

## МИНЕРАЛОГИЯ, КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

УДК 553.611.6

**Способность смектитовой компоненты  
бентонитовой глины к интеркаляции глицина****А.С. Рязанова**Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных полезных ископаемых  
Республика Татарстан, 420097, Казань, ул. Зинина, д. 4. E-mail: eralien@mail.ru*(Статья поступила в редакцию 1 декабря 2019 г.)*

Доступность, экологичность и уникальные свойства бентонитовых глин определяют их применение в различных отраслях промышленности, а механизмы взаимодействия органического вещества с глинистыми минералами вызывают всё больший интерес учёных. В данной статье приведены результаты изучения возможности проникновения глицина в межслоевое пространство смектитовой компоненты бентонитовой глины на основании рентгендифракционного и термического анализов.

Ключевые слова: *смектит, глицин, аминокислоты, интеркаляция, межслоевое пространство.*

DOI: 10.17072/psu.geol.19.1.44

**Введение**

Минералы группы монтмориллонита обладают высокими сорбционными свойствами благодаря особенностям строения кристаллической решетки. Представители этой группы склонны не только к поверхностной, но и к межпакетной сорбции как различных катионов, так и органических соединений (Scholtzová, 2013; Sarier, 2010; Трофимов, 2007).

Органические соединения взаимодействуют с глинистыми минералами посредством водородных связей, лигандного и ионного обмена, катионных мостиков и ван-дер-ваальсовых взаимодействий (Arnarson and Keil, 2000; Keil and Mayer, 2014). Такие низкоэнергетические связи, как водородная, ван-дер-ваальсовые взаимодействия, являются обратимыми (Plante et al., 2005; Lutzow et al., 2006). При лигандном и ионном обмене катионные мостики считаются более стабильными в процессе органоминеральных взаимодействий (Arnarson and Keil, 2000; Drouin, 2007).

Строение и химический состав минералов группы монтмориллонита позволяют использовать их в создании новых материалов с заданными свойствами путем химического преобразования, например, при получении органоминеральных композитов (Бортников, 2018).

Исследователи отмечают, что получение и применение органомодифицированных глин изучается начиная с 80-х гг. 20-го века. По мнению ученых, одним из подходящих материалов для модификаций, может быть бентонит, в котором содержание монтмориллонита близко к 100% (Vazquez, 2008; Borisover, 2015; Боева, 2013).

Бентонит является сравнительно недорогим и экологичным материалом для использования. По этой причине многие ученые, занимающиеся исследованием осадочных пород, а именно смектитов, смектитсодержащих пород и их модификаций, считают глинистые минералы материалом 21-го века (Bergaya, 2006).

Следовательно, изучение свойств смектитов, их взаимодействия с органическими веществами актуально в современной науке. Цель настоящей работы – исследование способности смектитовой компоненты бентонита к интеркаляции глицина.

**Объекты и методы**

В качестве объекта исследований была выбрана бентонитовая глина двух месторождений: Огланлинского (Туркмения) и Саригюхского (Армения). Содержание

смектита в образце Огланлинского бентонита составило 71%, из второстепенных минералов обнаружены кристобалит – 24%, цеолит – 5%. Содержание смектита в образце Саригюхского бентонита составило 80%, образец также содержал примесные минералы – 8% кристобалита, 7% полевых шпатов, 4% кварца и 1% кальцита. Основным критерием выбора объектов исследования послужило наличие высокого содержания основного компонента бентонитовых глин – смектита. Химический состав образца Огланлинского месторождения предоставлен в табл. 1, Саригюхского месторождения – в табл. 2.

**Таблица 1.** Химический состав бентонитовой глины Огланлинского месторождения

Наименование компонента	Содержание, %
SiO <sub>2</sub>	72,65
TiO <sub>2</sub>	0,17
Al <sub>2</sub> O	12,26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,10
MnO	0,02
CaO	1,35
MgO	2,56
Na <sub>2</sub> O	1,90
K <sub>2</sub> O	0,21
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03
ППП	6,61

**Таблица 2.** Химический состав бентонитовой глины Саригюхского месторождения

Компонент	Содержание, %
SiO <sub>2</sub>	63,86
TiO <sub>2</sub>	0,75
Al <sub>2</sub> O	14,85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,66
MnO	0,05
CaO	2,49
MgO	3,22
Na <sub>2</sub> O	2,25
K <sub>2</sub> O	0,90
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,16
ППП	6,71

