Содержание

Введение

1 Месторождения бентонитов

1.1 Гидротермально-метасоматические месторождения

1.2 Вулканогенно-осадочные месторождения

1.3 Терригенно- и коллоидно-осадочные месторождения

1.4 Элювиальные месторождения

2 Химико-минеральный состав

3 Структура бентонитовых глин

3.1 Общие сведения о структуре глинистых минералов

3.2 Структура монтмориллонитовых слоев

4 Свойства бентонитов

4.1 Химические и структурно-механические свойства бентонитов

4.2 Физические свойства бентонитов

4.2.1 Дисперсность

4.2.3 Средняя плотность и пористость

4.2.3 Пластичность

4.2.4 Набухаемость

4.2.5 Коллоидальность

5 Применение бентонитов

5.1 Строительные пластмассы

5.2 Бентонитовые суспензии

5.3 Гидроизоляторы

5.4 Строительная керамика

5.5 Буровые растворы

5.6 Производство железорудных окатышей

5.7 Литейное производство

Заключение

Список литературы

Введение

бентонит наноматериал месторождение

Согласно представлением классической кристаллографии, мельчайшими единицами, из которых построен минеральный мир, является элементарная ячейка, которая обладает практически всеми свойствами макрокристаллов. Однако элементарная ячейка состоит из еще более мелких объемных единиц, не обладающих законченными свойствами кристаллов. Они получили название доменов, кластеров и т.д. Сочетание этих объемных единиц бесконечно, располагаясь определенным образом в пространстве, они могут создавать новое вещество со свойствами, резко отличающимися от стандартов. Манипулируя нанообъектами с помощью специальных технологий, можно создавать принципиально новые материалы и конструкции.

Наноразмерные вещества создаются в лабораториях, а затем на соответствующих предприятиях, однако многие исследователи считают, что подобные соединения могут возникать в природе.

Главным составляющим бентонитовых глин является монтмориллонит (Al2O3·4SiO2·H2O) и бейделлит (Al2O3·3SiO2·nH2O). Минерал монтмориллонит впервые обнаружен в 30-х годах во Франции, в белых и розовых бентонитах в окрестностях г. Монтмориллон, с которым и связано его название [1]. Минералы монтмориллонитовой группы (смектиты) обладают практически всеми свойствами природных наноразмерных частиц.

В конце XIX в. крупные залежи монтмориллонитовых глин, были выявлены в США в штатах Вайоминг в свите «форт Бентон» – в 1888 г., откуда и пошло наименование «бентониты», впервые примененное в 1898 г. В. К. Найтом [2].

Чтобы природные наночастицы по своим свойствам могли конкурировать с искусственными наноматериалами, необходимо использовать бентонит высокого качества с содержанием монтмориллонита 85 – 95%.

Глины с содержанием монтмориллонита менее 60 – 70% целесообразно называть бентонитоподобными. В качестве примесей в бентонитах и бентонитоподобных глинах встречаются смешаннослойные минералы, гидрослюда, каолинит, галлуазит, иногда палыгорскит, цеолиты и др.

По составу обменных катионов бентониты можно подразделять на щелочные, где основным компонентом являются катионы натрия; щелочноземельные (кальциевые, магниевые, кальциево-магниевые и магниево-кальциевые), где больше половины обменных катионов принадлежат кальцию и магнию, и смешанные, в которых содержание щелочных и щелочноземельных компонентов примерно равное.

Щелочные бентониты характеризуются высокой набухаемостью (до 8 – 19 раз), коллоидальностью, дисперсностью и принадлежат к дефицитным разновидностям. Щелочноземельные бентониты обладают малой гидрофильностью (то есть слабо или вовсе не набухают), меньшей дисперсностью и коллоидальностью. Бентониты смешанные характеризуются промежуточными свойствами.

Бентониты щелочноземельные и смешанные при обработке их натриевыми препаратами легко преобразуются в щелочные, со всеми присущими им свойствами – набухаемостью, дисперсностью, коллоидальностью. Бентониты, обработанные при установленных оптимальных режимах минеральными кислотами (серной или соляной), резко повышают свои адсорбционные и каталитические свойства. Нестойкие по отношению к кислоте бентониты американские исследователи предложили именовать суббентонитами. Такие бентониты под воздействием серной кислоты подвергаются значительным изменениям и после отмывания от кислоты и обработки натриевыми препаратами не восстанавливают первоначальные свойства [1].

1 Месторождения бентонитов

1.1 Гидротермально-метасоматические месторождения

К этому генетическому типу относятся месторождения высококачественных натриевых и щелочноземельных бентонитов нашей страны и мира. К ним, в частности, принадлежат известные закавказские месторождения – Саригюхское в Армении, Даш-Салахлинское в Азербайджане, Цихисубаньское и Ванискедское Асканской группы в Грузии. Среди зарубежных широко известно месторождение белых безжелезистых бентонитов на о. Понца в Италии. Близка к нему по качеству группа месторождений высокосортных маложелезистых щелочных бентонитов в Японии, в том числе месторождение Бодай в префектуре Исикава. Глины этого месторождения, наряду с монтмориллонитом, содержат в значительных количествах цеолиты и кристобалит. Таковы же бентониты месторождения Каминоиама в префектуре Ямагата на севере Японии и Хаттари на о. Хоккайдо [1].

Большой интерес представляет месторождение так называемых гекторитов – магнезиальных бентонитов у ж.-д. ст. Гектор в штате Калифорния в США. По данным Л.Л. Эймса, Л.Б. Сайда и С.С. Гольдича, они образованы путем изменения туфов и пеплов, отложенных в замкнутом щелочном озерном водоеме, богатом солями магния, под действием горячих источников. Гекториты содержат в значительных количествах литий (Li2О более 1%) и фтор (до 4,75%). За последние годы бентониты описываемого типа открыты также в Венгрии (Иштенмейзейс, Комлошка, Мад), Румынии (Окна-Мудс в Трансильвании) и ряде других стран [1].

Бентониты гидротермально-метасоматического типа имеют серо-зеленоватую, голубоватую, желтоватую или кремовую окраску и при высыхании становятся более светлыми. В естественном виде описываемые бентониты обладают высокой пластичностью, имеют раковистый или оскольчатый излом, иногда содержат реликты слабоизмененных материнских пород (рисунок 1). Обычно они жадно впитывают воду, при этом натриевые и смешанные разновидности сильно набухают, увеличиваясь в объеме до 10 – 16 раз и более.

В минералогическом отношении гидротермально-метасоматические бентониты состоят на 80 – 90 % из хорошо окристаллизованного монтмориллонита, а в качестве примесей содержат смешаннослойные минералы и гидрослюду.

