al} + \text{Mg}) = 0,837$, а значение полосы — 816 см^{-1} . Анализ влияния на ИК спектры различных отношений Fe^{2+} к общему его количеству в нонтроните, проведенный Филипсом с соавторами, показал явную чувствительность метода на катионное окружение групп OH [19], и сравнение полученных результатов с данными, приведенными в этой работе, позволяет сделать заключение, что большее количество Fe^{2+} имеют образцы серии I.

Сдвиг полосы колебаний валентной связи OH 3624 см^{-1} в монтмориллоните до значений 3549 и 3556 см^{-1} в нонтронитах I и II соответственно происходит за счет усиления водородной связи при замещении алюминия на железо (см. рис. 4, вставка). Положение полосы 1024 см^{-1} связи Si—O для нонтронита серии II сдвигается до 1010 см^{-1} у образцов серии I, что характерно при увеличении тетраэдрического слоевого заряда, которое наблюдается в последнем случае. Подобные изменения значений частот происходят также при миграции железа из *цис*- в *транс*-позиции и образовании триоктаэдрических доменов в структуре смектитов [19—22]. Для изученных нонтронитов, обогащенных Fe, полоса 3549 см^{-1} для серии I и 3556 см^{-1} для II, обусловленная валентными колебаниями FeFeOH , перекрывается с широкой полосой адсорбционной и более сильно связанной кристаллизационной воды при 3349 см^{-1} у образцов I и 3340 см^{-1} — II (см. рис. 4, вставка). Наиболее чувствительна к структурному состоянию минерала полоса деформационных колебаний адсорбированной воды в области 1630 см^{-1} , которая на всех ИК спектрах имеет плечи при 1640 , 1656 , 1680 см^{-1} с высокочастотной стороны, относящиеся к воде, координированной межслоевыми катионами. Последние полосы интенсивнее для образцов серии I, что обусловлено большим катионным заполнением межслоевого пространства в них (см. рис. 5) для компенсации более высокого слоевого заряда, что подтверждается рассчитанными кристаллохимическими формулами, приведенными выше.

Таким образом, полученные результаты показали, что нонтрониты разного происхождения имеют определенные различия как в составе, структуре, свойствах, морфологии, так и в ИК спектроскопических характеристиках, что свидетельствует об отличающихся условиях среды их низкотемпературного образования. Нонтрониты серии I, по сравнению с II, являются более высокозарядными и имеют больше структурных дефектов и, как следствие, более слабую сорбционную способность, что свидетельствует о нестабильных быстро меняющихся условиях кристаллизации. В процессах их формирования, согласно данным электронной микроскопии, вероятно, важная роль принадлежит бактериям, которые сорбируют как Fe, так и Si и при определенных их стехиометрических соотношениях способствуют кристаллизации нонтронита [23].

Авторы выражают глубокую благодарность д.г.-м.н. А.Н. Деркачеву, сотруднику Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Владивосток, и Б.В. Баранову, сотруднику Института океанологии им П.П. Ширшова РАН, Москва, за любезно предоставленные образцы глинистого вещества, а также Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (проект № 09-05-00468).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бокий Г.Б. // Итоги науки и техники. Сер. кристаллохимия. Т. 31. Систематика природных силикатов. — М.: Космосинформ, 1997.
2. Архипенко Д.К., Бокий Г.Б., Пальчик Н.А., Симонов В.А. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. — 1988. — № 1. — С. 36.
3. Gorbarenko S.A., Nürnberg D., Derkachev A.N. et al. // Marine Geology. — 2002. — **183**. — P. 107.
4. Пальчик Н.А., Солотчина Э.П., Гольдберг Е.Л., Горбаренко С.А. // Матер. IV Междунар. минерал. семинара "Теория, история, философия и практика минералогии". — Сыктывкар, 2006.
5. Бгатов В.И., Бгатов А.В., Ван А.В., Паничев А.М. Природные сорбенты и животный мир // Матер. Междунар. симп. "Проблемы сорбционной детоксикации внутренней среды организма". — Новосибирск, 1995. — С. 25.

6. Пальчик Н.А., Солотчина Э.П., Гольдберг Е.Л. и др. // Журн. неорган. химии. – 2008. – **53**, № 6. – С. 938.
7. *Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification*. Mineralogical society. Monograph N 5 / Ed. G.W. Bridley & G. Brown. – L., 1980.
8. Moroz T.N., Palchik N.A., Grigoreva T.N. et al. // Book of Abstracts, 18th Clay Conference. – Informator. Number 39. – Prague, 2008. – P. 10.
9. Горшков А.И., Дриц В.А., Дубинина Г.А. и др. // Изв. АН. Сер. геол. – 1992. – № 9. – С. 84.
10. Витовская И.В. Кора выветривания / Ред. Д.Г. Шапошников. – М.: Наука, 1986. – Сер. 19. – С. 26 – 32.
11. Harder H. // Chem. Geology. – 1976. – **18**. – P. 169.
12. Пальчик Н.А., Григорьева Т.Н., Деркачев А.Н. и др. // Матер. Междунар. минер. семинара "Структура и разнообразие минерального мира". – Сыктывкар, 2008. – С. 157.
13. Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. – М.: Наука, 1990.
14. Горшков А.И., Богданов Ю.А., Гурвич Е.Г. и др. // Океанология. – 1997. – **37**, № 3. – С. 448.
15. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов / Ред. Г. Браун. – М.: Мир, 1965.
16. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. – М.: Наука, 1971.
17. Russell J.D., Clark D.R. // Clay Minerals. – 1978. – **1**, N 2. – P. 130.
18. Eggleton R.A. // Ibid. – 1972. – **12**, N 3. – P. 181.
19. Fialips C-I., Huo D., Yan L. et al. // Amer. Mineral. – 2002. – **87**. – P. 630.
20. Van der Marel H.W., Beutelspacher H. Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures. – Amsterdam: Elsevier, 1976.
21. Farmer V.C. The layer silicates // In: The Infrared and Raman spectra of minerals. – L.: Mineralogical Society, 1974.
22. Stucki J.W., Roth C.B. // Clays and Clay Minerals. – 1976. – **24**. – P. 293.
23. Розанов А.Ю. // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 10. – С. 63.