

льшенням вмісту надлишкового телуру має місце переважання двозарядного міжвузлового плюмбуму (Pb_i^{2+}), а при $3 \cdot 10^{-3} \%$ ат. Те і більше домінують Pb_i^+ (рис. 4, крива 1). Протилежну залежність спостерігаємо для катіонних вакансій (рис. 4, крива 2): при вмісті телуру до $4 \cdot 10^{-3} \%$ ат. переважають однозарядні вакансії плюмбуму V_{Pb}^- , а при більших його значеннях — V_{Pb}^{2-} .

Зауважимо, що кристалоквазіхімічні формули (6) та (8) дають також можливість визначити концентрації точкових дефектів і вільних носіїв заряду, а також холлівську концентрацію носіїв від вмісту надлишкових компонентів.

Таким чином, методами термодинамічних потенціалів та закону діючих мас визначено константи рівноваги квазіхімічних рівнянь утворення точкових дефектів у нестехіометричному плюмбум телуриді. Розраховано залежність концентрації точкових дефектів та холлівської концентрації носіїв струму від температури відпалу та парціального тиску пари телуру в методі двотемпературного відпалу. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули за умови диспропорціонування зарядового стану вакансій у катіонній підгратці і міжвузлового плюмбуму. Визначено співвідношення між концентраціями одно- (V_{Pb}^-) та двозарядних (V_{Pb}^{2-}) вакансій плюмбуму, а також одно- (Pb_i^+) та двозарядних (Pb_i^{2+}) міжвузлових атомів плюмбуму при надлишку телуру в сполуці.

РЕЗЮМЕ. Впервые, используя метод термодинамических потенциалов и кристаллохимический формализм, определены константы равновесия квазихимических реакций дефектообразования и величина диспропор-

ционирования зарядовых состояний катионных вакансий и междоузельного свинца в кристаллах теллурида свинца при их двухтемпературном отжиге. Рассчитаны зависимости концентрации доминирующих точечных дефектов и холловской концентрации носителей тока от технологических факторов, определены условия реализации термодинамического *n-p*-перехода.

SUMMARY. First using the method of thermodynamic potentials and crystallochemical formalism equilibrium constants of quasichemical reactions and the size of disproportionation of charge states of cationic vacancies and interstitial lead in lead telluride crystals at their two-temperature annealing are determined. Concentration dependences of dominant point defects and Hall concentration of current carriers subject to technological factors are calculated; conditions of thermodynamic *n-p*-conversion are determined.

1. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. -М.: Наука, 1975.
2. Зломанов В.П., Гаськов А.М. Процессы роста полупроводниковых кристаллов и пленок. -Новосибирск, 1988. -С. 182—187.
3. Гаськов А.М., Зломанов В.П., Новоселова А.В. // Неорган. материалы. -1979. -15, № 8. -С. 1476—1478.
4. Heinrich H. // Lect. Notes. -1980. -133. -Р. 407—426.
5. Фрейк Д.М., Проконів В.В., Галуцук М.О. Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках. -Івано-Франківськ: Плай, 1999.
6. Хариф Я.Л., Аветисов И.Х., Ковтуненко П.В // Неорган. материалы. -1986. -22, № 8. -С. 1271—1274.
7. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физики и кинетика. -М.: Наука, 1972.
8. Лисняк С.С. // Неорган. материалы. -1992. -29, № 9. -С. 1913—1917.

Прикарпатський національний університет
ім. Василя Стефаника, Івано-Франківськ

Надійшла 10.06.2010

УДК 541.183

В.Е. Поляков, Ю.И. Тарасевич, А.А. Косоруков, В.Е. Грицык

СОСТАВ И СВОЙСТВА САПОНИТОВ УКРАИНЫ

Изучен вещественный состав и ионообменная способность сапонитовой породы Крупецкого месторождения Хмельницкой области. Показано, что содержание порообразующего минерала сапонита в породе составляет 75 %. Он является щелочно-земельным минералом с емкостью катионного обмена 0.68 мг-экв/г сорбента. По структуре сапонит представляет собой двухфазное образование с различной плотностью слоевого заряда в фазах и их сегрегацией на макроуровне.

