

Ю.И. Тарасевич, В.Е. Поляков, З.Г. Иванова, М.Ю. Трифонова

СОСТАВ, СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ГИДРАТОВ ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ САПОНИТА

Изучены изотермы адсорбции паров воды и теплоты смачивания водой ряда образцов сапонита с щелочными, щелочно-земельными и переходными 3d-катионами в обменном комплексе. Показано, что в однослойных гидратах минерала толщиной $\Delta d = 2,8 - 3,2 \text{ \AA}$ имеет место образование плоских ди-, три- и тетрааквакатионов металлов. В двухслойных гидратах двухзарядные обменные катионы, как правило, окружены октаэдром молекул воды. Термическая устойчивость межслоевых гидратов невелика: они разрушаются в результате термовакуумной обработки при 140°C . Снижение теплоты смачивания водой образцов с ионами переходных металлов в обменном комплексе после термовакуумирования при 300°C связано с необратимым смыканием части структурных слоев сапонита с образованием нерасширяющихся слюдоподобных структур в результате образования в межслоевых промежутках безводных оксидов переходных металлов. В работе намечены пути использования сапонита в качестве активной добавки к коагулянту для повышения качества очистки природной воды.

Ключевые слова: гидраты, обменные катионы, сапонит, структура межслоевой области.

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.

Усилиями украинских геологов в семидесятих годах прошлого столетия было открыто единственное в Европе промышленное месторождение сапонитовых глин на территории Хмельницкой области (Украина) с общими запасами свыше 100 млн. т. [2]. Разведаны следующие участки этого месторождения: вблизи сел Ташки (запасы $A \sim 20$ млн.т.) и Варваровка ($A \sim 20$ млн.т.). Наиболее перспективными для промышленной разработки в Славутском районе являются: Крупецкий участок ($A \sim 31$ млн.т.), рас-

положенный в 2 км от железнодорожной станции Крупец на линии Казатин – Здолбунов, и Полянский участок ($A \sim 61$ млн.т.) в десяти километрах западнее Крупецкого месторождения. Толщина сапонитового слоя на Крупецком участке составляет 10 – 40, Полянском – от 50 до 115 м.

Таким образом, появляется возможность реализовать полезные свойства сапонита в промышленных технологиях и, прежде всего, в процессах очистки воды. Однако для этого необходимы всесторонние физико-химические исследования как самого природного сапонита, так и его катионзамещенных форм.

Сапонит является ярко выраженным неорганическим катионообменником. Поэтому важно выяснить гидратационные характеристики его образцов с различным составом обменного комплекса.

В данной работе основное внимание уделено изучению состава и свойств гидратов обменных катионов сапонита.

Методика эксперимента. Для исследования был использован сапонит из наиболее перспективного Крупецкого месторождения Хмельницкой области. Образец предварительно освобождали от примесей и включений отмучиванием [3]. Химический состав обогащенного отмучиванием образца определяли классическими методами силикатного анализа [4].

Химический состав сапонита следующий (%): SiO_2 – 43,74; Al_2O_3 – 12,72; Fe_2O_3 – 12,44; TiO_2 – 1,04; MgO – 11,82; CaO – 1,12; K_2O – 2,01; Na_2O – 1,02; потери при прокаливании (п.п.п) – 13,97; сумма – 100,44.

Емкость катионного обмена сапонита (E) определяли по методикам, изложенным в [5]. Она составила 0,68 мг-экв на 1 г воздушно-сухого образца. При пересчете на абсолютно сухой образец $E = 0,78$ мг-экв/г.

Рентгенодифрактометрические исследования выполняли на дифрактометре Дрон 2.0 с фильтрованным CoK_α -излучением.

Все катионзамещенные формы сапонита готовили из его Na-образца путем многократной обработки 0,5 М растворами соответствующих хлоридов и последующей отмывкой от избытка электролита деионизированной водой до отрицательной реакции на ион хлора. Более подробно методика изложена в работах [3, 6].

