

УДК 549.02 (571.513)

DOI: 10.15372/KhUR2024607

EDN: YCGRMA

Особенности форм нахождения железа в бентонитовой глине месторождения “Кайбальское-2” (Республика Хакасия)

В. А. ГОЛУБКОВ¹, Ю. В. КНЯЗЕВ², О. А. БАЮКОВ², М. А. ЛУТОШКИН¹, И. Д. АНДРЕЕВ³,
Н. В. ЧЕСНОКОВ¹, С. В. БОРТНИКОВ³

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия

E-mail: golubkov.va@icct.krasn.ru

²Институт физики им. Л. В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия

³Хакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова,
Абакан, Россия

(Поступила 07.09.2024; после доработки 07.10.2024; принята к печати 20.11.2024)

Аннотация

Установлены формы нахождения железа в бентонитовой глине месторождения “Кайбальское-2” с применением теоретических и экспериментальных методов (элементный анализ, сканирующая электронная микроскопия и элементное картирование, порошковая рентгеновская дифракция с анализом по методу Ритвелда, мессбауэровская спектроскопия, электронная спектроскопия диффузного отражения и квантово-химическое моделирование). Валовое содержание Fe_2O_3 составляло 8 мас. %; содержание монтмориллонита – 65 мас. %. Минералов, способных содержать значительные количества железа, не обнаружено, однако железо может изоморфно замещать алюминий в октаэдрических слоях монтмориллонита. Результаты сканирующей электронной микроскопии с элементным картированием показали, что незначительное количество железа сосредоточено в виде включений оксидов и гидроксидов в кварце и алюмосиликатах. Основная его масса равномерно распределена в агрегатах алюмосиликатов, т. е. железо изоморфным замещением включено в структуру монтмориллонита. Согласно данным мессбауэровской спектроскопии, железо представлено ионами Fe^{3+} в октаэдрическом положении. В электронных спектрах диффузного отражения в результате внедрения железа в структуру монтмориллонита наблюдается появление полос поглощения со стороны больших длин волн (при 420–600 нм), что подтверждается квантово-химическим моделированием. На основе новых установленных сведений предложены перспективные направления рационального использования бентонита месторождения “Кайбальское-2”.

Ключевые слова: глинистые минералы, бентонит, монтмориллонит, месторождение “Кайбальское-2”, мессбауэровская спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Бентонитовые глины – это значимое для многих направлений народного хозяйства минеральное сырье [1]. Их основными компонентами

являются минералы группы смектита, преимущественно монтмориллонит [2, 3]. Основа структуры монтмориллонита – трехслойные пакеты, сложенные тетраэдрическими (Т) и октаэдрическими (О) слоями в порядке ТОТ. Тетраэдри-

ческие позиции в слое заняты катионами Si^{4+} , 2/3 октаэдрических позиций – Al^{3+} . Катион Si^{4+} в тетраэдрах частично (до 15 %) может быть замещен Al^{3+} , а октаэдрический Al^{3+} – катионами Mg^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} , реже Zn^{2+} , Ni^{2+} и др. Из-за этих гетеровалентных замещений у пакета появляется отрицательный заряд, формируется межпакетное пространство, содержащее гидратированные катионы металлов [4, 5]. В зависимости от типа обменных катионов выделяют природные типы монтмориллонита: щелочноземельный (Ca^{2+} , Mg^{2+}) и щелочной (Na^+ , редко K^+).

Учитывая множество способов применения бентонитовых глин [1], разнообразие и непостоянство состава [6], невозможно сформировать набор строгих требований к их свойствам. Технологические характеристики глины, в том числе специфические, должны рассматриваться относительно конкретных способов применения. При несоответствии бентонитовых глин требованиям производства или для валоризации и создания добавленной стоимости возможна их переработка и модификация. При добыче бентонитовая глина подвергается дроблению и фракционированию, также из нее выделяют монтмориллонит и обогащают [7]. Для улучшения ряда технологических свойств и расширения сфер применения щелочноземельный тип монтмориллонита возможно активировать, замещая в межслоевом пространстве двухвалентные катионы на одновалентные, как правило на Na^+ [8, 9]. В качестве отдельного направления модификации можно выделить получение органоглин [10–12]. В настоящее время также разрабатываются инновационные методы активации монтмориллонита с применением высокого давления (800 МПа) [13, 14]. Данные методы обработки оказывают воздействие на агрегаты частиц в полиминеральном сырье, их размеры и взаимное расположение. Также обработка бентонита может изменять состав катионообменного комплекса и приводить к образованию новых компонентов и композитов. Новые компоненты, чаще всего кальцит и доломит, образуются из-за реакции обменных катионов монтмориллонита и аниона активатора – карбоната натрия. Однако влияния на структуру и состав пакетов монтмориллонита они практически не оказывают.

Состав катионов октаэдрических слоев монтмориллонита (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) и их соотношение, т. е. степень изоморфных замещений, – это набор характеристик монтмориллонита, которые обуславливают его применение и плохо

поддаются модификации. Такие методы обработки, как кислотная активация [15, 16] и термолиз [17, 18], могут значительно влиять на структуру монтмориллонита, причем необратимо. Химический состав октаэдрических слоев является нативным свойством, зависящим от исходного минерального субстрата и условий петрогенеза. Это необходимо учитывать при рассмотрении областей и технологий рационального применения глин.

В 2019 г. ООО “Бентонит Хакасии” получены лицензии на разведку и разработку нового месторождения бентонитовых глин в Республике Хакасия – “Кайбальское-2”. Оно расположено в 8–9 км к югу от г. Абакана. Как установлено в нашем недавнем исследовании [19], бентонитовая глина данного месторождения имеет высокое валовое содержание железа. Данные порошковой рентгеновской дифракции и полнопрофильный анализ по методу Ритвельда с уточнением состава фаз показали, что в структуре монтмориллонита месторождения “Кайбальское-2” содержание железа значительно выше, чем в монтмориллоните расположенного поблизости месторождения “10-й Хутор”. Тем не менее, однозначных данных о формах содержания железа в бентонитовой глине месторождения “Кайбальское-2” нет. Цель настоящего исследования – установление форм нахождения железа в бентонитовой глине месторождения “Кайбальское-2” с применением теоретических и экспериментальных физико-химических методов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы бентонитовых глин

Материалом для исследования служили измельченные образцы природной бентонитовой глины месторождений “Кайбальское-2” и “10-й Хутор” (Республика Хакасия), предоставленные ООО “Бентонит Хакасии”.

Элементный анализ

Элементный анализ выполнен на энергодисперсионном спектрометре S2 RANGER (Bruker, Германия). Первичное PdK_α -излучение. Детектор вторичного излучения – безазотный кремниевый дрейфовый (XFlash). Образцы готовили следующим образом: 4 г порошка воздушно-влажной бентонитовой глины тщательно перемешивали с борной кислотой и прессовали тол-

стослойные излучатели диаметром 40 мм. Содержание элементов пересчитывалось на оксидную форму с учетом потерь при прокаливании (ППП). Для определения PPP воздушно-влажные образцы бентонитовой глины прокаливали на воздухе при 1050 °С в течение 1 ч.