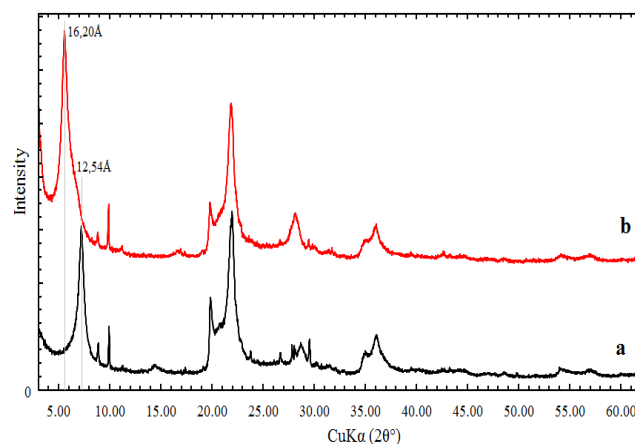
Процесс интеркаляции проводился следующим образом. Образцы бентонитовых глин обрабатывались водным раствором глицина при интенсивном перемешивании в

течение 1 часа. Затем полученная суспензия термостатировалась в течение 24 часов при температуре 45°C. Далее надосадочная жидкость отделялась центрифугированием. Осадок промывался дистиллированной водой для удаления остаточного количества глицина. После этого полученные образцы просушивались в шкафу с принудительной вентиляцией в течение 4 часов.

Полученные образцы исследовались методом рентгеновской дифракции на порошковом дифрактометре Bruker D8-Advance, диапазон углов  $2\theta=3-60^\circ$ , CuK $\alpha$ -излучение. Также были проведены исследования методом термического анализа на термоанализаторе STA 409 PC Luxx производства Netzsch. Количество органического углерода в образцах до и после обработок глицином определено оксидометрическим методом (ГОСТ 23740-79).

## Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены дифрактограммы исходного образца бентонитовой глины Огланлинского месторождения и того же образца, обработанного раствором глицина.



**Рис. 1.** Дифракционные спектры базальных отражений исходного бентонита Огланлинского месторождения (a) и бентонита, обработанного раствором глицина (b)

Анализ дифракционных спектров показывает, что рефлекс в области  $2\theta=7,0^\circ$  ( $d_{001}=12,54\text{Å}$ ), характеризующий базальное расстояние между кремнекислородными слоями в исходном образце бентонита, после его обработки глицином сместился в сторону малоугловой области. Таким образом, обра-

зец, обработанный раствором глицина, имеет рефлекс, расположенный при  $2\theta=5,3^\circ$ , что соответствует межслоевому расстоянию  $16,2\text{\AA}$ . На основании вышеизложенного можно предположить, что интеркаляция глицина в межслоевое пространство смектиновой компоненты бентонита прошла успешно.

Для подтверждения выводов, сделанных на основе рентгеновского структурного анализа, было проведено определение содержания органического углерода и сделан термический анализ.

В результате определения содержания органического углерода оксидометрическим методом выявлено, что содержание углерода в обработанном глицином образце увеличилось на 2,16%. Полученный результат может служить подтверждением ранее сделанного вывода.

На рис. 2 и 3 представлены кривые ТГ и ДСК исходного образца бентонитовой глины Огланлинского месторождения и того же образца, обработанного раствором глицина.

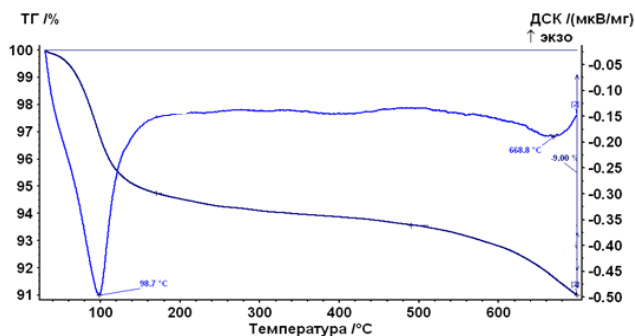


Рис. 2. Кривые ТГ и ДСК образца бентонитовой глины Огланлинского месторождения

Рассмотрим подробнее рис. 3. Первые два эндотермических эффекта при температуре 83 и  $221^\circ\text{C}$  свидетельствуют об удалении адсорбированной и межпакетной воды соответственно. Потеря массы в данном интервале составила 7,14%. Далее наблюдаются экзотермические эффекты в диапазоне температур  $300\text{--}530^\circ\text{C}$ , которые образовались в связи с разрушением органических веществ (Горбунов, 1952).