Изотермы адсорбции паров воды на катионзамещенных образцах сапонита (фракция 0,25 – 0,5 мм) изучали с помощью весовой вакуумной установки. Температура вакуумирования – 140, температура съемки – 25°C. Остаточное давление воздуха в установке перед началом съемки составляло 0,133 Па.

Для определения теплоты смачивания катионзамещенных форм сапонита также использовали фракцию сорбента 0,25 – 0,5 мм. Стеклообразные ампулы с образцами перед запаиванием вакуумировали при 140 и 300°C в течение 8 ч и остаточном давлении 1,33 Па. Теплоту смачивания образцов водой измеряли с помощью адиабатического калориметра [7].

Наряду с теплотой смачивания регистрировали также потерю воды W (% к массе воздушно-сухих образцов).

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 – 3 приведены изотермы адсорбции паров воды на катионзамещенных формах сапонита. В табл. 1 представлены значения первых базальных отражений на дифрактограммах воздушно-сухих образцов сорбента, величины адсорбции на них паров воды при двух относительных давлениях P/P_s и рассчитанные по этим данным емкости катионного обмена количества молекул адсорбированной воды, приходящиеся на один обменный катион.

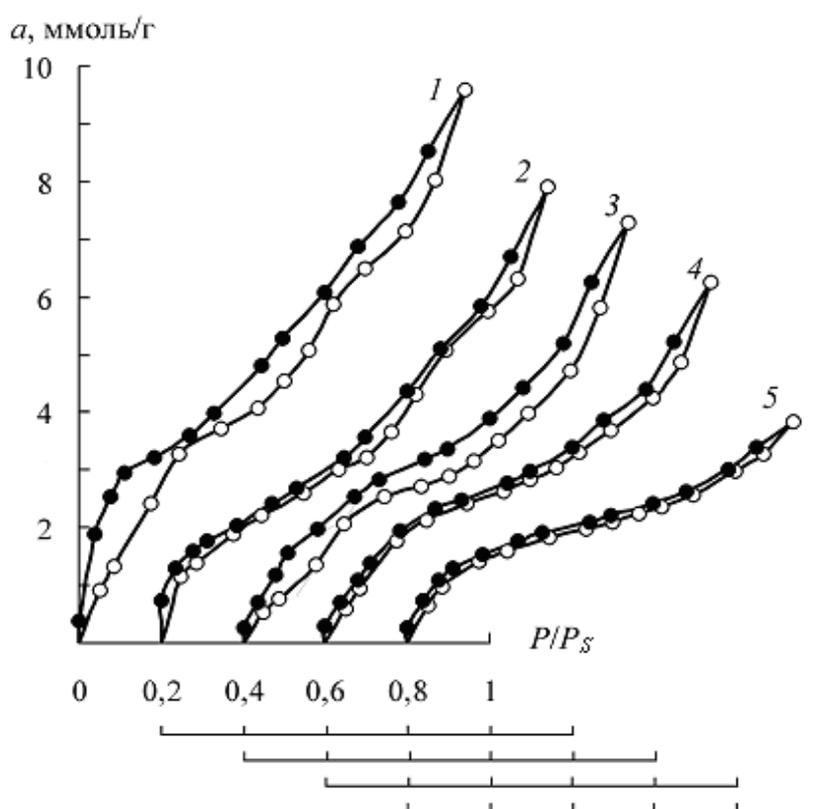


Рис. 1. Изотермы адсорбции – десорбции (●) паров воды при 25° С на: 1 – Na-, 2 – Li-, 3 – K-, 4 – Rb-, 5 – Cs-формах сапонита

Большие размеры катионов Rb^+ ($r = 1,48 \text{ \AA}$) и Cs^+ ($r = 1,69 \text{ \AA}$) препятствуют полному сближению силикатных слоев друг к другу при термовакуумной обработке сапонита. Наличие определенного зазора (в случае Rb-образца $\Delta d = 1,7 \text{ \AA}$) облегчает проникновение молекул воды в межслоевые промежутки дегидратированных Rb- и Cs-форм сапонита. По-

этому для этих образцов на изотермах отсутствует первоначальная область малой адсорбции на внешней поверхности минерала, и в его межслоевых промежутках формируется молекулярный слой воды. Судя по значениям n при $P/P_s = 0,2$, обменные катионы Rb^+ и Cs^+ взаимодействуют с двумя молекулами воды, образуя в межслоевой области сапонита дигидраты $[Me(H_2O)_2]^+$.