Сканирующая электронная микроскопия

Бентонитовую глину изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе ТМ 4000 Plus (Hitachi, Япония) с элементным картированием поверхности методом электронно-зондового микроанализа с помощью встроенного энергодисперсионного спектрометра Quantax 75 (Bruker, Германия). Образцы в виде порошка наносили на токопроводящий скотч присыпкой и закрепляли на медном столике. Изображения в обратно рассеянных электронах были получены при ускоряющем напряжении до 20 кВ. Данные спектрального микроанализа обрабатывали с помощью программного обеспечения Quantax 70 (Bruker, Германия). Содержание элементов указано в мас. %. Так как поверхность частиц неплоская и сами частицы имеют неправильную форму, то данные по элементному составу могут быть далеки от количественных. Однако эти результаты могут быть использованы в качестве предварительной полуколичественной оценки и идентификации минеральных частиц.

Рентгенофазовый анализ

Данные рентгенофазового анализа (РФА) получены с помощью дифрактометра X'PertPro (PANalytical, Нидерланды) с $\text{CuK}\alpha_{1/2}$ -излучением и детектором PIXcel с графитовым монохроматором. Измерения проводились в угловом диапазоне (3–80)° по 2 θ с шагом 0.026°, время экспозиции в каждой точке – 15 с. Количественный фазовый анализ выполнен с уточнением по методу Ритвельда с использованием программы (кода) BGMN и графического пользовательского интерфейса Profex v.5.1.0 [20]. Моделирование проводилось в угловом диапазоне (10–90)° по 2 θ . Для моделирования применялись структуры базы BGMN, в том числе в качестве структурной модели монтмориллонита использовался турбостатически дезориентированный дигидратированный смектит [21], для модели каолинита также учитывалась дезориентация и аморфизация структуры [22].

Мессбауэровская спектроскопия (спектроскопия ядерного гамма-резонанса)

Мессбауэровские спектры (спектры ядерного гамма-резонанса (ЯГР)) исследуемых образцов получены на спектрометре МС-1104Ем (НИИ физики ЮФУ, Россия) в геометрии пропускания с радиоактивным источником ^{57}Co (Rh) при температуре 300 К. Образцы для исследования эффекта Мессбауэра готовились путем перетирания исходной глины до состояния порошка. Полученный порошок навеской 5–10 мг/см² пресовался в алюминиевой фольге диаметром 20 мм. Обработка была выполнена в два этапа. На первом этапе определялись возможные неэквивалентные позиции железа в образцах с помощью расчета распределений вероятностей сверхтонких полей. В соответствии с полученными результатами формировался предварительный модельный спектр. На следующем этапе модельный спектр подгонялся к экспериментальному при варьировании всего набора сверхтонких параметров методом наименьших квадратов в линейном приближении.

Электронная спектроскопия диффузного отражения

Бентонитовую глину изучали методом электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО). Спектры диффузного отражения в видимой и ультрафиолетовых областях регистрировали с помощью сканирующего спектрофотометра UV-3600 Plus (Shimadzu, Япония) с размером спектральной щели 12 нм и интегрирующей сферы ISR-603 (Integrating Sphere Attachment). Базовая линия была записана относительно сверхчистого сульфата бария (BaSO_4).

Квантово-химическое моделирование структуры монтмориллонита

Квантово-химическое моделирование осуществлено с использованием программного пакета GAMESS US на вычислительном кластере MBC-1000M (Институт вычислительного моделирования СО РАН, Красноярск). Оптимизированная геометрия была получена в рамках теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) с использованием гибридного функционала PBE0 [23] с поправками Гримме [24]. Максимумы длин поглощения были взяты из вертикальных спектров возбуждения в рамках теории временной зависимости функционала

плотности (Time-Dependent Density Functional Theory, TD-DFT) для первых 30 возбужденных состояний [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав природной бентонитовой глины "Кайбальское-2"

Состав породообразующих элементов приведен в табл. 1. Содержание влаги 7.8 %, общие ППП 13.8 %. Отличительной особенностью является высокое содержание Fe_2O_3 в бентоните "Кайбальское-2" – более 8 %, в некоторых образцах – более 10 % [19]. Обычно при таком содержании бентонит классифицируется как богатый железом [4, 26], содержание Fe_2O_3 классифицируется по ГОСТ 28177 как высокое. Состав исходного минерального субстрата, из которого образовывался данный бентонит, можно отнести к формации андезитов или базальт-андезитов согласно TAS-диаграмме $((\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2)$ [27]. Титановый модуль $(\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ составляет 0.1, что соответствует образованию бентонита по породам основного ряда [28].

Сканирующая электронная микроскопия

Исследование бентонита методом СЭМ с элементарным картированием поверхности показало, что основная масса образца представляет собой мелкие частицы, собранные в рыхлые агрегаты (монтмориллонит, шпаты, слюды). Имеют место обломочные более крупные частицы кварца. Присутствуют отдельные включения барита (Ba_2SO_4) и неидентифицированного минерала MnO . Обнаруживается много игольчатых частиц диоксида титана (TiO_2). Наличие областей в рыхлых агрегатах с повышенным содержанием калия указывает на присутствие калиевого полевого шпата.

Особое внимание было уделено изучению распределения железа в образце. Можно выделить три его формы:

1) Отдельные включения оксидов и гидроксидов железа, ассоциированные с кварцем (рис. 1, а, б).

2) Отдельные включения оксидов и гидроксидов железа, ассоциированные с алюмосиликатами (см. рис. 1, в, г).

3) Высокодисперсное железо с равномерным распределением, находящееся в составе алюмосиликатов, в первую очередь монтмориллонита (рис. 2).

В случае отдельных включений железа в исследуемой бентонитовой глине не наблюдается присутствия серы, и железо представлено оксидами и гидроксидами.

Включения железа могут быть ассоциированы с алюмосиликатами. Линейное сканирование выделенной на микрофотографии области (см. рис. 2) показывает, что алюминий и кремний расположены в одной фазе (интенсивность их сигналов в энергодисперсионном спектре симбатна), а железо формирует отдельные частицы. Им соответствуют светлые области на микрофотографии, интенсивность железа в которых максимальна.

Следует понимать, что включения (см. рис. 1) встречаются в образце редко, и в контексте СЭМ являются артефактами – яркими пятнами. Более типичной формой нахождения железа в бентоните месторождения "Кайбальское-2" считается высокодисперсное, более равномерно распределенное в рыхлых агрегатах монтмориллонита и других минералов (см. рис. 2). Это железо можно отнести к кристаллической структуре монтмориллонита.