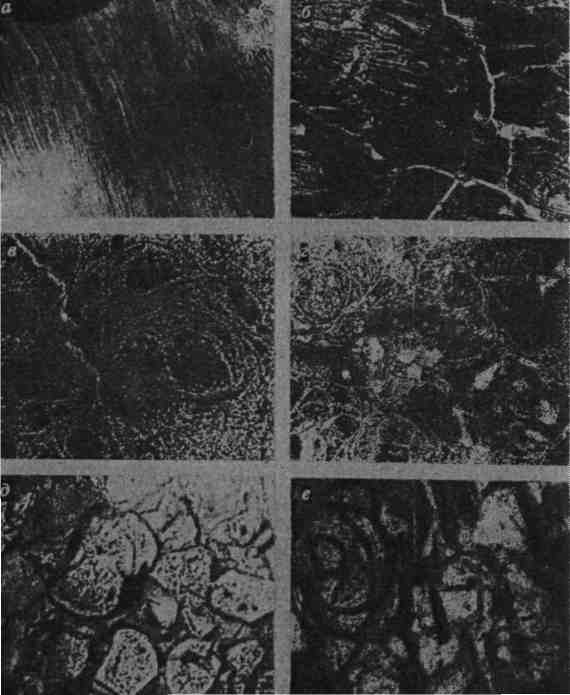


Рисунок 1 – Микрофотографии бентонитов с реликтовой структурой:

а – пемзовой, б – пемзовой с каплевидно-сферолитовыми стекловатыми образованиями, в – перлитовой монтмориллонитизированной, г – перлитовой гидрослюдизированной, д – кластической, е – перлитовой.

Для химического состава бентонитов типично пониженное содержание полуторных окислов, в том числе (в среднем) Al2O315,5% и Fe2О3 4,5% и повышенное количество Na2О (до 2,5%). Весьма характерно присутствие в заметных количествах F, Sc, Cr, Mn, Cu, Zn, Ga, Rb, Cs, Pb, Th и других редких элементов, адсорбированных глинистыми минералами из горячих вод или сохранившихся в качестве реликтов от материнских пород. В качестве парагенетических минералов характерны агат, халцедон, цеолиты, кристобалит, горный хрусталь и аметист, галенит и пирит.

Месторождения бентонитов описываемого типа образуются путем гидротермального метасоматоза вулканогенно-осадочных пород, в частности базальтовых порфиритов и туфов, пеплов. Сильное влияние на качественные особенности возникающих при метасоматозе монтмориллонитовых минералов оказывает характер окружающих материнские породы вулканогенно-осадочных образований. В окружении морских отложений, содержащих высокие концентрации натрия в межгранулярных солевых растворах, создаются благоприятные условия для

генерации натриевых монтмориллонитовых глин. В окружении пресноводных озерных отложений, бедных соединениями натрия, образуются щелочноземельные бентониты типа гекторитов и др.

Качественное разнообразие образующихся бентонитов и содержание в них сопутствующих компонентовзависят также от состава термальных вод, их температуры и кислотности. Благоприятные условия для преобразования вулканических стекол в монтмориллонит создавались при низких (50 – 200°С) и средних (200 – 300°С) температурах гидротерм и их высокой щелочности (рН 9 – 10).

1.2 Вулканогенно-осадочные месторождения

К вулканогенно-осадочным относятся многочисленные месторождения высококачественных тонкодисперсных бентонитов, в том числе особо ценных щелочных и светложгущихся разностей. В нашей стране представителями этого типа являются уникальное Огланлинское месторождение щелочных и светложгущихся бентонитов в Туркмении, Гумбрийское в Грузии, Ханларское в Азербайджане, Азкамарское в Узбекистане, Камалинское в Красноярском крае, небольшое Пыжевское на Украине и др. Из зарубежных особенно известны Вайомингское месторождение высокосортных щелочных бентонитов в США и аналогичная ему по качеству группа месторождений в районе поднятия Блек-Хиллс на территории штатов Вайоминг, юго-восточной части Монтана и западной части Южная Дакота.

Вулканогенно-осадочные бентониты в большинстве случаев отличаются светлой окраской, среди них встречаются и чистые белые разности. Они характеризуются раковистым изломом, часто однородной массивной структурой. Щелочные разности сильно набухают в воде, образуя тиксотропную массу. Обычно они состоят на 70 – 90% из монтмориллонита, характеризующегося высокой степенью кристаллического совершенства. В качестве примесей содержатся смешаннослойные минералы, гидрослюды, хлорит, цеолиты, кристобалит. В химическом отношении характеризуются повышенным содержанием SiО2 (в среднем 65%). Количество А12О3 обычно 12 – 17%. Содержание красящих окислов (Fe2О3 – FeO, TiО2) – 4 – 5%, но иногда снижается до 1,5% .

Вулканогенно-осадочные месторождения формировались путем гальмиролиза – подводного преобразования вулканических пеплов и другого пирокластического материала. Качество и чистота образуемых бентонитов определяются составом исходного материала и характером среды водоема, в котором происходило осаждение и преобразование этого материала.

Вулканогенно-осадочные месторождения бентонитов в зависимости от характера среды осадконакопления отчетливо подразделяются на два подтипа: морской и континентальный – озерный. В процессе многолетних исследований авторы установили, что в морском подтипе наряду с другими разновидностями формируются щелочные и светложгущиеся бентониты, в то время как в континентальных – озерных условиях образуются только щелочноземельные и при этом, как правило, более темноцветные разности.

Преобладающая часть вулканогенно-осадочных месторождений бентонитов формировалась на дне морских водоемов за счет разложения вулканического стекла, источником которого служили подводные извержения, а также извержения вулканов на побережье и островах. Морская щелочная восстановительная среда особенно благоприятна для преобразования пеплов в монтмориллонит. Постоянное содержание в морской воде соединений натрия с наличием избыточныхщелочей в исходном материале создает возможность образования именно натриевых бентонитов [1].

Наиболее тонкодисперсные разности бентонитов образуются по пеплам, занесенным в морской водоем воздушным путем. В процессе воздушной транспортировки пирокластического материала наиболее грубые частицы и тяжелые темноцветные минералы (железистые и другие) выпадают вблизи от очагов извержения, а наиболее мелкие, легкие и светлые частицы (обедненные рудными минералами) – вдали, на расстоянии сотен километров от них. Вот эти удаленные от вулканических аппаратов участки скопления пеплов в морских водоемах и были наиболее благоприятными для образования светлых маложелезистых бентонитов.

Из пеплов и других пирокластических продуктов, выпавших на сушу и снесенных оттуда вместе с другими разнообразными по составу терригенными материалами в морской или пресноводный водоем, могли быть образованы лишь более грубодисперсные, как правило, щелочноземельные ожелезненные серо-зеленые разности бентонитов. Теоретически натриевые монтмориллонитовые глины могут образовываться в щелочных содовых озерах. Однако промышленные скопления щелочных бентонитов такого типа в мировой практике не зарегистрированы. Все известные месторождения вулканогенно-осадочных бентонитов, формировавшиеся в континентальных – озерных условиях, содержат щелочноземельные, реже смешанные по составу бентониты.

Из зарубежных представителей континентального пресноводного подтипа – месторождение кальциевых бентонитов Сандерс-Дефайанс в штате Аризона в США, где отмечаются постепенные переходы от чистых гомогенных монтмориллонитовых глин до песчаниковидных мучнистых туфов.

К континентальному подтипу относятся также недавно открытые небольшие месторождения бентонитов Тель-Хаджар и Рагадан в северо-восточной части Сирии, расположенные в краевых подвижных частях Аравийской платформы. Мощность бентонитовых пород 7 – 10 м, а содержание в них монтмориллонита 70 – 80%.

К пресноводному континентальному подтипу относится месторождение магний-кальциевого бентонита Харпер-Хиллс в Северном Кентербери (Новая Зеландия), образовавшееся в пресном озере в миоценовую эпоху в результате изменения пепла базальтового состава. Благодаря последнему обстоятельству примерно 40% монтмориллонитовых минералов представлено нонтронитом; содержание Fe2О3 в бентоните 14,5%. Бентониты неразбухающие.