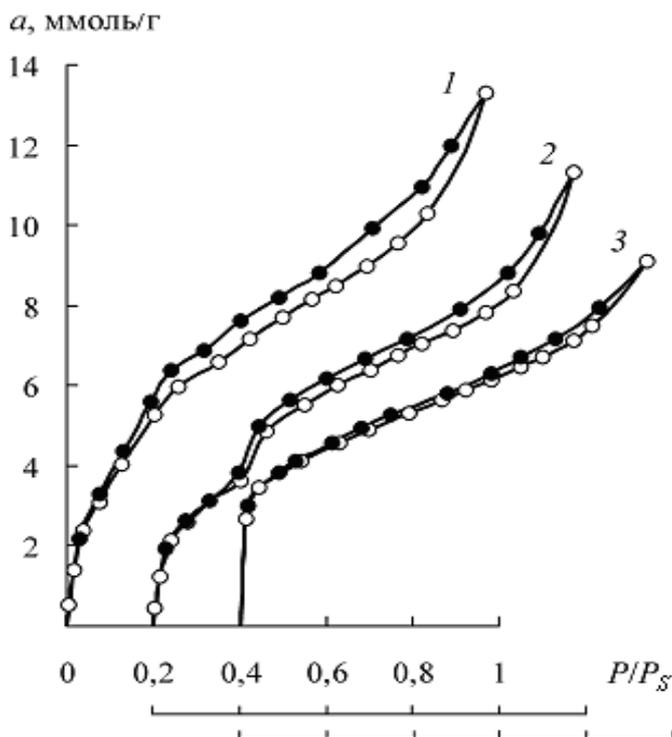


Рис. 2. Изотермы адсорбции – десорбции (●) паров воды при 25°C на: 1 – Ca-, 2 – Sr-, 3 – Mg-формах сапонита

Дигидрат $[K(H_2O)_2]^+$ формируется и в межслоевых промежутках К-сапонита при $P/P_s \leq 0,2$ (см. табл.1). Однако важно, что формированию межслоевого гидрата для К-образца предшествует адсорбция воды на внешней поверхности сорбента вплоть до значений $a = 1,2$ ммоль/г (см. рис. 1). Если принять эту величину за условный монослой, то использование уравнения БЭТ дает значение внешней поверхности сапонита $S_{вн}$ при молекулярной площадке воды $\omega = 10,5 \text{ \AA}^2$, равное $76 \text{ м}^2/\text{г}$. Это близко к значению внешней поверхности природного сапонита, определенному по данным адсорбции бензола $S_{вн} = 72 \text{ м}^2/\text{г}$ ($\omega C_6H_6 = 40 \text{ \AA}^2$).