Минеральный состав

На рис. 3 представлена дифрактограмма образца бентонитовой глины месторождения "Кайбальское-2". Базальный рефлекс d_{001} монтмориллонита в образце соответствует межплоскостному расстоянию 14.18 Å. Это указывает на преимущественное заселение обменных катионов Mg^{2+} . Содержание монтмориллонита составляет 65 мас. %, количество кварца и каолина – 19 и 10 % соответственно (табл. 2). Данные РФА и СЭМ коррелируют, хотя некоторые компоненты не определяются методом РФА из-за низкого содержания. Минералов, содержащих большое количество железа, не обнаружено.

ТАБЛИЦА 1

Состав породообразующих оксидов бентонитовой глины месторождения "Кайбальское-2", мас. %

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	TiO_2	K_2O	CaO	Cl	SO_3	ППП*
57.6	13.6	8.1	2.7	1.3	1.2	0.7	0.3	0.2	13.8

* Потери при прокаливании.

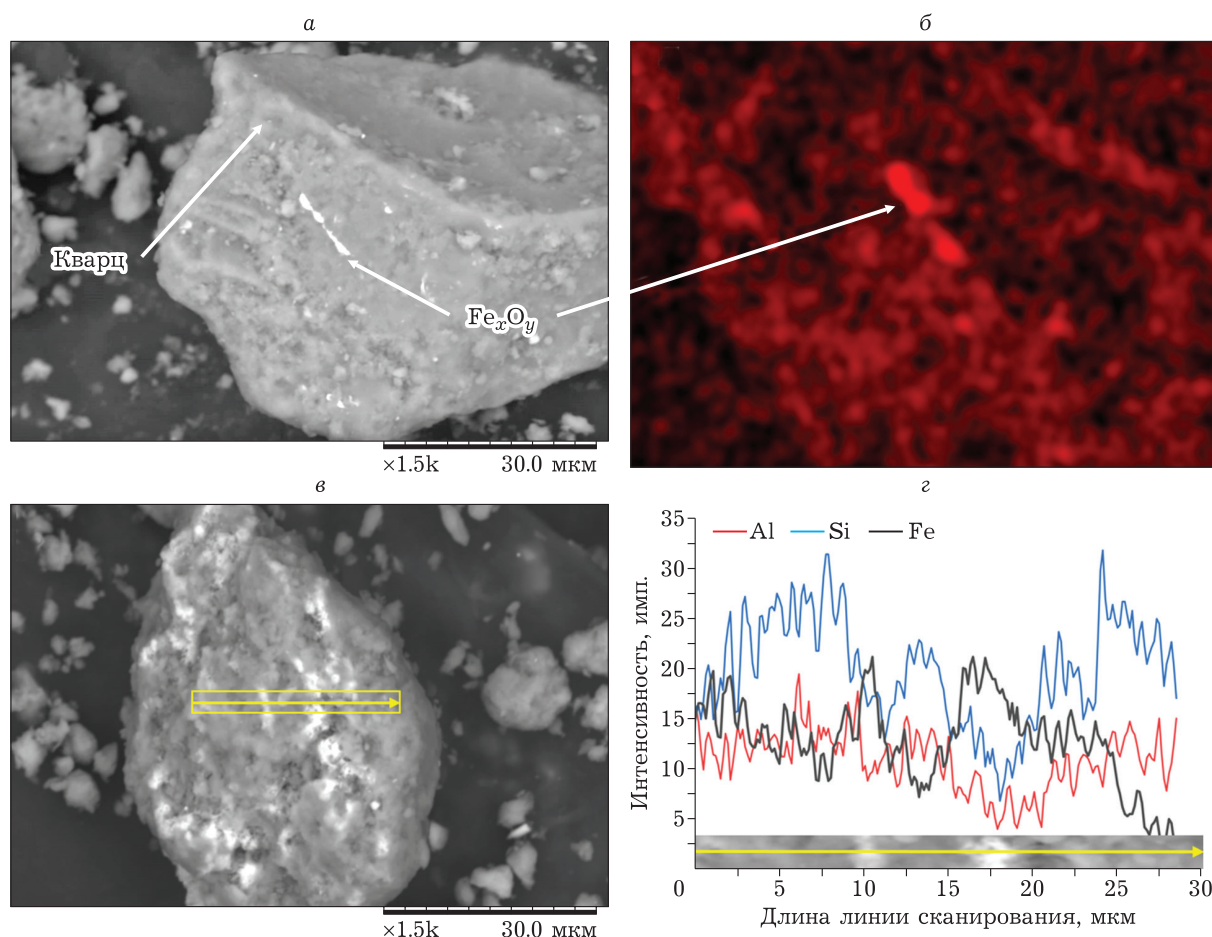


Рис. 1. Микрофотографии бентонитовой глины месторождения “Кайбальское-2”: а – частица кварца с включением (гидро)оксидов железа; б – карта распределения железа в наблюдаемой области; в – агрегат частиц алюмосиликатов с включениями (гидро)оксидов железа (светлые области); г – линейное сканирование указанной области (в) по интенсивности сигналов алюминия, кремния, железа.

Мессбауэровская спектроскопия

Полученный мессбауэровский спектр изотопа ^{57}Fe бентонита месторождения “Кайбальское-2” приведен на рис. 4. Химический сдвиг (IS) характеризует вид локального окружения (тетраэдрическое или октаэдрическое) в узлах кристаллической решетки, а также его зарядовое и спиновое состояние.

Катионы железа находятся в парамагнитном состоянии. Выделяются две позиции железа Fe^{3+} в октаэдрическом окружении. Они различаются между собой степенью локальных искажений, которые определяет величина квадрупольного искажения (QS). Доля железа в более регулярном окружении составляет 87 %. Как показали вышеизложенные результаты РФА и СЭМ с элементным картированием, железо сосредоточено в монтмориллоните. И хотя имеются и другие соединения железа, их содержание мало. Таким образом, оба дублета следует отнести к фазе монтмориллонита.