Вулканогенно-осадочные месторождения бентонитов характеризуются  
пластовой формой залегания, мощность пластов изменяется от первых десятков сантиметров до 5 – 10 м, редко более. Запасы месторождений обычно мелкие или очень мелкие, реже средние и крупные.

1.3 Терригенно- и коллоидно-осадочные месторождения

К этому типу относится большая группа месторождений щелочноземельных бентонитов кальциево-магниевого и магниево-кальциевого состава. К ним принадлежат известные отечественные месторождения формовочных и адсорбционных бентонитов: Черкасское на Украине, Биклянское, верхнее Нурлатское, Тарн-Барское, Смышляевское в Поволжье, Любинское в Западной Сибири, Подсиньское в Восточной Сибири и др. Среди зарубежных – месторождения формации Портерс-Крик в США, группа экономически важных месторождений в Японии, в Южной Добрудже в Румынии и др. Осадочные бентониты характеризуются почти повсеместно темной окраской – серо-зеленой, коричневой, темно-серой и почти черной. Они имеют раковистый или землистый излом, в воде распускаются без заметного набухания. При высыхании плотные разности становятся камнеподобными, а слоистые – растрескиваются.

В минералогическом отношении бентониты состоят на 60 – 70% из Са-Mg-монтмориллонита, характеризующегося низкой и средней степенью кристаллического совершенства. В качестве примесей в них присутствуют смешаннослойные минералы, гидрослюда, палыгорскит, реже каолинит и аллофан. В химическом отношении они характеризуются повышенным содержанием Аl2О3 (20%), Fe2О3 (4,5%) и потерь при прокаливании (8,5%). Содержание Na2О низкое, обычно измеряется долями процента.

В общем виде процесс формирования осадочных бентонитов сводится к переотложению и диагенетическому изменению продуктов выветривания изверженных, метаморфических и осадочных пород суши и раскристаллизации их коллоидно-дисперсных продуктов.

В зависимости от характера среды бассейнов седиментации осадочные месторождения, так же, как и вулканогенно-осадочные, отчетливо подразделяются на два подтипа: морской и континентальный. Лучшим качеством отличаются месторождения, образованные в морских условиях. Щелочная среда морских водоемов (рН 7 – 9), к которым приурочена преобладающая часть месторождений, благоприятствует преобразованию хлоритгидрослюдистых продуктов выветривания и раскристаллизации гелей в монтмориллонит, то есть способствует обогащению обломочного монтмориллонитсодержащего глинистого осадка хемогенным монтмориллонитом. А в кислой среде происходит разубоживание уже принесенного монтмориллонитового осадка вследствие деградации и последующей каолинитизации [1].

Примером зарубежных осадочных месторождений морского подтипа являются месторождения США, расположенные на территории прибрежных равнин Атлантического океана и Мексиканского залива. Это, в частности, залежи бентонитов формации Портер-Крик в штатах Миссури, Иллинойс, Теннеси и Миссисипи, а также глины округа Туиггс в штате Джорджия. Залежи глин отличаются большой мощностью, выдержанностью по простиранию на огромных площадках, но нередко характеризуются невысоким качеством из-за присутствия примесей песчаного и гидрослюдистого глинистого материала. Пласты отличаются большой однородностью.

Представителями осадочного пресноводного подтипа в нашей стране служат месторождения щелочноземельных бентонитов: Любинское в Западной Сибири, Подсиньское в Восточной Сибири; Зырянское в Курганской области и др. Все они формировались в озерных пресноводных водоема, в восстановительной слабо щелочной или нейтральной среде с рН 7 – 8. Бентониты этих месторождений характеризуются относительно невысоким качеством, пониженным содержанием монтмориллонита (в среднем 60 – 70%), относительно большей примесью песчаноалевритового материала, чем в бентонитах морского подтипа. К тому же они иногда отличаются повышенной известковистостью. Тем не менее, описываемые бентониты являются кондиционным формовочным сырьем, а также могут быть использованы для производства буровых растворов, высокосортного керамзита и т.д.

1.4 Элювиальные месторождения

К этому типу относятся месторождения бентонитов, образованные путем глубокого субаэрального выветривания и физико-химического изменения интрузивных, эффузивных и осадочных пород. Таким путем могут быть сформированы залежи щелочноземельных бентонитов, их железистых разностей – нонтронитов, реже маложелезистых светлых разновидностей щелочноземельного и смешанного состава. Из зарубежных к описываемому типу относятся небольшие месторождения: Петровац-на-море в Югославии, Карлополис в Бразилии и др.

В нашей стране бесспорно элювиальных месторождений бентонитов пока не известно. Проявления же подобных глин известны во многих районах страны. В европейской части они зарегистрированы в пределах Украинского щита и в Среднем Побужье в древних и мезозойских корах выветривания по основным и ультраосновным изверженным породам, в Приднестровье в корах выветривания по протерозойским эффузивным породам, в центральной части Русской платформы в доэйфельских корах выветривания по кристаллическим породам архейско-протерозойского возраста. Исследованиями последних лет элювиальные бентониты выявлены на Южном и Среднем Урале, в Казахстане, на Алтае, юге Сибирской платформы и ряде других мест. Некоторые из этих месторождений представляют несомненный практический интерес, большинство же, как показали исследования, не отличаются чистотой и имеют обычно небольшую мощность, редко измеряемую метрами.

В процессе выветривания из коренных пород, прежде всего, выносятся наиболее подвижные компоненты: щелочи, щелочные земли и закислые соединения железа. Поэтому конечные продукты выветривания состоят из силикатов с низким содержанием растворимых оснований или же из гидратов полуторных окислов.

Монтмориллонитовые и монтмориллонитсодержащие горизонты, представляющие интерес для поисков бентонитового сырья, приурочены к средней и частично к переходной и нижней (корневой) зонам – зонам конечной гидратации и выщелачивания профилей кор выветривания. Верхняя зона последних – зона окисления и конечного гидролиза уже представлена каолинитовыми, галлуазитовыми и охристыми глинистыми образованиями, а также железняками.

Формирование элювиальных бентонитов, как и других полезных ископаемых, связанных с корами выветривания, определяется в основном тремя факторами: составом исходных материнских пород, климатом и тектоникой. Тектоника района определяет рельеф, глубину профиля выветривания и возможность формирования коры выветривания. Важное значение имеет климат, определяющий соотношение физической и химической форм разложения материнских пород, а также характер вновь образуемых минералов. Для образования и устойчивого сохранения монтмориллонита благоприятен гумидный – умеренный и теплый влажный климат. Значительную роль играет также время – продолжительность процесса выветривания.

По составу материнских пород, послуживших исходным материалом для формирования, элювиальные бентониты подразделяются на три подтипа: по интрузивным породам, по эффузивным породам, по осадочным породам.

Для формирования месторождений бентонитов по интрузивным породам наиболее благоприятны ультраосновные, реже основные породы (серпентиниты, пироксениты и др.) богатые соединениями железа и магния. По ним образуются нонтронитовые глины – железистые щелочноземельные бентониты. Примерами таких месторождений являются Сахаринское и другие на Южном Урале.

Из эффузивных наиболее благоприятны для формирования элювиальных бентонитов кислые, реже основные породы (липариты, андезит-липариты и андезиты). По ним образуются светлые маложелезистые щелочноземельные и смешанные бентониты. Примером может служить Усть-Маньинское проявление на восточном склоне Северного Урала.