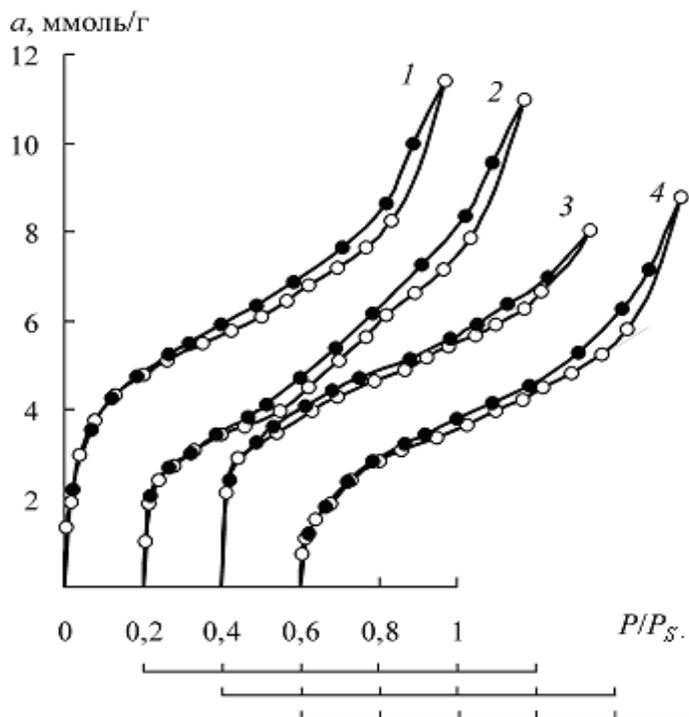


Рис. 3. Изотермы адсорбции – десорбции (●) паров воды при 25°С на: 1 – Со-, 2 – Си-, 3 – Ni-, 4 – Мп-формах сапонита

Таблица 1. Первые базальные отражения d_{001} на дифрактограммах воздушно-сухих образцов сапонита, величины адсорбции (a) и числа гидратации (n) обменных катионов

Обменный катион	$P/P_S = 0,1$		$P/P_S = 0,2$		$d_{001}, \text{Å}$
	a , ммоль/г	n	a , ммоль/г	n	
Cs^+	1,05	1,3	1,5	1,9	12,2
Rb^+	1,1	1,4	1,85	2,4	11,1
K^+	0,85	1,1	1,5	1,9	12,3
Na^+	1,5	1,9	2,7	3,5	13,5
Li^+	1,5	1,9	2,2	2,8	12,5
Ca^{2+}	3,4	8,7	5,2	13,3	14,8
Sr^{2+}	2,9	7,4	3,6	9,2	14,7
Mg^{2+}	3,9	10,0	4,5	11,5	14,5
Mn^{2+}	2,15	5,5	2,85	7,3	14,4
Co^{2+}	4,0	10,2	4,7	12,0	14,4
Ni^{2+}	3,3	8,5	3,7	9,5	14,4
Cu^{2+}	2,9	7,4	3,4	8,7	13,6

Максимальная величина адсорбции воды на К-сапоните при $P/P_s = 0,95$ ($a = 7,3$ ммоль/г) близка к таковой для Li-образца ($a = 7,9$ ммоль/г) при том же относительном давлении (см. рис. 1). Две волны на изотерме адсорбции паров воды на последнем образце свидетельствуют о последовательном формировании однослойной (до $P/P_s = 0,55$) и двухслойной (после $P/P_s = 0,55$) структур внедрения. Поэтому можно полагать, что и в некоторой части пакетов К-сапонита также существуют двухслойные гидраты с толщиной межслоевой области $\Delta d = 5,6$ Å и количеством молекул воды на обменный катион $n = 7 - 8$. Это значение совпадает с составом гидрата $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_7]^+$, зафиксированным на поверхности каолинита при давлении близком к насыщению [8].

В случае Li-сапонита на первом этапе гидратации при $P/P_s \leq 0,2$ вокруг обменных Li^+ -катионов формируются тригидраты $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, столь характерные для этого катиона на обменных позициях слоистых силикатов в начальной области их заполнения молекулами воды [9]. В двухслойном гидрате обменные катионы Li^+ окружены октаэдром молекул воды, остальные четыре молекулы ($n \sim 10$ при $P/P_s = 0,9$) располагаются по отношению к катионам Li^+ во второй координационной сфере.

На изотерме адсорбции паров воды Na-сапонитом (см. рис. 1) фиксируются две отчетливые волны, отражающие переход от однослойной ($d_{001} = 12, - 12,5$ Å) к двухслойной ($d_{001} = 14,8 - 15,2$ Å) структуре внедрения. Начальный участок изотермы адсорбции воды на Na-образце более круто по сравнению с К-формой минерала поднимается вверх. Это свидетельствует об одновременной адсорбции воды на внешней поверхности и в межслоевых промежутках минерала.

Приведенное в табл. 1 межплоскостное расстояние воздушно-сухого Na-образца $d_{001} = 13,5$ Å (относительная влажность воздуха – 60%) близко к величине $d_{001} = 12,9 - 13,0$ Å, измеренной в [10] для этой формы сапонита при 50%-ной влажности воздуха. Представленные значения d_{001} свидетельствуют о неупорядоченном переслаивании однослойных и двухслойных гидратов Na-сапонита при повышенной влажности воздуха.