В зависимости от положения ОН-групп в октаэдрическом слое могут выделяться транс- и цис- положения, т. е. ОН-группы расположены с противоположных сторон или с одной стороны соответственно. Их соотношение значительно влияет на адсорбционные свойства монтмориллонита и его взаимодействие с водой [29]. Мессбауэровские параметры исследованного образца бентонитовой глины (табл. 3) близки к тем, что наблюдались для образцов монтмориллонита в классических исследованиях [30, 31]. Известно, что в монтмориллоните ион Fe^{3+} в октаэдрическом слое имеет преимущественно транс-ОН-группы. Именно к этому состоянию железа следует отнести основной дублет (см. рис. 4, кривая D1). Сложнее обстоит дело с интерпретацией второго дублета (см. рис. 4, кривая D2). Данную часть ионов Fe^{3+} можно отнести к цис-вакансиям октаэдров монтмориллонита, но в этом случае мессбауэровские параметры, а именно квадрупольное расщепление, согласуются с литератур-

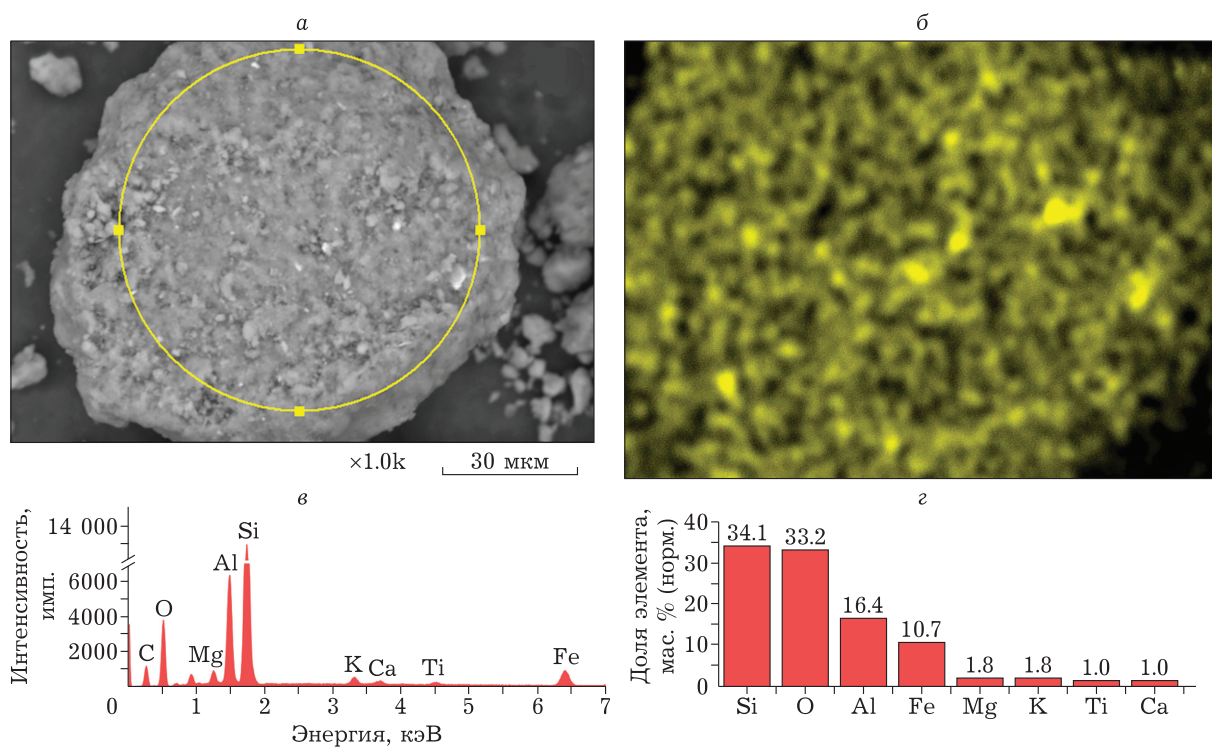


Рис. 2. Микрофотография образца бентонитовой глины месторождения “Кайбальское-2”: а – частица бентонита с выделенной областью микроанализа; б – карта распределения железа; в – энергодисперсионный спектр, г – диаграмма распределений элементов в выделенной области (а).

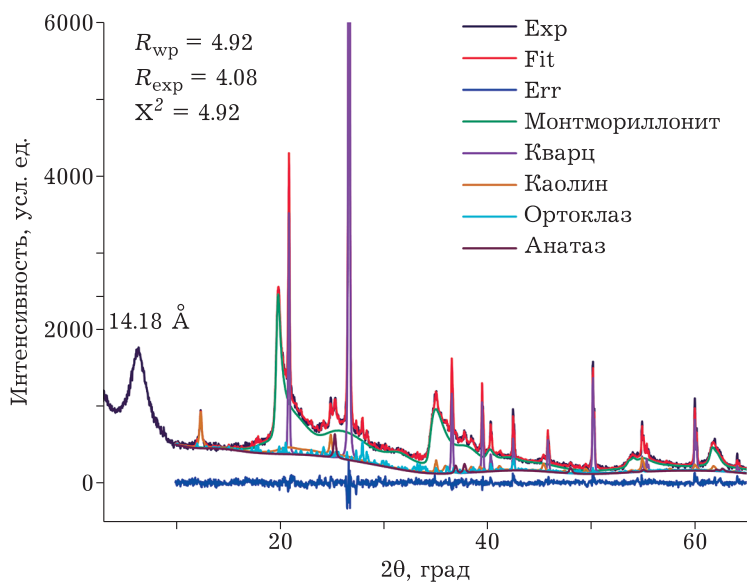


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма образца бентонитовой глины месторождения “Кайбальское-2”. Усл. обозн.: R-факторы сходимости уточнения по методу Ритвельда: R_{wp} – взвешеннопрофильный R-фактор; R_{exp} – R-фактор ожидаемой ошибки; X^2 – оценка адекватности модели, стремящаяся к 1 при полном согласии; Exp, Fit, Err – экспериментальный, расчетный и разностный между ними спектры соответственно.

ными данными хуже. Характерные значения квадрупольного расщепления для $Fe^{3+}(6)$ в монтмориллоните составляют 1.2 ± 0.2 и 0.5 ± 0.1 мм/с

для *цис*- и *транс*-вакансий соответственно [32]. Вероятно, наблюдаемые различия связаны с дефектами, особенностями тонкой структуры, по-

ложением цис-Fe в более регулярных позициях в диоктаэдрической структуре [32].

Электронная спектроскопия диффузного отражения

Для изучения влияния изоморфного замещения $Al \rightarrow Fe$ в монтмориллоните на оптические свойства, в том числе на цвет, проведено исследование бентонита методом ЭСДО. В качестве референсного образца использован бентонит месторождения “10-й Хутор” (Республика Хакасия). Содержание монтмориллонита – 40–80 %, валовое содержание Fe_2O_3 – 2–5 % [19, 33, 34].

Спектры диффузного отражения изучаемых бентонитов, преобразованные по функции Кубелки–Мунка ($F(R)$), а также ее первая производная ($F'(R)$) представлены на рис. 5, а. Бентонитовая глина месторождения “Кайбальское-2” интенсивно поглощает свет, начиная с длин волн 600–650 нм, а “10-й Хутор” – начиная с 450 нм. Это объясняет цвета образцов: бентонит “Кайбальское-2” имеет бледно коричневый цвет, слегка красноватый и кремовый, а “10-й Хутор” – серый (см. рис. 5, б, в).