И, наконец, третий элювиальный генетический подтип формируется за счет выщелачивания осадочных карбонатно-глинистых пород (мергелей, известковистых глин). К нему относится Разгонское месторождение формовочных щелочноземельных бентонитов в Иркутской области.

Бентониты элювиального типа характеризуются рядом специфических признаков. Обычно они пестроцветные, по основным и средним породам – светлые, по кислым (редко) – белые. Содержание монтмориллонита (по ультрабазитам) в среднем 70 – 75%, редко выше. Степень кристаллического совершенства его низкая. Бентониты, образованные по ультрабазитам, отличаются в среднем повышенным содержание Fe2О3 (до 21%), MgO (до 8%), Ni и Со, а по средним и кислый породам – относительно повышенным количеством Na2О (до 2,5%) [1].

Форма месторождений линзообразная и карманообразная, мощности толщ обычно измеряются первыми единицами метров, площадь распространения – десятками квадратных километров. Запасы мелкие и очень мелкие, редко средние.

2 Химико-минеральный состав

Необходимо установить минералогические, химические, физические и технологические особенности бентонитов каждого генетического типа для того, чтобы определить возможные пути их использования, а также выявить возможности определения генетического типа бентонита по совокупности его химико-минералогической, физико-технической и технологической характеристик.

По количественному содержанию главнейших окислов бентониты характеризуются в средних значениях следующим нисходящим рядом: SiО2 > А12О3 > Fe2О3 > MgO > СаО > K2О > Na2О. Значительные колебания химического состава бентонитов согласуются с генетическими представлениями, поскольку формирование их по источнику материала и по способу образования было неодинаковым.

Близки между собой по химическому составу бентониты гидротермальные и вулканогенно-осадочные (по эффузивным породам), а также бентониты осадочные и элювиальные по интрузивным и осадочным породам. Первые из них содержат больше SiО2, СаО, MgO, MnO, Na2О, причем Na2О примерно в 3 раза больше, тогда как A12О3, Fe2О3, FeO, К2О меньше. Химический состав железистых монтмориллонитов (нонтронитов) представлен в основном четырьмя окислами: SiО2 46%; Fe2О3 20%; А12О3 11%; MgO 8%. Кроме того, они характеризуются присутствием MnO, CrО3, NiO и др.

Железо, как в естественных бентонитах, так и в пелитовых фракциях присутствует в основном в форме Fe3+, являясь составной частью труднорастворимых силикатов, а также железистых минералов. Содержание Fe3+ и Fe2+ в естественных образцах мало отличается от такового в пелитовых фракциях (равно как и молекулярные отношения SiО2:Fe2О3), поэтому можно считать, что часть глинозема замещена окисью железа, притом в значительной степени в пелитовой фракции. Следовательно, труднорастворимое силикатное железо связано с глинистыми минералами. Железо в бентонитах встречается в различных формах (табл. 2). Если говорить о связи железа с глинистыми минералами, то они осуществляются путем изоморфных замещений в кристаллической решетке монтмориллонита, например А13+ на Fe2+, с одной стороны, и в виде тонких и устойчивых пленок минералов группы железа, расположенные на поверхности глинистых частиц – с другой.

Данные химического анализа дают также общую характеристику сырья, они часто используются как признаки, определяющие качество бентонита. Например, формовочные глины по содержанию сульфидной серы и некоторых окислов регламентируют группу вредных примесей и др. По сравнению с естественными образцами химический состав мелкопелитовой фракции бентонитов отличается пониженным содержанием SiО2, FeO, CaO, MgO, К2О и повышенным А12О3, Fe2О3, Na2О (табл. 2). Молекулярные отношения (SiО2:A12О3) в среднем 5 при колебании 4,8 – 5,5 в гидротермальных и вулканогенно-осадочных бентонитах и 3 – 5,9 в осадочных и элювиальных, что характерно для бентонитов.

Бентониты должны содержать не менее 60% минералов монтмориллонитовой группы, остальные 40% примесей: гидрослюда, смешанослойные образования, каолинит, палыгорскит и др. [3]. Из неглинистых минералов обычно присутствуют цеолиты, кристобалит, кварц, полевые шпаты. Изучение минерального состава бентонитов разных генетических типов выявило различие, как в содержании породообразующего минерала, так и в количестве и качестве примесей (табл. 2).

Наиболее высокое содержание монтмориллонита наблюдается у гидротермально-метасоматических и вулканогенно-осадочных бентонитов. Монтмориллонит может быть как щелочным, так и щелочноземельным; в небольших количествах могут присутствовать смешанослойные минералы, гидрослюды, каолинит, цеолиты, полевые шпаты.

Таблица 2 – Усредненный минеральный состав бентонитов (в %) [1].

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Генетический тип | Разновидность монтмориллонита | | Примеси | | |
| Щелочной | Щелочноземельный | Каолинит | Гидрослюда | Смешаннослойные образования |
| Гидротермально-метасоматический  Вулканогенно-осадочный  Вулканогенно-осадочный  Терригенно- и коллоидно-осадочный  Элювиальный | 85  85  –  –  – | –  –  65  65  70 | 5  5  5 – 15  15  10 | 5  5  5 – 10  10  5 | 5  5  5 – 10  10  15 |

В элювиальных бентонитах содержание монтмориллонита меньше, соответственно больше примесей, особенно смешаннослойных образований; в них имеются, в зависимости от материнских пород, минералы никеля, кобальта, железа, титана, кальцит, доломит и др.

Терригенно- и коллоидно-осадочные бентониты имеют содержание монтмориллонита минимальное, едва позволяющее им называться бентонитами. Монтмориллонит щелочноземельный. Содержание примесей – смешаннослойных образований, каолинита, гидрослюд – высокое; присутствуют также опал, аллофан.

Таким образом, бентониты разных генетических типов различимы по минеральному составу. Но могут быть и отклонения от этой схемы как по содержанию монтмориллонита, так и по содержанию примесей. В частности, щелочноземельные монтмориллониты встречаются во всех типах, кроме того, содержание породообразующего монтмориллонита может сильно варьировать по разным причинам. Поэтому необходимо рассматривать сами минералы монтмориллонитовой группы в бентонитах.

Минералы монтмориллонитовой группы в зависимости от изоморфных замещений подразделяются на диоктаэдрические (монтмориллонит, бейделлит, нонтронит) и триоктаэдрические (сапонит, гекторит) виды [1].

Монтмориллонит – Al3.33Mg0.67(Si8О20)(OH)4 + 0,67Na

Бейделлит – (Si7.33Al0.67)(Al4)O20(OH)4

Нонтронит – (Si7.33Al0.67)(Fe4)O20(OH)4

Сапонит – Mg6(Si7.33Al0.67)O20(OH)4 + 0,33Ca

3 Структура бентонитовых глин

3.1 Общие сведения о структуре глинистых минералов

Атомная структура обычных глинистых минералов достаточно детально изучена многочисленными исследователями, работы которых основываются на обобщениях Паулинга [4].