В однослойном гидрате Na-сапонита, судя по значению $n = 3,5$ при $P/P_s = 0,2$ (см. табл. 1), обменные катионы Na^+ окружены плоским квадратом молекул воды. При повышенных относительных давлениях (после $P/P_s = 0,7$) эти катионы переходят в срединную плоскость межслоевого промежутка и, как и в случае монтмориллонита и вермикулита [3], окружены октаэдром молекул H_2O . Остальные молекулы (при $P/P_s = 0,8$, $n \sim 9$) находятся во второй координационной сфере обменных катионов Na^+ .

Из данных табл. 2, в которой представлены теплоты смачивания водой и потери связанной воды при термовакуумной обработке исследуемых сорбентов, видно, что термовакуумирование сапонита с однозарядными обменными катионами при 140°C приводит к почти полной

десорбции координационно связанной воды. Следует отметить, что Li-сапонит устойчив термовакuumированию при 300°C. Это подтверждает триоктаэдричность исследуемого слоистого силиката. В его структуре отсутствуют вакантные позиции в октаэдрической сетке, а его внутренние гидроксильные группы, представляющие как бы дно дитригональных лунок, направлены почти перпендикулярно к структурным слоям и препятствуют миграции обменных катионов Li⁺ в структуру минерала [3].

Таблица 2. Теплота смачивания (Q , Дж/г) и потеря воды (W , %) к массе воздушно-сухих катионзамещенных форм сапонита при двух температурах их предварительного вакуумирования

Обменный катион	140°C		300°C	
	Q	W	Q	W
Cs ⁺	30,0	3,9	31,2	5,7
Rb ⁺	26,0	4,2	27,1	5,4
K ⁺	39,5	4,7	42,3	5,5
Na ⁺	48,5	6,8	52,4	7,6
Li ⁺	39,3	8,6	38,9	9,1
Ca ²⁺	100,4	12,6	–	–
Sr ²⁺	65,9	11,4	71,1	12,0
Mg ²⁺	94,2	13,3	–	–
Co ²⁺	79,2	10,1	58,3	10,8
Ni ²⁺	72,4	8,2	58,6	10,9
Cu ²⁺	70,1	9,7	53,3	10,2

По гидратационным характеристикам однозарядные обменные катионы располагаются в ряд: Li⁺ > Na⁺ > K⁺ > Cs⁺ = Rb⁺, совпадающий с таковым по энергии гидратации этих катионов в растворе [11].

На изотермах адсорбции паров воды Sr²⁺- и Ca²⁺-образцами сапонита в области $P/P_s = 0,1 - 0,2$ наблюдается перегиб (см. рис. 2), который указывает на переход от однослойных к двухслойным гидратам [3] в межслоевых промежутках слоистых силикатов с расширяющейся структурной ячейкой. Количество молекул воды на обменный катион при $P/P_s = 0,1$ составляет для этих форм сапонита $n = 7,4 - 8,4$ (см. табл. 1).

По данным [12,13], в однослойных гидратах обменные катионы Ca²⁺ (Sr²⁺) находятся в срединной плоскости гидрата и связаны как минимум с двумя молекулами воды таким образом, что каждая из молекул участвует в образовании одного водородного мостика с отрицательно заряженным атомом кислорода верхней или нижней кислородной сетки.

На рис. 2 показано, что образование дигидрата $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ если и происходит, то при очень низких относительных давлениях ($P/P_s < 0,01$).

Молекулы воды уже при $P/P_s = 0,1$ стремятся окружить обменные катионы плоским квадратом или плоским гексагоном. При этом, конечно, каждая координационно связанная молекула кроме связи с обменным катионом по атому кислорода образует поочередно водородные связи с отрицательно заряженными атомами кислорода верхней или нижней кислородной сетки.

При $P/P_s = 0,2$ имеет место образование двухслойных гидратов с объемным (октаэдрическим или кубическим) расположением молекул вокруг обменных катионов Ca^{2+} и Sr^{2+} .