В отличие от результатов термического анализа исходного образца на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии образца, обработанного глицином, проявляются четкие экзотермические эффекты в ин-

тервале температур  $300\text{--}530^\circ\text{C}$ . Потеря массы в приведенном интервале составила 8,16%. Описанные экзотермические эффекты и потеря массы свидетельствуют об удалении органических веществ, а именно глицина.

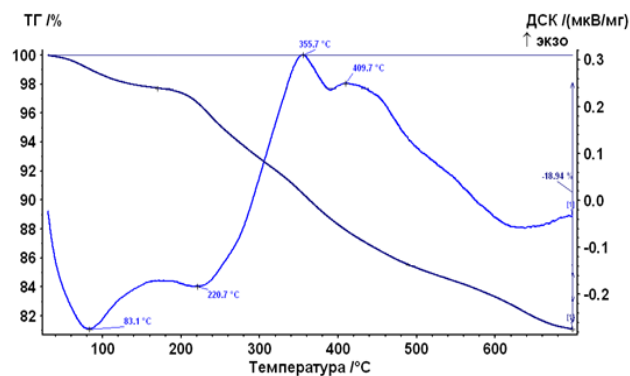


Рис. 3. Кривые ТГ и ДСК образца бентонитовой глины Огланлинского месторождения, обработанного раствором глицина

Рассмотрим результаты исследования второго месторождения, Саригюхского.

На рис. 4 представлены дифрактограммы исходного образца саригюхского бентонита и образца того же месторождения, насыщенного раствором глицина.

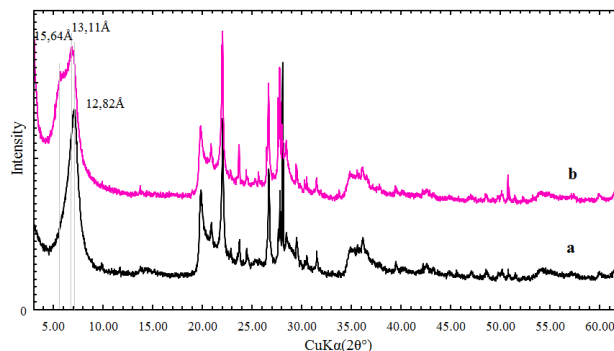


Рис. 4. Дифракционные спектры базальных отражений исходного бентонита Саригюхского месторождения (а) и бентонита, обработанного раствором глицина (б)

На дифракционных спектрах наблюдается смещение рефлекса в области  $2\theta=6,89^\circ$  ( $d_{001}=12,82\text{\AA}$ ) исходного образца в сторону малоугловой области. Однако обнаруживается разделение пика и образуются два рефлекса: первый – в области  $2\theta=6,74^\circ$  ( $d_{001}=13,11\text{\AA}$ ), второй – в области  $2\theta=5,65^\circ$  ( $d_{001}=15,64\text{\AA}$ ). Такое разделение пика можно

объяснить присутствием в исследуемом образце смектита с переменным катионо-обменным составом, т.е. в составе бентонита Саригюхского месторождения имеется смектит с щелочным обменным катионом в структуре и смектит с щелочно-земельными катионами в структуре. Как известно, в отличие от щелочно-земельных, щелочные бентониты склонны к набуханию в большей степени (Лыгина, 2005). Следовательно, это может объяснять смещение рефлекса в область  $2\theta = 5,65^\circ$  ( $d_{001} = 15,64\text{\AA}$ ) для щелочного смектита и смещение в область  $2\theta = 6,74^\circ$  ( $d_{001} = 13,11\text{\AA}$ ) для щелочно-земельного. Оба смещения рефлексов свидетельствуют об интеркаляции глицина в межслоевое пространство смектита.