Атомная структура большинства глинистых минералов сложена двумя единицами. Одна структурная единица состоит из двух слоев плотноупакованных кислородов или гидроксилов, в которых атомы алюминия, железа или магния расположены в октаэдрической координации таким образом, что каждый из них находится на равном расстоянии от шести кислородов или гидроксилов (рис. 2). В случае заполнения октаэдрических позиций алюминием, чтобы сбалансировать структуру, представляющую собой структуру гиббсита А12(ОН)6, заполнены должны быть только две трети возможных позиций. В случае магния, чтобы сбалансировать структуру, представляющую собой структуру брусита Mg3(OH)6, необходимо заполнение всех возможных позиций. Нормальное расстояние между атомами кислорода составляет 2,60 Å, а между гидроксилами обычно около 3 Å. Однако в этой структурной единице расстояние между гидроксилами равно 2,94 Å, а пространство, доступное для атома в октаэдрической координации, составляет около 0,61 Å. Толщина этой структурной единицы в структурах глинистых минералов равна 5,05 Å.

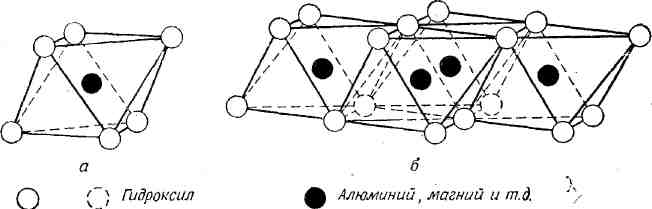


Рисунок 2 – Схематическое изображение отдельного октаэдра (а) и октаэдрической сетки структуры (б).

Вторая структурная единица образована кремнекислородными тетраэдрами. В каждом тетраэдре атом кремния одинаково удален от четырех кислородов или гидроксилов, расположенных в форме тетраэдра с атомом кремния в центре, чтобы сбалансировать структуру. Кремнекислородные тетраэдры сгруппированы таким образом, что создают гексагональную сетку, которая бесконечно повторяется и образует лист состава Si4О6(OH)4 (рис. 3). Тетраэдры расположены так, что все их вершины обращены в одну сторону, а основания лежат в одной и той же плоскости (здесь могут быть исключительные случаи, в которых некоторые тетраэдры перевернуты). Эту структуру можно рассматривать как структуру, состоящую из перфорированной плоскости кислородных атомов, расположенных в плоскости основания тетраэдрических групп; плоскости атомов кремния с атомами кремния, расположенными в полости в месте соединения трех атомов кислорода и, следовательно, образующими гексагональную сетку; плоскости атомов гидроксила, в которой каждый гидроксил расположен непосредственно над кремнием на вершине тетраэдров. Открытую гексагональную сетку можно рассматривать как сетку, образованную тремя нитками атомов кислорода, пересекающимися под углом 120°. Расстояние между атомами кислорода в листах кремнекислородных тетраэдров составляет 2,55 Å, а пространство, доступное для атома в тетраэдрической координации, около 0,55 Å. Толщина этой структурной единицы в структуре глинистых минералов равна 4,93 Å [4].

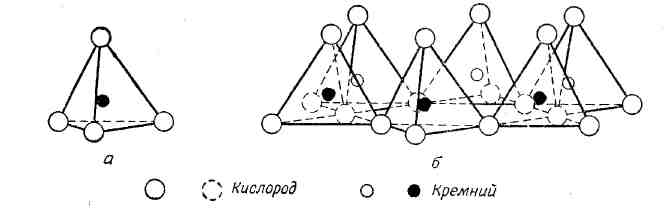


Рисунок 3 – Схематическое изображение отдельного кремнекислородного тетраэдра (а)и сетки кремнекислородных тетраэдров (б).

Сложный характер структур глинистых минералов определяется простыми геометрическими соотношениями между гексагональной кремнекислородной сеткой и слоем гидроксилов или слоем молекул воды. Кремнекислородная сетка является достаточно жесткой и определяет пластинчатый характер и размеры параметров *а* и *b* всех подобных минералов. Вершины тетраэдров этой сетки составляют часть гидроксильного слоя между отдельными кремнекислородными сетками. Основания тетраэдров также могут примыкать к слою гидроксилов или молекул воды. Благодаря этому возникает бесчисленное множество различных путей соединения слоев друг с другом. Вышеописанные структуры отвечают определенным типам упаковки слоев, характеризующимся, по крайней мере, некоторыми элементами упорядоченности. Несовершенство таких структур, несомненно, определяется их способностью легко поглощать или выделять воду, а также их ионообменными свойствами. В совершенных структурах атомам для изменения своих положений необходимо преодолеть определенный энергетический барьер. В несовершенных структурах величина этого барьера может принимать различные, в том числе и близкие к нулю значения, и перестановка атомов осуществляется без особых затруднений.

3.2 Смешанослойные минералы

Чаще всего в природе встречаются двухкомпонентные смешанослойные образования, состоящие из переслаивания диоктаэдрических или триоктаэдрических пакетов. К диоктаэдрическим разновидностям относятся сочетания из 1:1 неразбухающих и 2:1 разбухающих, 2:1 неразбухающих и разбухающих, 2:1:1 (2:2) неразбухающих и 2:1 разбухающих пакетов. Триоктаэдрические разновидности представлены сочетанием 2:1 неразбухающих и разбухающих, 2:2 неразбухающих и 2:1 разбухающих пакетов, а также переслаивания 2:2 разбухающих и неразбухающих пакетов различного типа. Кроме того, среди сочетаний 2:1 слоев различного типа выделяются ди-три-октаэдрические разновидности [5].

Минералы со структурой типа 2:1 по характеру межслоевых комплексов могут быть подразделены на три группы [6].

Первая группа – межслоевое пространство не заполнено никакими катионами или молекулами; минералы не образуют изоморфных серий, изоморфных замещений в структуре среди катионов нет; имеет два широко распространенных представителя: диоктаэдрический – пирофиллит, триоктаэдрический – тальк.

Вторая группа – в межслоевом пространстве в жесткой (двенадцатерной или шестерной) координации располагаются крупные катионы (К+, Na+), которые компенсируют дефицит в положительных зарядах, возникший при изоморфных замещениях главным образом Si4+ на А13+ в тетраэдрической сетке. Межслоевое пространство стабильно. К этой группе минералов относятся многочисленные разновидности диоктаэдрических и триоктаэдрических слюд и гидрослюд.

Третья группа – межслоевое пространство заполнено катионоводными комплексами, состоящими из гидратированных катионов, способных к обмену, и молекул воды, уложенных в слои толщиной от одной до четырех и более молекул; здесь легко могут размещаться молекулы органических соединений разнообразных форм и размеров. Межслоевое пространство способно изменять размеры нормально к базисной плоскости в широких пределах. К этой группе минералов относятся многочисленные изоморфные ряды и разновидности диоктаэдрических и триоктаэдрических монтмориллонитов (смектитов) и вермикулитов.

3.3 Структура монтмориллонитовых слоев

Монтмориллонит – тонкодисперсный минерал белого, иногда розоватого или зеленоватого цвета. Кристаллохимическая формула идеальных диоктаэдрических смектитов имеет вид Si8Al4О20(OH)4 nH2О, что отвечает следующему среднему химическому составу (в %): SiО2 66,7; А12О3 28,3; Н2О 5. Однако состав природных монтмориллонитов всегда отличается от теоретического состава вследствие изоморфных замещений кремния в тетраэдрической сетке на алюминий и алюминия в октаэдрическом слое на железо, магний, литий [7].