© В.Е. Поляков, Ю.И. Тарасевич, А.А. Косоруков, В.Е. Грицык, 2011

ВВЕДЕНИЕ. Слоистый ди-триоктаэдрический силикат сапонит во многом сочетает полезные свойства чистых ди-(монтмориллонит) и триоктаэдрических (вермикулит) представителей этой группы минералов. Находясь в природе, как и монтмориллонит, в дисперсном состоянии, сапонит в отличие от монтмориллонита при осаждении его частиц в воде образует более плотные осадки. Это делает перспективным применение сапонита для очистки водных сред, в частности, как показали первые опыты [1], для очистки питьевой воды от загрязняющих веществ.

Будучи смешанным алюминий-железо-магниевым силикатом, сапонит обладает большей по сравнению с вермикулитом устойчивостью к кислым средам, что наряду с малыми объемами осадков при коагуляции его частиц в водной среде делает этот минерал перспективным сорбентом для очистки виноматериалов и соков от белковых помутнений [2, 3]. Сапонит характеризуется меньшей по сравнению с монтмориллонитом способностью к межкристаллитному набуханию. Поэтому можно прогнозировать эффективное применение этого минерала для создания железорудных окатышей, дражжирования семян и др. Все эти полезные свойства сапонита оставались нереализованными по простой причине — в стране не было промышленных месторождений этого минерала.

В настоящем сообщении рассмотрены состав и свойства наиболее перспективного для промышленного использования Крупецкого месторождения сапонитовых глин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исследования выполнялись как на образцах природного материала, так и на прошедших предварительную подготовку — механическое диспергирование, отмучивание в дистиллированной воде, отбор высокодисперсной фракции.

Химический состав различных проб исходного и обогащенного отмучиванием сапонита определяли классическими методами силикатного анализа [4]. Минералогический состав сапонитовой породы устанавливали по результатам рентгенодифрактометрического анализа порошков и ориентированных препаратов минерала, полученных на дифрактометре Дрон-2,0 с фильтрованным $\text{CoK}\alpha$ -излучением.

Дифракционные спектры ориентированных препаратов были получены для Mg-формы сапонита. Ее ориентированные препараты готовили осаждением порций предварительно диспергированной

на магнитной мешалке суспензии Mg-сапонита на специальные предметные стекла в центрифуге при 3000 об/мин. После высушивания на воздухе ориентированные препараты помещали в специальную кювету и исследовали на дифрактометре Дрон-2,0. Затем препараты подвергали термической обработке в течение нескольких часов при 600 °С или насыщали этиленгликолем и глицерином. Для этого воздушно-сухие ориентированные на стеклянных пластинках образцы обильно смачивали этими органическими жидкостями и выдерживали в течение нескольких суток.

Термогравиметрические исследования сапонита проводили на дериватографе OD-102 (Венгрия). Состав обменного комплекса и суммарную емкость обмена обогащенного Крупецкого сапонита определяли по следующей методике [5]. Определенную навеску (5 г) отмученного образца переводили в NH_4 -форму 7–8-кратной обработкой 1 н. раствором NH_4Cl . Равновесные растворы после каждой обработки отделяли от твердой фазы декантацией и собирали в мерную колбу на 500 cm^3 . Твердую фазу отмывали от избытка электролита до отрицательной реакции на ион хлора и высушивали при 70 °С. Раствор в мерной колбе доводили до 500 cm^3 и анализировали на содержание ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и K^+ атомно-абсорбционным методом с помощью спектрофотометра AAS-1N (Германия). Суммарную емкость обмена E определяли по содержанию ионов аммония в определенной навеске NH_4 -формы методом отгонки [4]. Емкости обмена обогащенного сапонита по сумме катионов и по иону аммония совпадают (см. далее).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. В табл. 1 представлены результаты химического анализа наи-

Т а б л и ц а 1

Химический состав (%) сапонитовой породы Крупецкого месторождения

Оксид	Образец		Оксид	Образец	
	природный *	отмученный **		природный *	отмученный **
SiO_2	45.12	43.74	MgO	10.67	11.82
Al_2O_3	13.10	12.72	CaO	1.27	1.12
Fe_2O_3	12.50	12.44	K_2O	2.01	2.01
TiO_2	1.30	1.04	Na_2O	2.12	1.62

* Потери при прокаливании (п.п.п.) 12.34, сумма 100.43;
 ** п.п.п. 13.97, сумма 100.44.