В результате определения содержания органического углерода оксидометрическим методом выявлено, что содержание углерода в обработанном глицином образце увеличилось на 1,45%, что подтверждает ранее сделанный вывод.

На рис. 5 и 6 отображены кривые ТГ и ДСК исходного образца бентонитовой глины Саригюхского месторождения и того же образца, обработанного раствором глицина.

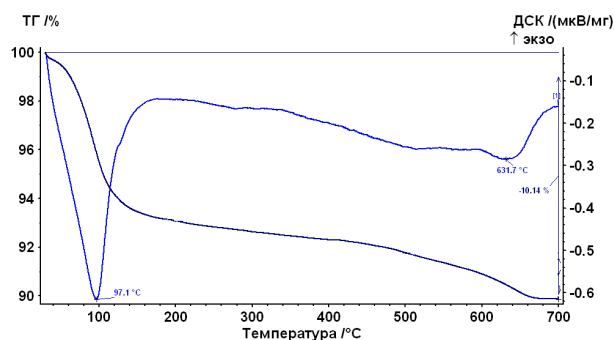


Рис. 5. Кривые ТГ и ДСК образца бентонитовой глины Саригюхского месторождения

На рис. 6 два эндотермических эффекта при температуре 83 и 251°C свидетельствуют об удалении адсорбированной и межпакетной воды соответственно. Далее наблюдаются экзотермические эффекты в диапазоне температур 300–500°C, которые образовались в связи с разрушением органических веществ (Горбунов, 1952).

По сравнению с результатами термического анализа исходного образца на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии образца, обработанного глицином,

проявляются четкие экзотермические эффекты в интервале температур 300–530°C. Потеря массы в приведенном интервале составила 7,45%. Описанные экзотермические эффекты и потеря массы свидетельствуют об удалении органических веществ, а именно глицина.

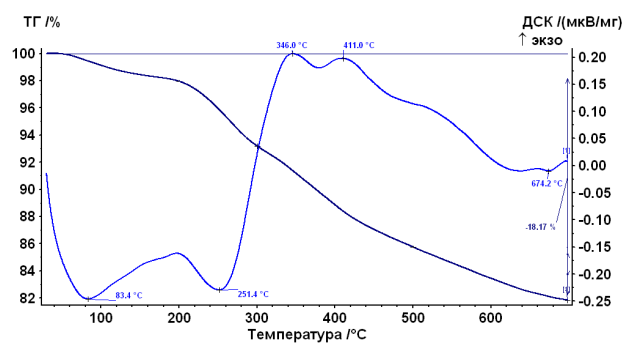


Рис. 6. Кривые ТГ и ДСК образца бентонитовой глины Саригюхского месторождения, обработанного раствором глицина

## Заключение

Проведенные исследования органо-минеральных взаимодействий на примере глицина и бентонитовой глины Огланлинского и Саригюхского месторождений позволили выявить, что глицин способен к проникновению в межслоевое пространство смектита. Процесс интеркаляции проходит интенсивнее при наличии в структуре смектита щелочных обменных катионов.

В результате исследования получен органо-минеральный образец бентонитовой глины Огланлинского месторождения с содержанием органического углерода 3,67%, что на 2,16% выше по сравнению с исходным образцом. Межплоскостное расстояние насыщенного образца увеличилось на 3,66Å по сравнению с исходной бентонитовой глиной.

Также получен органо-минеральный образец бентонитовой глины Саригюхского месторождения с содержанием органического углерода 2,12%, что на 1,45% выше по сравнению с исходным образцом. Межплоскостное расстояние насыщенного образца по сравнению с исходной бентонитовой глиной увеличилось на 0,29Å в случае щелочно-земельной компоненты бентонита и на 2,82Å в случае щелочной компоненты.

Автор выражает благодарность Аналитико-технологической службе ФГУП «ЦНИИГеолнеруд» за помощь в проведении исследований.

### Библиографический список

Ананьев В.П., Потапов А.Д. Инженерная геология. М.: Высш. шк., 2002. 512 с.

Бентониты и бентонитоподобные глины. Классификация, особенности состава, физико-химические и технологические свойства / гл.ред. Е.М Аксенов; ФГУП «ЦНИИГеолнеруд». Казань, 2005. 72с.