В опубликованных работах существует ряд противоречий о связи цвета бентонитовых глин и содержания железа. Иногда указывается, что о наличии железа в структуре монтмориллонита свидетельствует голубоватый или зеленый оттенок [4, 35], хотя высокое валовое содержание железа в бентоните часто связано с красноватым или коричневым цветом [36, 37]. Белые бентониты и смектиты, напротив, содержат мало железа и титана [38], также как зеленые [39].

Цвет образца зависит от химического состава, структуры материала и происходящих в нем электронных переходов. В глинистых минералах все лиганды по своей природе являются О-донорными хромофорами [40], энергия электронных переходов которых варьируется в значительных пределах в зависимости от порядков ближнего и дальнего окружения. Большую роль играют переходы, ассоциированные с переходами с d -орбиталей ионов переходных металлов. Интерпретация спектров отражения и соотношение слабовыраженных спектральных полос к компонентам сложных смесей является нетривиальной задачей. Кварц [41] и основные структурные единицы SiO_4 в сетках тетраэдров монтмориллонита [42] не поглощают свет в диапазоне 200–800 нм, хотя перенос заряда в аморфном SiO_2 поглощает свет уже с 350 нм [43]. Харак-

ТАБЛИЦА 2

Минеральный состав бентонитовой глины месторождения “Кайбальское-2”

Минерал	Доля, %	ОСО*, %
Монтмориллонит	65.3	1.1
Кварц	19.2	0.4
Каолин	10.4	0.9
Ортоклаз	4.1	0.2
Анализ	1.0	0.1

* Ожидаемое стандартное отклонение.

терной полосы поглощения TiO_2 в модификации анатаза при 330 нм [44] не обнаружено в спектре, вероятно, из-за их низкого содержания в бентоните. Дальнейшая интерпретация спектра строится вокруг монтмориллонита, без учета других примесных минералов (каолинит, полевые шпаты).

Основные полосы поглощения обоих образцов при 220–240 нм могут быть отнесены к переносу заряда на незаполненную $3d$ -орбиталь изолированных атомов железа ($3d^5 Fe^{3+}$ или $3d^6 Fe^{2+} \leftarrow O^{2-}, OH^-$ или OH_2), который присутствует в октаэдрическом окружении глинистых минералов [40, 45], и переносу заряда между Al и O [43]. Интенсивность этих спектральных линий у образцов различается более чем вдвое, как и валовое содержание Fe_2O_3 . Оба образца имеют полосу поглощения в области 320–390 нм, соответствующую многоядерным

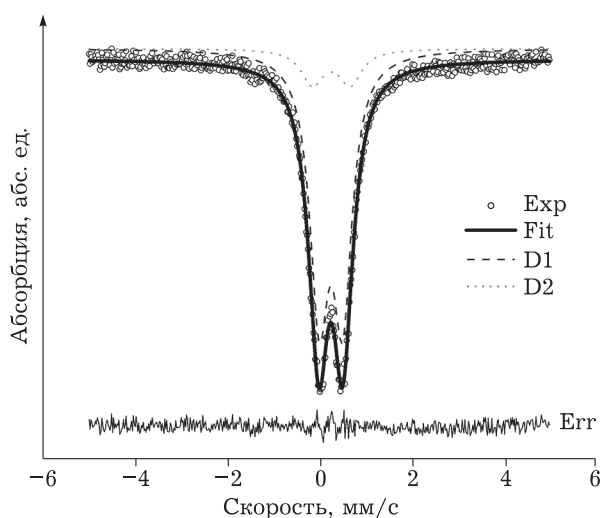


Рис. 4. Мессбауэровский спектр образца бентонитовой глины месторождения “Кайбальское-2” при 300 К. Усл. обозн.: Exp – экспериментальный спектр; Fit – расчетный спектр, состоящий из двух дублетов (D1, D2); Err – разностный спектр между экспериментальным и расчетным.

ТАБЛИЦА 3

Параметры мессбауэровского спектра образца бентонитовой глины месторождения “Кайбальское-2” при 300 К

IS, ± 0.01 мм/с	QS, ± 0.02 , мм/с	W, ± 0.03 , мм/с	A, ± 3 , %	Состояние железа	Позиция
0.36	0.51	0.49	87	Fe ³⁺ (6)	транс-ОН в октаэдрическом слое монтмориллонита
0.37	0.82	0.59	13	Fe ³⁺ (6)	цис-ОН в октаэдрическом слое монтмориллонита

Примечание. IS – химический изомерный сдвиг относительно α -Fe, QS – квадрупольное расщепление, W – ширина мессбауэровской линии на полувысоте, A – относительная заселенность позиции.

кластерам Fe_xO_y [46]. Также у бентонита месторождения “Кайбальское-2” имеется дополнительная полоса поглощения при 480–600 нм, указывающая на наличие олигомерных структур оксидов железа [47]. Для оксидов железа (гетит, магнетит, гематит и др.) характерно сильное отражение в диапазоне 500–900 нм [48], что не наблюдается для спектров исследованных образцов.

Для верификации предположения об изоморфном замещении атомами Fe атомов в октаэдрических слоях монтмориллонита и связи замещения с оптическими свойствами бентонита месторождения “Кайбальское-2” было проведено квантово-химическое моделирование электронных спектров. Для аппроксимации структуры была разработана слоистая структура с

тетраэдрическими (Т) и октаэдрическими (О) слоями в порядке ТОТ. В сетке октаэдров структурной модели располагаются атомы Al и Mg, изоморфно замещаемые на атомы Fe. В качестве модели выбрана структура, содержащая 4 атома металла (3 атома Al и 1 атом Mg), получен ее расчетный электронный спектр. Последовательная замена атомов алюминия на атомы Fe постепенно смещает максимумы поглощения на расчетных спектрах с 270 к 330 и 420 нм при 0, 1 и 2 замещениях соответственно. Красный сдвиг в теоретических спектрах при замещении атомов алюминия на атомы Fe в модельной структуре соответствует эффекту, обнаруженному методом ЭСДО. Это подтверждает представленное объяснение цвета бентонитовой глины месторождения “Кайбальское-2”.