Монтмориллониты – это глинистые минералы, образующие очень маленькие и несовершенные кристаллы. Их структура весьма близка к структуре пирофиллита и талька и характеризуется беспорядочной упаковкой слоев (рис. 4). Вода в структуре монтмориллонита располагается между талькоподобными силикатными слоями. Кроме воды, в структуре монтмориллонита имеются обменные катионы, располагающиеся между силикатными слоями, которые обладают некоторым отрицательным зарядом [2].

Монтмориллонит Al3.33Mg0.67(Si8О20)(OH)4 + 0,67Na

Пирофиллит Al4(Si8О20)(OH)4

Тальк Mg6(Si8O20)(OH)4

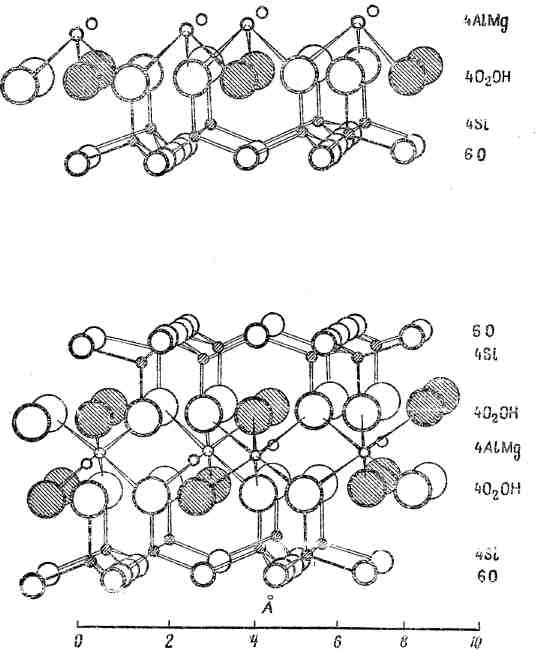


Рисунок 4 – Структура монтмориллонита вдоль оси *а*

Слои беспорядочно наложены друг на друга. Содержание магния в монтмориллоните изменяется от 1 до 2/3 атома Mg на слой в элементарной ячейке (содержащей 4 иона шестерной координации). Октаэдрические положения в схеме заселены упорядоченным образом; истинное их распределение может быть менее упорядоченным.

Согласно Россу и Хендриксу, количество катионов, находящихся в октаэдрических положениях силикатного каркаса, колеблется от 4,00 до 4,44 Å и от 5,76 до 6,00 Å. Следовательно, существует два различных типа монтмориллонитов – диоктаэдрические и триоктаэдрические, соответствующие пирофиллиту и тальку [8].

Силикатный слой обладает некоторым отрицательным зарядом в том случае, если входящий в него октаэдрический алюминий частично замещается на магний или же некоторое количество кремния замещается на алюминий. Отрицательный заряд нейтрализуется положительными катионами, располагающимися между слоями.

Анализ последовательных стадий гидратации монтмориллонита, прослеживаемых по величине параметра *с,* указывает на то, что между силикатными слоями может располагаться 0, 1, 2, 3 или 4 слоя молекул воды.

Связь между структурными слоями монтмориллонита осуществляется за счет молекулярных сил и катионов, находящихся в межслоевом пространстве. Однако эта связь оказывается недостаточной, чтобы противостоять гидратации межслоевого пространства, поэтому структура монтмориллонита обладает внутрикристаллическим набуханием. Вследствие внутрикристаллического набухания межплоскостное расстояние в структуре монтмориллонита может изменяться в больших пределах в зависимости от влажности и состава межслоевого комплекса. Так, в воздушно-сухом состоянии Ва+ –, Na+ – и Li+ – формы монтмориллонита имеют межплоскостные расстояния близкие к 12,4 Å, а Са2+ – и М2+ – формы – близкие к 15,5 Å.

Исследования, проведенные Б. Б. Звягиным [7], позволили сделать вывод, что наложение структурных слоев у монтмориллонита идет без какой-либо периодичности в направлениях осей *a* и *b.* Это приводит к образованию моноклинной структуры, параметры элементарной ячейки которой зависят от химического состава и степени гидратации межслоевого пространства.

Под электронным микроскопом обычно наблюдаются не отдельные частицы монтмориллонита, а их ультрамикроагрегаты и микроагрегаты, размер и морфология которых в значительной степени зависят от состава обменных катионов. Так, Na+ монтмориллониты дают на микрофотографиях сплошной серый фон различной плотности, на котором едва выделяются контуры отдельных частиц. Размер первичных частиц в этом случае не превышает 30 нм. Монтмориллониты, содержащие катион кальция в обменном комплексе, дают другую картину: частицы образуют крупные, плотные микроагрегаты различной конфигурации, часто с четкими контурами. Удельная поверхность монтмориллонита исключительно велика: она составляет обычно 700 – 840 м2/г. При этом удельная поверхность внешних граней кристаллов равна 50 – 120 м2/г, а остальная поверхность формируется за счет внутрикристаллических плоскостей, доступных для смачивания водой или другими полярными жидкостями [7].

4 Свойства бентонитов

4.1 Химические и структурно-механические свойства бентонитов

Химические и структурно-механические свойства бентонитов и особенности его строения зависят главным образом от степени упорядоченности кристаллической структуры, количества замещенных катионов в слое, характера межслоевого комплекса. Определенную роль в проявлении свойств играет также природа обменных катионов.

Очень важным свойством бентонитовых глин является способность к самодиспергации. В процессе диспергации возможно возникновение незавершенных структурных элементов, которые можно рассматривать как вариант наночастицы или своеобразный плейтлет. Элементарные плейтлеты имеют размеры от нескольких десятков до нескольких сотен Нм шириной и длиной, и от 1 до 1,5 Нм толщиной. Точная толщина зависит от числа адсорбированных молекул воды. Элементарные плейтлеты несут отрицательный заряд, величина которого в значительной степени определяется изоморфными замещениями в октаэдрическом и тетраэдрическом слоях. Заряд нейтрализуется обменными катионами с одним или двумя одноименными слоями воды, расположенными в межслоевом пространстве между элементарными плейтлетами.

Группы элементарных плейтлетов образуют глинистую частицу. Если эти частицы погрузить в воду, то вода входит в межслоевое пространство и глинистые частицы набухают. Таким образом, можно трансформировать глинистую частицу, состоящую из ряда более или менее ориентированных элементарных плейтлетов в водную суспензию.

Весьма важным свойством плейтлетов и соответственно глинистых частиц является способность к самоорганизации, при этом суспензии приобретают определенную структуру и переходят в гелевидное состояние.

Для модифицирования поверхности минералов монтмориллонитовой группы достаточно использовать определенные обменные катионы, чтобы в значительной мере изменить свойства их поверхности. Так для повышения гидрофильности такими катионами могут быть Al3+, H+ (кислотная активация, электродиализ), Na+. Гидрофобные материалы можно получить при нормальном насыщении обменной емкости. При ее пересыщении гидрофильность может достигнуть своих первоначальных (до обработки) значений.

Высокая гидрофильность бентонитовых глин создает предпосылки для развития определенного типа деформационных процессов в разбавленных и концентрированных суспензиях.

Исследования структурно-механических свойств монтмориллонита показывают, что он дает устойчивую разбавленную суспензию при концентрации более 38%. Суспензия развивает малые упругие условно-мгновенные деформации и характеризуется наибольшими величинами условного модуля деформации.