Боева Н.М., Бочарникова Ю.И., Наседкин В.В., Белоусов П.Е., Демиденко К.В. Термический анализ – экспресс-метод оценки качественных и количественных характеристик природных и синтезированных органоглин // Российские нанотехнологии. 2013. Т.8, №3–4. С. 54–57.

Бортников С.В., Горенкова Г.А. Получение органоимодифицированного бентонита при взаимодействии с азотсодержащими соединениями. // Успехи современного естествознания. Химические науки. 2018. № 8. С.12–17.

Горбунов Н.И., Цюрупа И.Г., Шурыгина Е.А. Рентгенограммы, термограммы и кривые обезвоживания минералов, встречающихся в почвах и глинах. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1952. 185 с.

ГОСТ 23740-79. Грунты. Методы лабораторного определения содержания органических веществ. М: Издательство стандартов, 1987.

Трофимов С.Я., Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешина И.И. Минеральные компоненты почв: учебное пособие по некоторым главам курса химии почв. Тула: Гриф и К, 2007. 104 с.

Arnarson T.S., Keil R.G.. Mechanisms of pore water organic matter adsorption to montmorillonite // Marine Chemistry. 2000. Vol.71. P. 309–320.

Bergaya F. General introduction: clays, clay minerals, and clay science // Handbook of Clay Science. Vol. 1. Developments in Clay Science. Amsterdam: Elsevier Ltd, 2006. P. 1–18.

Borisover M., Davis J. A. Adsorption of Inorganic and Organic Solutes by Clay Minerals // Natural and Engineered Clay Barriers. Developments in Clay Science, 2015. Vol. 6. C. P. 33–70.

Drouin S. Rôle des Argiles dans la Préservation et la Fossilisation de la Matière Organique Pétrolière // PhD Thesis, Université d'Orléans, 2007. 216 p.

Keil R.G., Mayer L.M. Mineral matrices and organic matter // Treatise on Geochemistry (Second Edition). 2014. Vol.12. P. 337–359.

Lutzow M., Kögel-Knabner I., Ekschmitt K., Matzner E., Guggenberger G., Marschner B., Flessa H. Stabilization of organic matter in temperate soils: Mechanisms and their relevance under different soil conditions // A review. European Journal of Soil Science. 2006. Vol. 57. P. 426–445.

Plante A.F., Pernes M., Chenu C. Changes in clay-associated organic matter quality in a C depletion sequence as measured by differential thermal analyses // Geoderma. 2005. Vol.129. P. 186–199

Sarier N., Onder E., Ersoy S. The modification of Na-montmorillonite by salts of fatty acids: An easy intercalation process // Colloids Surf. A. 2010. № 371. P. 40–49.

Scholtzová E., Tunega D., Madejová J., Pálková H., Komadel P. Theoretical and experimental study of montmorillonite intercalated with tetramethylammonium cation // Vib. Spectrosc. 2013. № 66. P.123–131.

Vazquez A., López M., Kortaberria G., Martín L., Mondragon I. Modification of montmorillonite with cationic surfactants. Thermal and chemical analysis including CEC determination // Applied Clay Science. 2008. P. 24–36.

## The Ability of the Smectite Component of Bentonite Clay to Intercalate Glycine

A.S. Ryazanova

FSUE Central Research Institute of Geology of Non-Metallic Minerals

4 Zinina Str., Kazan 420097, Republic of Tatarstan, Russia

E-mail: eralien@mail.ru

The availability, environmental friendliness and unique properties of bentonite clays determine their wide application in various industries. The mechanisms of interaction of clay minerals with organic matter arise more interest of scientists. This article presents the results of study of the possibility of glycine penetration into the interlayer space of the smectite component of bentonite clay based on x-ray diffraction and thermal analyzes.