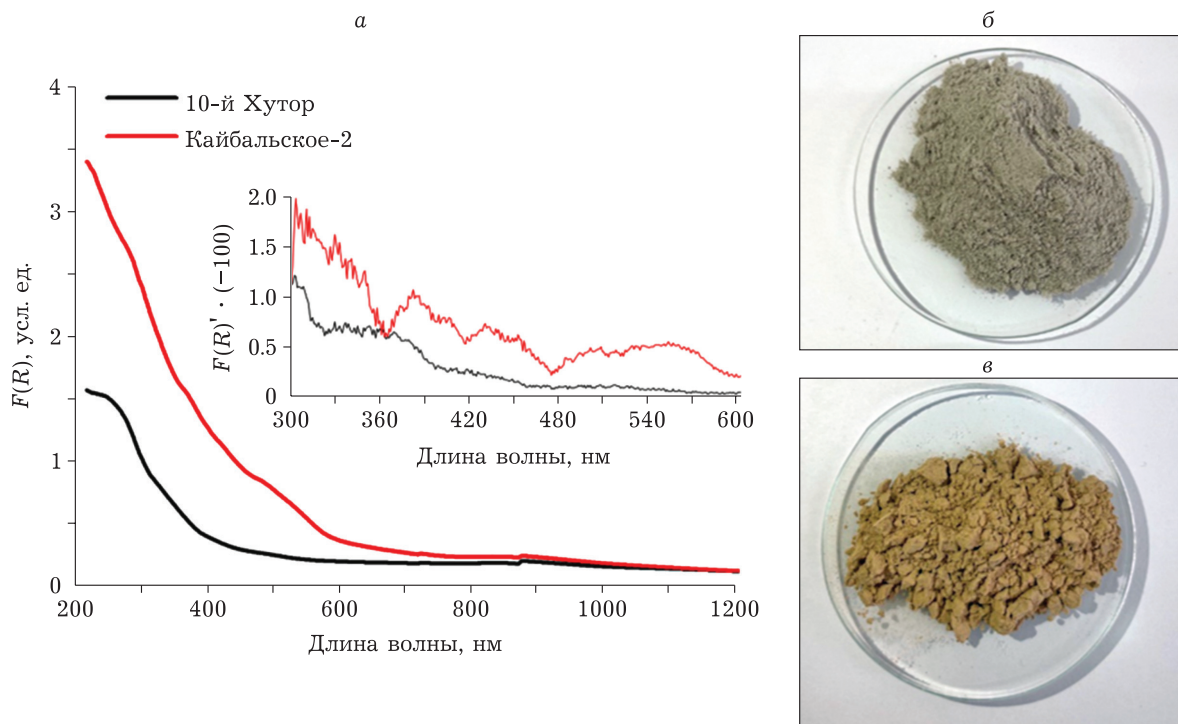


Рис. 5. Электронные спектры диффузного отражения, преобразованные по функции Кубелки–Мунка (а), и (на врезке) их первая производная (интенсивность умножена на -100 для удобства представления), а также фотографии бентонитовой глины месторождений “10-й Хутор” (б) и “Кайбальское-2” (в).

По данным СЭМ, РФА и спектроскопии ЯГР, отдельные атомы Fe и кластеры оксида железа относятся к сеткам октаэдров монтмориллонита. Как видно из спектров ЭСДО (см. рис. 5, а), внедрение атомов Fe в структуру монтмориллонита ведет к изменению его оптических свойств, а именно к красному сдвигу.

Рекомендации применения бентонитовой глины месторождения "Кайбальское-2"

Как показано в настоящем исследовании, железо в бентоните "Кайбальское-2" сосредоточено в октаэдрических слоях монтмориллонита, что является свойством, влияющим на технические характеристики бентонитовой глины. Как обсуждалось во введении, принятие решений о способах применения бентонитов должно основываться на их конкретных технических свойствах. Однако, зная особенности состава, уже можно дать ряд критических рекомендаций по направлениям использования бентонита месторождения "Кайбальское-2".

Содержание железа в бентонитовой глине влияет на многие технологические свойства бентонита и даже регламентируется для ряда применений. Так, ГОСТ 28177-89 устанавливает содержание железа в пересчете на Fe_2O_3 не более 12 мас. %. Согласно ГОСТ 7032, бентонит для тонкой и строительной керамики подразделяется по содержанию $Fe_2O_3 + TiO_2$ на марки Б 2.0 (не более 2.0 мас. %) и Б 3.0 (не более 3.0 мас. %). Таким образом, из-за высокого содержания железа, как следствие, наличия окраски и сниженной термической стабильности данное сырье не подходит для производства фарфоро-фаянсовой промышленности.

Для применения бентонита в качестве связующего в производстве железорудных окатышей его необходимо активировать, переводя в щелочную (Na) форму [49]. Из-за низкой термостойчивости (определяется по ГОСТ 28177-89) бентонита месторождения "Кайбальское-2" не рекомендуется его использование в литейном производстве в качестве минеральных связующих в составах формовочных и стержневых смесей и противопопригарных покрытий.

Даже цвет глины имеет значение: глины, применяемые в качестве добавок для изготовления полимерных и лакокрасочных материалов, битумных эмульсий, согласно ГОСТ 59456-2021, должны быть в виде порошка белого, желтовато-белого, светло-серого, серого или светло-коричневого цвета.

Бентонит в пищевой промышленности ранее использовался как краситель, в настоящее время применяется как структурообразователь, антислеживающий агент и носитель. Регламентируются его свойства в качестве добавки Е558 только по содержанию монтмориллонита – не менее 80 %. Для достижения этого показателя и возможности применения как продукта с высокой добавленной стоимостью требуется очистка и обогащение бентонита месторождения "Кайбальское-2". Аналогичная ситуация складывается в случае использования бентонита для очистки суспензий, браги, соков, вина: содержание монтмориллонита согласно ОСТ 18-49-71 должно быть выше 85 % для достижения эффективной адсорбции катионов железа, белков и аминокислот для осветления и повышения стабильности напитка. Следовательно, бентонит месторождения "Кайбальское-2" не подходит для указанных целей без дополнительных очистки и обогащения. Учитывая вышеизложенное, особенности форм нахождения железа в бентонитовой глине месторождения "Кайбальское-2", а именно его изоморфное включение в структуру монтмориллонита, приводят к невозможности применения бентонита в широком спектре направлений.

Ввиду отсутствия явных ограничений можно рекомендовать использование бентонита месторождения "Кайбальское-2" для производства катализаторов и адсорбентов, гранулирования семян, создания глиноматов и геотехнических барьеров, в том числе для радиоактивных объектов, гигиенических наполнителей и буровых растворов. Однако это направление применения требует проведения дополнительных исследований.

Таким образом, разработка месторождений бентонита, в том числе "Кайбальское-2", и рациональное использование их ресурсного потенциала – важная задача для развития промышленности Хакасии, Южной Сибири и Российской Федерации в целом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены формы нахождения и состояние железа в бентонитовой глине месторождения "Кайбальское-2". Валовое содержание Fe_2O_3 составляет 8 мас. %, содержание монтмориллонита – 65 %. По данным РФА, минералов железа не обнаружено, однако атомы Fe способны изоморфно замещать атомы Al в октаэдрических слоях монтмориллонита. Результаты СЭМ с

элементным картированием показали, что незначительное количество железа сосредоточено в виде включений Fe_xO_y . Основная масса железа равномерно распределена в агломератах монтмориллонита. Согласно данным мессбауэровской спектроскопии, все железо представлено ионами Fe^{3+} в октаэдрическом регулярном положении. Происходящее в монтмориллоните изоморфное замещение $\text{Al} \rightarrow \text{Fe}$ влияет на электронные и оптические свойства, в том числе на цвет бентонита. В электронных спектрах диффузного отражения в результате внедрения железа в структуру монтмориллонита наблюдается появление полос поглощения со стороны больших длин волн (при 420–600 нм), что подтверждается TD-DFT расчетами. Данные особенности состава и структуры необходимо учитывать при выборе способов применения и переработки бентонитовой глины. На основе новых установленных сведений предложены перспективные направления рационального использования бентонита месторождения “Кайбальское-2”.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Министерства образования и науки Республики Хакасия (Соглашение № 90 от 12.12.2022), а также в рамках государственного задания ИХХТ СО РАН (проект FWES-2021-0012). Измерения мессбауэровских спектров выполнено в рамках государственного задания ИФ СО РАН.