При малых добавках электролитов (NaCl, СаСl2) суспензии теряют свою устойчивость. При обработке NaOH они характеризуются развитием больших упругих условно-мгновенных деформаций в результате самодиспергации. Увеличение гидратных оболочек вокруг кристаллов под действием NaOH сопровождается повышением эластических деформаций системы и резким уменьшением пластической прочности структуры с одновременным падением водоотдачи.

Большие изменения претерпевают концентрированные суспензии (пасты) монтмориллонита при замещении естественного обменного комплекса отдельными неорганическими катионами. Пасты гомоионных модификаций монтмориллонита с концентрацией последнего, соответствующей оптимальному развитию гидратных оболочек вокруг кристаллов, по энергии связи между частицами располагаются в следующий ряд: Al3+ > Mg2+ > Ca2+ > H+ > K+ > Na+ [3].

Развитие высокой энергии связи между частицами монтмориллонита обусловливается образованием коагуляционной структуры по типу «карточный домик», благодаря активному взаимодействию краевых частей кристаллов с поверхностью их базисных граней. Наибольшую прочность имеет структура, когда на краях частиц находится более или менее ясно выраженный положительный потенциал. Наибольшая его величина установлена для монтмориллонита в присутствии алюминиевых солей, поэтому А13+ – модификация обладает самой высокой энергией связи благодаря наиболее прочному коагуляционному сцеплению частиц через тонкие остаточные прослойки сольватных оболочек посредством сил электростатического взаимодействия.

Характерно, что гидрофильность, ионообменная способность и структурно-механические свойства значительно менее чувствительны к степени дисперсности кристаллов, чем к аномалиям в их строении, т. е. нестехиометрическим замещениям, неупорядоченности структур, характеру межслоевого комплекса. Более того, эти свойства имеют минимальные значения для структуры, в которой нет указанных несовершенств строения (пирофиллит), даже если степень дисперсности будет того же порядка, что и для неупорядоченных структур (монтмориллониты).

4.2 Физические свойства бентонитов

Различия в минеральном составе бентонитов и в структурных и кристаллохимических особенностях породообразующего монтмориллонита, порождают, различия и в физических свойствах бентонитов разных генетических типов.

4.2.1 Дисперсность

По гранулярному составу основная масса бентонитов состоит из мелкопелитовых частиц. Средневзвешенное содержание их постепенно уменьшается от бентонитов гидротермального к элювиальному типам. Так, более тонкодисперсны гидротермальные (62,3%), затем вулканогенно-осадочные (56,9%), далее терригенно- и коллоидно-осадочные (49,9%) и, наконец, элювиальные (39,2%) бентониты. Содержание предколлоидных и коллоидных частиц, в общем, подчеркивает отмеченную закономерность – уменьшение содержания их в бентонитах названных генетических типов. Наиболее качественные бентониты щелочного и смешанного состава, по сравнению со щелочноземельными, содержат в 1,5 раза больше коллоидных частиц. Алевритовые зерна в среднем для всех типов бентонитов не превышают 15%, а песчаные – 4% массы породы. Это позволяет отнести бентониты к слабоалевритовым и тонкодисперсным разностям [1].

В генетическом отношении можно оказать, что в процессе образования бентонитов происходит формирование их гранулярного и минерального состава, которые обусловливают друг друга. Чем больше в породе монтмориллонита, тем выше ее дисперсность. Это хорошо иллюстрирует тот факт, что практически мономинеральные бентониты являются вместе с тем монодисперсными.

4.2.2 Средняя плотность и пористость

Бентониты, как и любые глины, являются трехкомпонентной системой, состоящей из минерального скелета, воды и воздуха. Минеральные частицы бентонитов занимают лишь часть объема (55 – 68%), остальную часть объема составляют поры, заполненные водой, и небольшое количество (2%) воздуха.

Плотность бентонитов изменяется в среднем от 2,66 до 2,84 г/см3, постепенно увеличиваясь от гидротермально-метасоматических до элювиальных, что связано с увеличением содержания железа. Более значительны колебания средней плотности скелета 1,58 – 1,86 г/см3, а при естественной влажности 1,75 – 2,02 г/см3 [1].

Изменения средней плотности бентонитов зависят от плотности частиц, слагающих их. Повышение плотности бентонитов связано, кроме железа, с минералами-примесями, например с хлоритом, гидромусковитом, карбонатами кальция и магния, тяжелыми терригенными и аутогенными минералами. Чем больше в бентонитах минералов монтмориллонитовой группы, а также органических веществ, тем меньше будет их плотность.

В средних значениях бентониты характеризуются как среднепористые породы. Коэффициент пористости их колеблется в пределах от 0,48 до 0,80, а у железистых монтмориллонитов до 1 в среднем составляет 0,55. Соответственно изменяются и значения естественной пористости.

Пористость различных в генетическом отношении бентонитов неодинакова. Она отображает колебания гранулярного и минерального составов пород. Там, где больше содержится мелкопелитовых частиц, всегда больше породообразующего монтмориллонита и в соответствии с этим изменяется пористость. В рассматриваемом случае наибольшая пористость (44,4%) присуща элювиальным бентонитам. Близкими значениями пористости характеризуются осадочные (32,4%) и вулканогенно-осадочные (34,2%) бентониты. Гидротермальные бентониты обладают пористостью в среднем 32,9%.

Несмотря на значительную пористость, бентониты всех типов обладают переуплотненностью, коэффициент уплотненности их везде превышает 1 и в среднем равен 1,4.

При анализе изменения пористости в зависимости от уплотненности бентонитов необходимо учитывать, что породы за время своего существования значительно уплотнились под влиянием внешних нагрузок, дегидратации, цементации скелета и других факторов диагенеза.

Приблизительные значения начальной пористости при уплотнении бентонитов гидротермального типа составляют 81,0%, тогда как в остальных типах 65,6 – 67,3%. В процессе окаменения эта первоначальная пористость сократилась почти в 2 раза в гидротермальных, в вулканогенно-осадочных и осадочных бентонитах и в 1,5 раза в элювиальных бентонитах. Процесс уменьшения пористости сопровождался уменьшением мощности бентонитов по сравнению с их первоначальной мощностью. Так, степень сжатия слоя для гидротермальных бентонитов в среднем равна 69%, тогда как для вулканогенно-осадочных 48%, осадочных 52% и элювиальных 38%. Характеристика первоначальной мощности пород при пористости, отвечающей верхнему пределу пластичности, в среднем составляет у гидротермально-метасоматических бентонитов 322%, у вулканогенно-осадочных 192%, осадочных 207%,элювиальных 162%. Все вышеизложенное объясняет высокие показатели уплотненности, которые при повышенной пористости имеют значения более 1 (переуплотненные бентониты) [1].

4.2.3 Пластичность

Повышенная пластичность характерна для монтмориллонитовых глин и особенно бентонитов. Так, например, число пластичности уменьшается от гидротермальных (104,7%) до элювиальных (24,6%) и в среднем составляет 42%. Повышенная пластичность бентонитов обусловливается главным образом преобладанием в их составе мелкопелитовых, в том числе коллоидных частиц, а также спецификой породообразующего монтмориллонита. Присутствие в бентонитах значительного количества кварца, в том числе и в пелитовой фракции, способствует уменьшению пластичности. Это наглядно видно на примере элювиальных бентонитов, содержащих более 30% песчано-алевритовых зерен. Показатели числа и нижнего предела пластичности у осадочных бентонитов довольно близки между собой. Каждая из этих величин почти вдвое меньше верхнего предела пластичности. Однако у гидротермальных бентонитов число пластичности почти вдвое больше нижнего предела пластичности, а в вулканогенно-осадочных и особенно элювиальных меньше.