Для Mg-, Co-, Mn-, Ni-образцов сапонита октаэдрическое окружение соответствующих катионов молекулами воды, судя по изотермам адсорбции (см. рис. 2, 3) и рентгенографическим данным (см. табл. 1), имеет место уже на первом этапе гидратации сорбентов. Хотя конечные величины адсорбции воды на этих образцах несколько отличаются друг от друга, важной особенностью их сорбционного поведения является формирование двухслойных гидратов в межслоевых промежутках сапонита $\Delta d = d_{001} - 9,2 = 14,8 - 9,2 = 5,6 \text{ \AA}$ уже при низких относительных давлениях. В этом отношении изучаемые сорбенты ведут себя аналогично образцам монтмориллонита и вермикулита с катионами переходных металлов в обменном комплексе [3].

Поведение Cu-образца при гидратации во многом напоминает поведение Li- и Sr-форм сапонита. При $P/P_s = 0,1 - 0,2$ имеет место образование в межслоевых промежутках сапонита толщиной $\Delta d = d_{001} - 9,2 = 12,5 - 9,2 = 3,3 \text{ \AA}$ плоских гидратов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, которые при более высоких относительных давлениях (после $P/P_s = 0,5 \div 0,6$) переходят в искаженные октаэдры $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Приведенное в табл. 1 межплоскостное расстояние воздушно-сухого Cu-образца $d_{001} = 13,6 \text{ \AA}$ является промежуточным между межплоскостными расстояниями для однослойных ($d_{001} = 12,3 - 12,5 \text{ \AA}$) и двухслойных ($d_{001} = 14,8 - 15,0 \text{ \AA}$) гидратов сапонита. Это свидетельствует о неупорядоченном переслаивании обсуждаемых гидратов минерала при относительной влажности 60%, характерной для воздушной среды на момент рентгеновских измерений.

Термовакuumная обработка при 300°C сапонита с катионами переходных металлов (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) в обменном комплексе приводит к заметному снижению теплоты смачивания минерала водой при незначительном увеличении потери массы сорбента (см. табл. 2). Это указывает на начало структурных изменений сапонита, которые выражаются в необратимом сжатии структурных слоев до нерасширяющихся слюдопо-

добных пакетов. Структурные изменения связаны с взаимодействием обезвоженных ионов переходных металлов с поверхностными атомами кислорода минерала и образованием прочных соединений MeO_n , где Me – катион переходного металла, O – поверхностный атом кислорода. Не исключено, что в структуру такого безводного оксида входят и гидроксильные группы, образующиеся в результате диссоциации остаточных молекул воды, сильно поляризованных в поле обменных катионов и поверхностных атомов кислорода [9]. В заключение отметим, что для интенсификации очистки питьевой воды сапонит следует применять в измельченном до 0,1 – 0,05 мм виде совместно с сульфатом алюминия. Внешняя поверхность частиц сапонита ($S = 72 \text{ м}^2/\text{г}$) существенно выше, чем для измельченного клиноптилолита ($S = 20 - 30 \text{ м}^2/\text{г}$). Поэтому частицы сапонита должны более эффективно сорбировать гумусовые вещества. В результате образующиеся сапонито-гуминовые комплексы под влиянием многозарядных катионов Al^{3+} и их гидроксосоединений должны эффективно агрегироваться и достаточно быстро осаждаться, образуя малообъемные плотные осадки [1, 14].

Выводы. Исследованы изотермы адсорбции паров воды и теплоты смачивания водой ряда образцов сапонита с щелочными, щелочно-земельными и переходными 3d-катионами в обменном комплексе. Показано, что в однослойных гидратах минерала толщиной $\Delta d = 2,8 - 3,2 \text{ \AA}$ имеет место образование плоских ди-, три- и тетрааквационов металлов. В двухслойных гидратах двухзарядные обменные катионы, как правило, окружены октаэдром молекул воды.