Исследования выполнены с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Численные расчеты проводились на кластере MBC-1000M ИВМ СО РАН.

Авторы благодарят ООО “Бентонит Хакасии” за предоставленные образцы, А. М. Жижаева и С. Д. Кирюка за помощь в исследованиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Белоусов П. Е., Крупская В. В. Бентонитовые глины России и стран ближнего зарубежья // Георесурсы. 2019. Т. 21, № 3. С. 79–90.
- 2 Christidis G. E., Huff W. D. Geological aspects and genesis of bentonites // Elements. 2009. Vol. 5, No. 2. P. 93–98.
- 3 Gilg H. A., Kaufhold S., Ufer K. Smectite and bentonite terminology, classification, and genesis // Bentonites: Characterization, Geology, Mineralogy, Analysis, Mining, Processing and Uses / S. Kaufhold (Ed.). Hannover, 2020. 314 p.
- 4 Дриц В. А., Коссовская А. Г. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. М.: Наука, 1990. 214 с.
- 5 Handbook of Clay Science / F. Bergaya, G. Lagaly (Eds.). 2nd ed. Oxford: Elsevier, 2013. 874 p.
- 6 Сабитов А. А. Месторождения бентонитов Республики Татарстан: геология и генезис, направления использования сырья // Георесурсы. 2015. Т. 1, № 4-1 (63). С. 38–43.
- 7 Ciftci H. An introduction to montmorillonite purification // Montmorillonite Clay / F. Uddin (Ed.). London: IntechOpen, 2021. 94 p.
- 8 Гуска Р. В., Голубков В. А., Ворожцов Е. П. Обогащение природной бентонитовой глины однозарядными катионами // Междунар. журн. гуманитар. и естеств. наук. 2020. Т. 1, № 1. С. 201–204.
- 9 Беспалова М. А., Ворожцов Е. П., Бортников С. В. Изменение технологических характеристик бентонитовых глин месторождений Республики Хакасия при активации их карбонатом натрия // Modern Science. 2022. № 1-1. С. 26–30.
- 10 Наседкин В. В., Демиденко К. В., Боева Н. М., Белоусов П. Е., Васильев А. Л. Органоглины. Производство и основные направления использования // Актуал. инновац. исслед.: наука и практика. 2012. № 3. Ст. 2.
- 11 Нифталиев С. И., Козадрова О. А., Ким К. Б., Белоусов П. Е., Тимкова А. В., Головкин И. А. Получение бентонит-модифицированных биполярных ионообменных мембран и изучение их электрохимических характеристик // Вестн. Воронежского гос. ун-та инж. технологий. 2021. Т. 83, № 3 (89). С. 216–225.
- 12 Сумина А. В., Бортников С. В., Горенкова Г. А., Беспалова М. А. Добавление белка желатина к бентонитовой дисперсии как способ регуляции технологических характеристик природного алюмосиликатного сырья в процессе его обогащения // Успехи соврем. естествознания. 2023. № 12. С. 224–229.
- 13 Середин В. В., Алванян К. А., Маковецкий О. А., Ядзинская М. Р. Влияние структуры бентонитовой глины, активированной давлением, на показатель адсорбции // Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2022. Т. 333, № 11. С. 81–89.
- 14 Середин В. В., Ядзинская М. Р., Маковецкий О. А. Влияние высокого давления на изменение структуры пакета, минерала, коллоида и агрегата бентонитовой глины // Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2022. Т. 333, № 12. С. 37–45.
- 15 Krupskaya V., Novikova L., Tyupina E., Belousov P., Dorzhieva O., Zakusin S., Kim K., Roessner F., Badetti E., Brunelli A., Belchinskaya L. The influence of acid modification on the structure of montmorillonites and surface properties of bentonites // Appl. Clay Sci. 2019. Vol. 172. P. 1–10.
- 16 Прядко А. В., Тюпина Е. А., Закусин С. В. Влияние кислотного и щелочного воздействия на структуру, сорбционные и поверхностные свойства бентонитов // Успехи в химии и хим. технологии. 2020. Т. 34, № 9 (232). С. 17–19.
- 17 Zivica V., Palou M. T. Physico-chemical characterization of thermally treated bentonite // Composites, Part B. 2015. Vol. 68. P. 436–445.
- 18 Анюхина А. В., Середин В. В., Андрианов А. В., Хлуденева Т. Ю. Влияние термической обработки глин на их адсорбцию по красителю метиленовый голубой // Недропользование. 2021. Т. 21, № 2. С. 52–57.
- 19 Голубков В. А., Горенкова Г. А., Ворожцов Е. П., Беспалова М. А., Бортников С. В., Таран О. П. Сравнительная характеристика бентонитовых глин месторождений Республики Хакасия “10-й Хутор” и “Кайбальское-2” // Журн. Сибирского федер. ун-та. Сер.: Химия. 2023. Т. 16, № 3. С. 459–471.
- 20 Doebelin N., Kleeberg R. Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN // J. Appl. Crystallogr. 2015. Vol. 48, No. 5. P. 1573–1580.
- 21 Ufer K., Roth G., Kleeberg R., Stanjek H., Dohrmann R., Bergmann J. Description of X-ray powder pattern of turbostratically disordered layer structures with a Rietveld