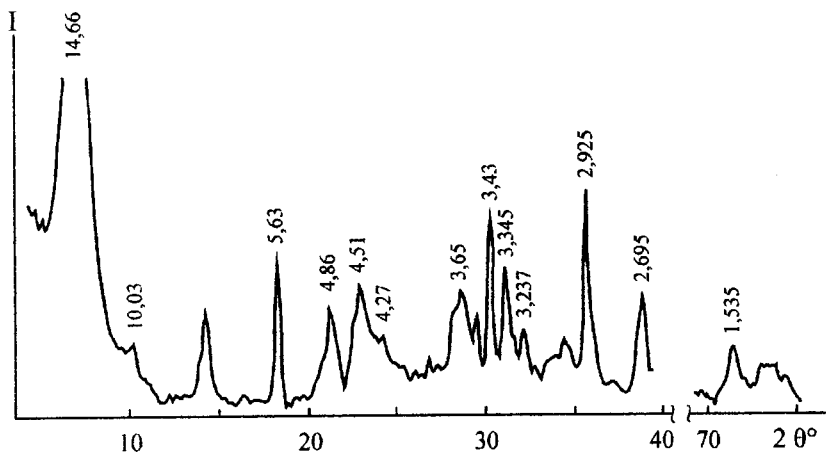


Рис. 1. Порошковая дифрактограмма природного неотмученного сапонита. Здесь и на рис. 2 отражения приведены в ангстремах.

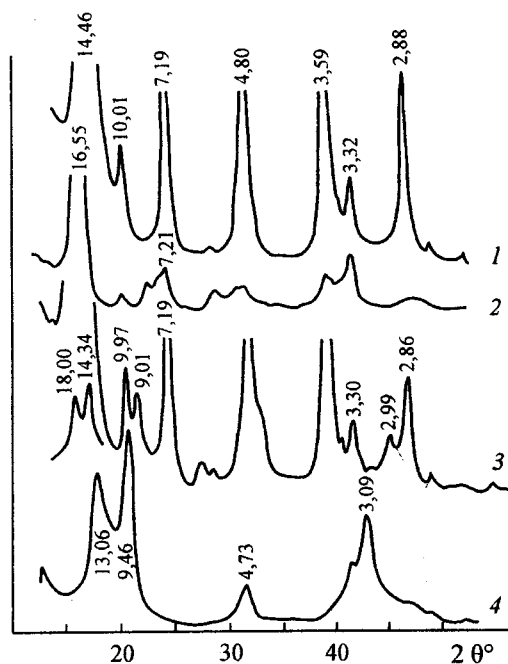


Рис. 2. Дифрактограмма ориентированных препаратов Mg-формы сапонита: 1 — воздушно-сухого; 2 — после насыщения препарата этиленгликолем; 3 — глицерином; 4 — подвергнутого термической обработке при 600 °С.

более представительной пробы крупецкого сапонита. Видно, что наряду с высоким содержанием оксида магния образец характеризуется значительным количеством оксида железа (III) в его составе. В ряде изученных проб содержание Fe_2O_3 доходило до 20 %. Это может свидетельствовать о наличии не только структурного, но и примесно-

го оксидного железа на поверхности частиц отобранных проб крупецкого сапонита.

На рис. 1 и 2 представлены дифрактограммы природного и отмученных образцов сапонита. Отражения 14.66, 7.19, 4.86 Å и особенно 1.535 Å характерны для сапонита [6]. При его насыщении этиленгликолем на дифрактограмме появляется отражение 16.55 Å, принадлежащее сапонит-этиленгликолевому комплексу. Обработка воздушно-сухого препарата глицерином приводит к появлению на дифрактограмме двух целочисленных рефлексов с d 18.00, 9.01 и 14.34, 7.19 Å (рис. 2), то есть сапонит является двухфазной системой с сегрегацией фаз на макроуровне [7].

Двойная серия отражений d 18.0 и 14.3 Å при насыщении сапонита глицерином была зафиксирована в работе [8], в которой появление двойной серии объясняется присутствием в структуре сапонита слоев с плотностью заряда X 0.45 и 0.5—0.6.

Приведенные дифрактограммы свидетельствуют о наличии в сапонитовой породе примесей. Отражение d 10.03 Å на порошковой дифрактограмме (рис. 1) относится к слюде. В ориентированном препарате сапонита и образцах, насыщенных этиленгликолем и глицерином, проявляется характерное для слюды отражение при 3.32—3.30 Å (рис. 2). Отражения 5.65, 4.86, 3.65, 3.43, 3.07, 2.69 Å (рис. 1, 2) указывают на присутствие в сапонитовой породе примесей анальцима [9]. Отражения 4.27 и 3.345 Å свидетельствуют о наличии в породе небольших количеств кварца. Хлорит [6] обнаруживается по отражениям 7.21, 4.79 и 3.58 Å на дифрактограмме сапонитового образца, насыщенного этиленгликолем. При дегидратации интенсивность максимума (001) хлорита сильно увеличивается, и он становится заметным при 13.06 Å на дифрактограмме образца, подвергнутого термической обработке при 600 °С (рис. 2).