Key words: *smectite; glycine; amino acids; intercalation; interlayer space.*

## References

- Ananyev V.P., Potapov A.D. 2002 Inzhenernaya geologiya [Engineering geology]. Vysshaya shkola, Moskva, p. 512. (in Russian)
- Arnarson T.S., Keil R.G. 2000. Mechanisms of pore water organic matter adsorption to montmorillonite. *Marine Chemistry*. 71:309-320.
- Bergaya F. 2006 General introduction: clays, clay minerals, and clay science. In: *Handbook of Clay Science*. Vol. 1. Developments in Clay Science. Amsterdam, Elsevier Ltd., pp. 1–18.
- Boeva N.M., Bocharnikova Yu.I., Nasedkin VV, Belousov P.E., Demidenok K.V. 2013 Termicheskiy analiz – express-metod otsenki kachestvennykh i kolichestvennykh kharakteristik prirodnykh i sintezirovannykh organoglin [Thermal analysis is an express method for assessing the qualitative and quantitative characteristics of natural and synthesized organic clays]. *Rossiyskie nanotekhnologii*. 8(3-4):54–57. (in Russian)
- Borisover M., Davis J.A. 2015. Adsorption of inorganic and organic solutes by clay minerals. *Natural and Engineered Clay Barriers*. Developments in Clay Science. 6C:33–70.
- Bortnikov S.V., Gorenkova G.A. 2018 Poluchenie organomodifitsirovannogo bentonita pri vsaimodeystvii s azotsoderzhashchimi soedineniyami [Production of organically modified bentonite in the interaction with nitrogen-containing compounds]. In: *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*. Khimicheskiye nauki. Pp. 12–17 (in Russian)
- Drouin S. 2007. Rôle des Argiles dans la Préservation et la Fossilisation de la Matière Organique Pétroliqène. PhD Thesis, Université d'Orléans. P. 216.
- Gorbunov N.I., Tsyurupa I.G., Shurygina E.A. 1952 Rentgenogrammy, termogrammy i krivye obezvozhivaniya mineralov, vstrechayushchikhsya v pochvakh i glinakh [Radiograms, thermograms, and curves of dehydration of minerals found in soils and clays]. *Izd. Akademii nauk SSSR, Moskva*, p. 185. (in Russian)
- GOST 23740-79. 1987. Grunty. Metody laboratornogo opredeleniya organicheskikh veshchestv [Soils. Laboratory methods for determining the content of organic substances]. *Izdatelstvo standartov, Moskva*. (in Russian)
- Keil R.G., Mayer L.M. 2014. Mineral matrices and organic matter. *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. 12:337–359.
- Lutzow M., Kögel-Knabner I., Ekschmitt K., Matzner E., Guggenberger G., Marschner B., Flessa H. 2006. Stabilization of organic matter in temperate soils: Mechanisms and their relevance under different soil conditions. A review. *European Journal of Soil Science*. 57:426–445.
- Lygina T.Z., Sabitov A.A., Trofimova F.A., Grevtsev V.A., Suchkova G.G., Volkova S.A., Vlasov V.V., Shlyapkina Ye.N., Gubaydullina A.M., Kornilov A.V., Naumkina N.I., Khasanov R.A., Permyakov Ye.N., Khranchenkova R.KH., Bulatov F.M., Mekhsi A.M. 2005. Bentonity i bentonitopodobnye gliny. Klassifikatsiya, osobennosti sostava, fiziko-khimicheskiye i tekhnologicheskkiye svoystva [Bentonites and bentonite-like clays. Classification, compositional features, physical-chemical and technological properties]. *FGUP TSNIIgeolnerud, Kazan*, p. 72. (in Russian)
- Plante A.F., Pernes M., Chenu C. 2005. Changes in clay-associated organic matter quality in a C depletion sequence as measured by differential thermal analyses. *Geoderma*. 129:186–199.
- Sarier N., Onder E., Ersoy S. 2010. The modification of Na-montmorillonite by salts of fatty acids: An easy intercalation process. *Colloids Surf. A*. 371: 40–49.
- Scholtzová E., Tunega D., Madejová J., Pálková H., Komadel P. 2013. Theoretical and experimental study of montmorillonite intercalated with tetramethylammonium cation. *Vib. Spectrosc.* 66:123–131.
- Trofimov S.Ya., Sokolova T.A., Dronova T.Ya., Tolpesta I.I. 2007. Mineralnye komponenty pochv: uchebnoe posobie po nekotorym glavam kursa khimii pochv [Mineral components of soils: a tutorial on some chapters of the course of soil chemistry]. *Grif i K, Tula*, p. 104. (in Russian)
- Vazquez A., López M., Kortaberria G., Martín L., Mondragon I. 2008. Modification of montmorillonite with cationic surfactants. Thermal and chemical analysis including CEC determination. *Applied Clay Science*. Pp. 24–36.