Резюме. Вивчено ізотерми адсорбції парів води та теплоти змочування водою ряду зразків сапоніту з лужними, лужноземельними та перехідними 3d-катіонами в обмінному комплексі. Показано, що в одношарових гідратах мінералу товщиною $\Delta d = 2,8 - 3,2 \text{ \AA}$ має місце утворення плоских ди-, три- і тетрааквационів металів. У двошарових гідратах двозарядні обмінні катіони, як правило, оточені октаедром молекул води. Термічна стійкість міжшарових гідратів невелика: вони руйнуються в результаті термовакуумної обробки при 140°C . Падіння теплоти змочування водою зразків з іонами перехідних металів в обмінному комплексі після термовакуумування при 300°C пов'язується з незворотним змиканням частини структурних шарів сапоніту з утворенням слюдоподібних структур, що не розширюються, в результаті утворення в міжшарових проміжках безводних оксидів перехідних металів. Намічені шляхи використання сапоніту як активної добавки до коагулянту для підвищення якості очищення природної води.

Ju.I. Tarasevich, V.E. Poljakov, Z.G. Ivanova, M.Ju. Trifonova

COMPOSITION, STRUCTURE AND THERMAL STABILITY OF EXCHANGEABLE CATIONS HYDRATES OF SAPONITE.

Summary

The adsorption isotherms of water vapour and heat of wetting with water for a number of saponite samples with alkali, alkaline-earth and transitional 3d-cations in the exchange complex are studied. It is shown that in single-layer hydrates of mineral with thickness $\Delta d = 2,8 - 3,2 \text{ \AA}$ the formation of planar di-, tri- and tetraaquacations of metals takes place. In the two-layer hydrates double-charged exchangeable cations usually are surrounded by an octahedron of water molecules. Thermal stability of the interlayer hydrate is small: they are destroyed by thermal vacuum treatment at 140°C. The decrease in heat of wetting of water samples with transitional metal ions in the exchange complex after thermal vacuum degassing at 300°C in the work is associated with irreversible closing of a part of the structural layers of saponite to form inextensible mica-like structures as a result of formation of anhydrous transition metal oxides in the interlayer spacing. The paper outlines the ways of using the saponite as a supplement to the coagulant to improve the quality of purification of natural water.

1. *Остапенко В.Т., Тарасевич Ю.И., Кулишенко А.Е., Синельник Н.А.* // Химия и технология воды. – 1990. – **12**, № 9. – С.819 – 821.
2. *Грицьк В.Е.* // Осадочные породы и руды. – Киев: Наук.думка, 1984. – С.162 – 167.
3. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наук.думка, 1975. – 352 с.
4. *Ариунушкина Е.В.* Руководство по химическому анализу почв. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1962. – 491 с.
5. *Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е.* // Химия и технология воды. – 2003. – **25**, № 2. – С.158 – 178.
6. *Тарасевич Ю.И., Руденко В.М., Поляков В.Е.* // Укр.хим.журн. – 1981. – **47**, № 6. – С.603 – 609.
7. *Овчаренко Ф.Д.* Гидрофильность глин и глинистых минералов. – Киев: Изд-во АН УССР, 1961. – 292 с.
8. *Martin T.* // Proc.6th Natl. Conf. (Berkeley, USA, August 1957). – New York: Pergamon Press, 1959. – P.259 – 278.
9. *Тарасевич Ю.И.* Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – Киев: Наук.думка, 1988. – 248 с.

10. *Kawano M., Tomita K.* // *Clays and Clay Miner.* – 1991. – **39**, N 2. – P.174 – 183.
11. *Краткий справочник физико-химических величин* / Под ред. К.П.Мищенко и А.А.Равделя. – Л.: Химия, 1974. – 200 с.
12. *Suquet H., Prost R., Pezerat H.* // *Clay Miner.* – 1977. – **12**, N 2. – P.113 – 126.
13. *Suquet H.* Proprietes de conplement et structure de la saponite. Comparaison avec la vermiculite: These de doctorat d'etat es sciences physiques. – Paris: Univ. P.et M.Curie, 1978. – 281 p.
14. *Тарасевич Ю.И.* Природные сорбенты в процессах очистки воды. – Киев: Наук.думка, 1981. – 208 с.

Ин-т коллоид. химии и
химии воды им. А.В. Думанского
НАН Украины, г. Киев

Поступила 02.03.2011