Таким образом, в изученном образце сапонитовой породы в качестве примесей присутствуют анальцим (~10 %), слюда (~7–8 %), хлорит (4–5 %) и кварц (~3 %). Количество породообразующего минерала сапонита в образце составляет не менее 75 %.

На дифференциально-термической кривой (рис. 3) в начальной области фиксируются эндо-

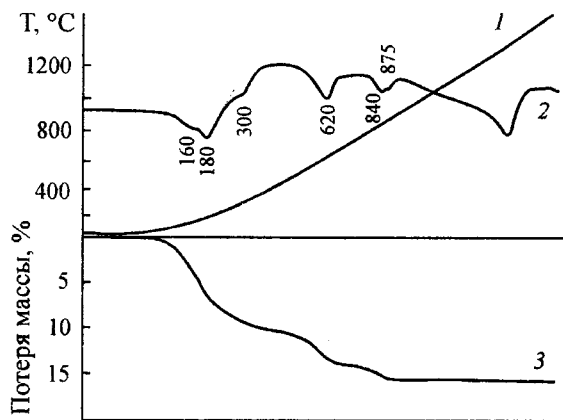


Рис. 3. Дериватограмма природного отмученного сапонита: 1 — температура; 2 — ДТА; 3 — потеря массы.

Т а б л и ц а 2

Состав обменного комплекса и емкость катионного обмена (мг-экв/г воздушно-сухого образца) Крупецкого сапонита

Катион	Образец	
	природный	отмученный
Na ⁺	0.05	0.05
K ⁺	0.02	0.03
Ca ²⁺	0.33	0.43
Mg ²⁺	0.12	0.17
Емкость обмена		
По сумме катионов	0.52	0.68
По NH ₄ ⁺	—	0.68

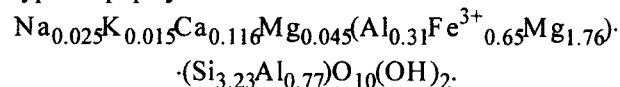
максимумы 160—180 и 300 °С, характерные для сапонита [10]. Высокотемпературные эндозффекты при 620 и 840—875 °С принадлежат соответственно слюде и хлориту. Таким образом, данные ДТА подтверждают рентгенодифракционные исследования сапонитовой породы.

Из табл. 2 следует, что обменный комплекс сапонита представлен в основном катионами Ca²⁺ и Mg²⁺, а также небольшим количеством катионов Na⁺ и K⁺, то есть исследуемый сапонит представляет собой щелочно-земельную разновидность смектитовых глин.

Структурная формула Крупецкого сапонита была вычислена на основе данных химического, термогравиметрического анализов, результатов определения состава обменного комплекса, а также рентгенодифракционных данных о наличии примесей в образце. В основу расчета были положены сле-

дующие предположения: половина элементарной ячейки минерала содержит 10 атомов кислорода и две OH⁻-группы; весь кремний находится в тетраэдрической сетке минерала; алюминий, присутствующий в количестве, превышающем необходимое для заполнения тетраэдрических вакансий, наряду с магнием и железом, находится в октаэдрической сетке; принято, что сапонит является гомогенным образованием.

Перед проведением расчетов из данных химического анализа был вычленен химический состав анальцима и диоктаэдрической слюды в предположении, что последняя относится к глаукониту. Удовлетворительные результаты были получены при предположении, что анальцим в породе составляет 10.6, а глауконит — 11.7 %. Это близко к результатам полуколичественной оценки содержания указанных примесей в сапонитовой породе по данным дифрактометрии. Ниже представлена структурная формула сапонита:



Таким образом, на основе проведенных исследований получены доказательства, что порода Крупецкого месторождения представлена главным образом щелочно-земельным сапонитом с содержанием породообразующего минерала порядка 75 %. Рассчитанная структурная формула сапонита по уровню изоморфизма Al³⁺ → Si⁴⁺ в тетраэдрической сетке и соотношению катионов Al³⁺, Fe³⁺ и Mg²⁺ в октаэдрической сетке напоминает используемые в качестве стандарта сапониты из Чехословакии (месторождение Козаков) и Шотландии (месторождение Черный ручей) [8], хотя количество трехзарядных катионов в октаэдрической сетке Крупецкого сапонита выше, чем в стандартных образцах.