- compatible approach // Z. Kristallogr., Cryst. Mater. 2004. Vol. 219, No. 9. P. 519–527.
- 22 Drits V. A., Tchoubar C. X-Ray Diffraction by Disordered Lamellar Structures: Theory and Applications to Microdivided Silicates and Carbons. Berlin: Springer-Verlag, 1990. 371 p.
 - 23 Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110, No. 13. P. 6158–6170.
 - 24 Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 132, No. 15. Art. 154104.
 - 25 Lutoshkin M. A., Kazachenko A. S. Assessment of various density functionals and solvation models to describe acid-base, spectral and complexing properties of thiobarbituric and barbituric acids in aqueous solution // J. Comput. Methods Sci. Eng. 2017. Vol. 17, No. 4. P. 851–863.
 - 26 Andrejkovičová S., Madejová J., Czimerová A., Galko I., Dohrmann R., Komadel P. Mineralogy and chemistry of Fe-rich bentonite from the Lieskovec deposit (Central Slovakia) // Geologica Carpathica. 2006. Vol. 57, No. 5. P. 371–378.
 - 27 Igneous Rocks: a Classification and Glossary of Terms: Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommittee on the Systematics of Igneous Rock / R. W. Le Maitre, A. Streckeisen, B. Zanettin, M. J. Le Bas, B. Bonin, P. Bateman, G. Bellieni, A. Dudek, S. Efremova, J. Keller, J. Lameyre, P. A. Sabine, R. Schmid, H. Sørensen, A. R. Woolley (Eds.). 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 2005. 236 p.
 - 28 Белоусов П. Е., Карелина Н. Д. Вулканогенно-осадочные и гидротермальные месторождения бентонитовой глины // Вулканология и сейсмология. 2022. № 6. С. 63–75.
 - 29 Kasprzhitskii A., Kruglikov A., Ermolov Y., Yavna V., Pleshko M., Lazorenko G. Structure of bound water layer on montmorillonite surface: the role of *trans*- and *cis*-vacant sites // Appl. Surf. Sci. 2024. Vol. 642, No. 12. Art. 158565.
 - 30 Cardile C. M., Johnston J. H. ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy of montmorillonites: a new interpretation // Clays Clay Miner. 1986. Vol. 34, No. 3. P. 307–313.
 - 31 Johnston J. H., Cardile C. M. Iron substitution in montmorillonite, illite, and glauconite by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy // Clays Clay Miner. 1987. Vol. 35, No. 3. P. 170–176.
 - 32 Charlet L., Tournassat C., Grenèche J.-M., Wersin P., Géhin A., Hadi J. Mössbauer spectrometry insights into the redox reactivity of Fe-bearing phases in the environment // J. Mater. Res. 2023. Vol. 38, No. 4. P. 958–973.
 - 33 Белоусов П. Е., Крупская В. В., Закусин С. В., Жигарев В. В. Бентонитовые глины месторождения 10-й Хутор (Республика Хакасия): особенности генезиса, состава и адсорбционных свойств // Вестн. РУДН. Сер.: Инж. исслед. 2017. Т. 18, № 1. С. 135–143.
 - 34 Belousov P., Chupalenkov N., Christidis G. E., Zakusina O., Zakusin S., Morozov I., Chernov M., Zaitseva T., Tyupina E., Krupskaya V. Carboniferous bentonites from 10th Khutor deposit (Russia): composition, properties and features of genesis // App. Clay Sci. 2021. Vol. 215. Art. 106308.
 - 35 Белоусов П. Е., Бочарникова Ю. И., Боева Н. М. Аналитические методы диагностики минерального состава бентонитовых глин // Вестн. РУДН. Сер.: Инж. исслед. 2015. № 4. С. 94–101.
 - 36 Taher T., Rohendi D., Mohadi R., Lesbani A. Congo red dye removal from aqueous solution by acid-activated bentonite from sarolangun: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies // Arab J. Basic Appl. Sci. 2019. Vol. 26, No. 1. P. 125–136.
 - 37 Kadir S., Kūlah T., Erkoyun H., Uyanık N. Ö., Eren M., Eliott W. C. Mineralogy, geochemistry, and genesis of bentonites in Upper Cretaceous pyroclastics of the Bereketli member of the Reşadiye Formation, Reşadiye (Tokat), Turkey // Appl. Clay Sci. 2021. Vol. 204. Art. 106024.
 - 38 Christidis G. E., Scott P. W. The origin and control of colour of white bentonites from the Aegean islands of Milos and Kimolos, Greece // Miner. Deposita. 1997. Vol. 32, No. 3. P. 271–279.
 - 39 Yildiz A., Kuşcu M. Mineralogy, chemistry and physical properties of bentonites from Başören, Kütahya, W Anatolia, Turkey // Clay Miner. 2007. Vol. 42, No. 3. P. 399–414.
 - 40 Karickhoff S. W., Bailey G. W. Optical absorption spectra of clay minerals // Clays Clay Miner. 1973. Vol. 21, No. 1. P. 59–70.
 - 41 Do Y., Cho I., Park Y., Pradhan D., Sohn Y. CO oxidation activities of Ni and Pd-TiO₂@SiO₂ core-shell nanostructures // Bull. Korean Chem. Soc. 2013. Vol. 34, No. 12. P. 3635–3640.
 - 42 Ye W., Zhao B., Gao H., Huang J., Zhang X. Preparation of highly efficient and stable Fe,Zn,Al-pillared montmorillonite as heterogeneous catalyst for catalytic wet peroxide oxidation of Orange II // J. Porous Mater. 2016. Vol. 23, No. 2. P. 301–310.
 - 43 Scheinost A. C., Ford R. G., Sparks D. L. The role of Al in the formation of secondary Ni precipitates on pyrophyllite, gibbsite, talc, and amorphous silica: a DRS study // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. Vol. 63, No. 19–20. P. 3193–3203.
 - 44 Segura Y., Chmielarz L., Kustrowski P., Cool P., Dziembaj R., Vansant E. F. Characterisation and reactivity of vanadia-titania supported SBA-15 in the SCR of NO with ammonia // Appl. Catal., B. 2005. Vol. 61, No. 1–2. C. 69–78.
 - 45 Taran O. P., Yashnik S. A., Boltenkov V. V., Parkhomchuk E. V., Sashkina K. A., Ayusheev A. B., Babushkin D. E., Parmon V. N. Formic acid production via methane peroxide oxidation over oxalic acid activated Fe-MFI catalysts // Top. Catal. 2019. Vol. 62, No. 5–6. P. 491–507.
 - 46 Chmielarz L., Kuśrowski P., Piwowarska Z., Dudek B., Gil B., Michalik M. Montmorillonite, vermiculite and saponite based porous clay heterostructures modified with transition metals as catalysts for the DeNOx process // Appl. Catal., B. 2009. Vol. 88, No. 3–4. P. 331–340.
 - 47 Kumar M. S., Pérez-Ramírez J., Debbagh M. N., Smarsly B., Bentrup U., Brückner A. Evidence of the vital role of the pore network on various catalytic conversions of N₂O over Fe-silicalite and Fe-SBA-15 with the same iron constitution // Appl. Catal., B. 2006. Vol. 62, No. 3–4. P. 244–254.
 - 48 Torrent J., Barrón V. Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides // Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Vol. 1. Boca Raton: CRC Press, 2002. P. 1438–1446.
 - 49 Журавлев Ф. М., Чупринов Е. В., Лялюк В. П., Касим Д. А., Ляхова И. А. Вещественный состав и характеристики бентонитовых глин для использования в качестве связующего в производстве железорудных окатышей // Черная металлургия. Бюл. науч.-техн. и экон. информации. 2020. Т. 76, № 1. С. 30–41.