РЕЗЮМЕ. Вивчено речовинний склад та йонообмінну здатність сапонитової породи Крупецького родовища Хмельницької області. Показано, що вміст породоутворюючого мінералу сапоніту в породі становить 75 %. Він є лужно-земельним мінералом з ємністю катионного обміну 0.68 мг-екв/г сорбенту. За структурою сапоніт є двофазним утворенням з різною густиною шарового заряду в фазах та їх сегрегацією на макрорівні.

SUMMARY. The material composition and ion exchange properties of the saponite rock from Krupetsky deposit (Khmelnitsky province) are studied. It is shown that the content of rock-forming mineral saponite in the rock is 75 %. Saponite is the alkali earth mineral with cation

exchange capacity 0.68 mg-equ/g of the sorbent. With respect to its structure, saponite is the two-phase formation with different density of the layer charge in the phases and their segregation on the macro level.

1. Остапенко В.Т., Тарасевич Ю.И., Кулишенко А.Е., Синельник Н.А. // Химия и технол. воды. -1990. -12, № 9. -С. 819—821.
2. Агабальянц Э.Г., Никулина А.В. // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. -Киев: Наук. думка, 1984. -Вып. 16. - С.95-99.
3. Христюк В.Т., Тарасевич Ю.И., Дунец Р.В. // Изв. вузов. Пищевая технология. -2001. -№ 2-3. -С. 44—47.
4. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1962.

5. Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е. // Химия и технол. воды. -2003. -25, № 2. -С. 158—178.
6. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов / Под ред. Г. Брауна. -М.: Мир, 1965.
7. Тарасевич Ю.И. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 9. -С. 1—12.
8. Suquet H. These de doctorat d'etat es sciences physiques. -Paris, Univ. P. et M. Curie, 1978.
9. Mineralogy and geology of natural zeolites / Ed. by F.A. Mumpton. -Brockport, New York: Intern. Com. natural zeolites, 1993.
10. Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л. Термический анализ минералов горных пород. -Л.: Недра, 1974.

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев
Правобережная геологическая экспедиция
Министерства окружающей среды Украины

Поступила 17.06.2010

УДК: 534.8:537.84

Е.Д. Першина, И.В. Алексахин

МИКРОСТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА И АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОДИСПЕРСНЫХ РАСТВОРОВ МАГНЕТИТА

Исследованы магнитные жидкости на основе магнетита, содержащие частицы различного размера. Обнаружена зависимость микроструктуры жидкости от способа получения магнитной фазы. Установлен температурный диапазон агрегативной устойчивости нанодисперсных растворов магнетита. Предложен фотометрический метод расчета количества стабилизатора магнитной фазы для расширения температурного и концентрационного порога коагуляции полученных растворов.

В настоящее время работы, посвященные методам получения ферромагнитных наноматериалов, а также исследованию их структуры и физико-химических свойств, привлекают все большее внимание в областях создания магнитных носителей информации, магнитных жидкостей, систем доставки лекарств и др. [1—3]. Наиболее изученными и применяемыми в электронике и медицине являются наночастицы оксидов железа — магнетита (Fe_3O_4) и маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), однако большинство физико-химических свойств таких систем определяются свойствами основы, которая отвечает за агрегативную устойчивость и микроструктурные характеристики магнитных коллоидно-дисперсных систем [3, 4].

Для стабилизации дисперсной фазы применяют поверхностно-активные вещества, которые хорошо распределяются на поверхности частиц и имеют химическое сродство к жидкой среде растворителя. Эти добавки предотвращают слипание частиц и формируют микроструктуру жидкости, которая характеризуется реологическими свойствами, связанными с магнитовязкими эффектами [5, 6]. Однако исследования подобных систем в условиях композитной среды на основе двух ограниченно смешивающихся жидкостей, моделирующих лиофильные и лиофобные свойства таких растворов, изучены слабо, хотя именно они определяют диапазон медико-биологического и информационного применения магнитных жидкостей.

© Е.Д. Першина, И.В. Алексахин, 2011