Нижний предел пластичности, или граница раскатывания, соответствует влажности, при которой бентонит переходит из пластического состояния в твердое. Эта влажность приблизительно отвечает значению максимальной молекулярной влагоемкости и потому приобретает важное значение. В этом случае нижний предел пластичности в среднем имеет значение у гидротермально-метасоматических бентонитов – 53,5%, в вулканогенно-осадочных до 39,7%, осадочных до 36,8% и элювиальных (по осадочным породам) – до 33%. Нижний предел пластичности элювиальных бентонитов по эффузивным породам 50,7%, что приближает их к показателям высококачественных бентонитов, имеющих вулканогенный источник. Таким образом, сопоставление показателей пластичности бентонитов позволяет устанавливать не только существенные отличия их друг от друга, но также давать в первом приближении качественную оценку сырья [1].

4.2.4 Набухаемость

Набухаемость основано на том, что кристаллическая решетка монтмориллонита проявляет способность к расширению в присутствии жидкости.

В средних значениях набухаемость для гидротермальных бентонитов составляет 12,8 раз, вулканогенно-осадочных 8,1 раз, в том числе щелочных разновидностей 10и щелочноземельных 3 раза. Осадочные и элювиальные бентониты набухают незначительно – в среднем не более чем в 3 раза. Набухаемость, при всем различии показателей не зависит ни от емкости обменных катионов, ни от заряда тетраэдрического слоя кристаллической решетки. Она связана с замещениями катионов в октаэдрах. Чем больше таких замещений, тем выше набухаемость монтмориллонита. Это свойство связывается с диссоциацией монтмориллонита, и чем она выше, тем больше набухаемость. Следовательно, наибольшая набухаемость натриевых монтмориллонитов по сравнению с кальциевыми объясняется наибольшей степенью диссоциации, в результате чего большое количество структурных единиц остается с отрицательным зарядом [1].

Другим характерным показателем набухаемости является число Enslin – зависимость числа сбрасывания окатышей на стальную плиту от набухаемости бентонита. Этот метод отличается высокой точностью и позволяет оценить качество бентонита. Число Enslin изменяется в широких пределах: у гидротермальных бентонитов составляет 320%, вулканогенно-осадочных 290%, осадочных 214% и элювиальных 179%. У высококачественных щелочных бентонитов число Enslin примерно равно 300% [5].

4.2.5 Коллоидальность

Высококачественные набухающие бентониты в среднем обладают коллоидальностью более 85%, гидротермальные 86,2%, вулканогенно-осадочные 98,0%, в то время как ненабухающие бентониты того же генетического типа – 40% (морские 35% и континентальные 44,5%). Щелочноземельные бентониты осадочного и элювиального типов характеризуются низкой набухаемостью и коллоидальностью, в среднем не превышающих 25%.

Коллоидальность так же, как и набухаемость, в основном зависит от степени диссоциации монтмориллонитов. Диссоциация происходит под действием молекул воды, которые своими отрицательно заряженными полюсами, притягиваясь к обменным катионам, стремятся оторвать их от анионов, находящихся на поверхности коллоидных частиц. Чем выше диссоциация, тем больше коллоидальность бентонита. Однако эта закономерность действует, как доказал, только в пределах одной и той же валентности и поэтому наиболее ярко проявляется у натриевых бентонитов [1].

5 Применение бентонитов

5.1 Строительные пластмассы

Строительные пластмассы – это одно из направлений, где используются бентониты. Добавление даже небольших количеств тонкодисперсной глины может способствовать получению безвредных для окружающей среды и недорогих пластмассовых изделий с улучшенными общими и специализированными физическими свойствами. Добавление глины может сделать пластмассы малопроницаемыми для жидкости и газа. Вместе с тем монтмориллонитовые глины имеют гидрофильную природу и поэтому оказываются технологически несовместимыми с полимерной матрицей. Однако если глина обработана определенным органическим ПАВ, состав, которого позволяет инертной глине лучше смешиваться с полимерами, то она может быть включена в технологическую смесь для получения конечного продукта. В частности гидрофобизируют органическим модификатором. В результате ионного обмена глина насыщается органическим катионом, в качестве которого может быть NH4+ или какой–либо объемный ароматический радикал. Органоглины совместимы с полимерными смесями и могут использоваться в пластмассовом производстве.

Кроме отмеченных выше преимуществ, введение в полимерную матрицу модифицированных глинистых малоразмерных частиц, способствует повышению огнестойкости пластмасс. Размер молекулы вводимого радикала оказывает существенное воздействие на термическую стабильность органоглины и соответственно на термостойкость нанокомпозиционного пластмассового материала.

Кроме повышения термостойкости, введение органоглины способствует улучшению абсорбционных свойств пластмасс, при этом повышается способность пластмассы поглощать вредные газы (газообразные продукты), образующиеся при частичном разложении синтезируемых нанокомпонентов.

Если смесь полимер – бентонит подвергается обжигу, то глина образует слой обожженного силикатного материала на внешней стороне изделия, повышая при этом его прочность и изолирующие свойства.

5.2 Бентонитовые суспензии

Бентонитовые суспензии довольно широко используются при проведении надземных и подземных строительных работ. При использовании глинистых суспензий в строительстве в настоящее время практически не учитываются тонкие детали минерального состава бентонитовых глин. В то же время необходимо учитывать особые свойства плейтлетов, которые участвуют в образовании глинистых частиц. На поверхности плейтлетов заряды распространены неравномерно, в результате чего образуются наноразмерные участки с различной силой взаимодействия. На поверхности в первую очередь будут заполняться те структурные позиции, в которых силы взаимодействия проявляются наиболее сильно. На этой основе могут быть созданы пленки с прочно закрепленным катионом с определенными свойствами. Однако величина поверхностного заряда может быть значительна, в этом случае взаимодействие в системе «молекула – наноразмерный участок поверхности» может оказаться столь велико, что заполнение свободных позиций на поверхности будет носить хаотический характер. В любом случае из рассмотренного выше правила следует, что, подбирая глину с максимальным поверхностным зарядом глинистых частиц и наиболее благоприятным с точки зрения модификации определенным катионом, глинистой частице можно придавать определенную структурную предрасположенность.

Если правильно использовать минералогические особенности глин можно улучшить качество гидроизоляционных покрытий при работах в грунтах с высокой водопроницаемостью. Наиболее простой вариант, когда бентонитовая смесь (суспензия) заливается в траншею или котлован. Через определенное время на поверхности системы «грунт – суспензия» возникает защитная пленка, играющая роль гидроизолятора. Во многих случаях для указанных целей используются бентонитовые глины наиболее низкого качества и без дополнительных модификаций.

В бентонитовых суспензиях используемых для строительных работ потенциально имеются плейтлеты и наноразмерные частицы. Для извлечения максимального эффекта подобные суспензии должны проходить предварительную подготовку в специальных отстойниках.

5.3 Гидроизоляторы

Так как в суспензии глинистые частицы или плейтлеты существуют в виде пленок, методом осаждения возможно создание многослойных пленок с заданными свойствами, например глинистых герметиков. Наиболее широко глинистые герметики применяются при гидроизоляции швов в конструкциях, работающих во влажных грунтах. При использовании пленок в качестве герметиков необходимо учитывать свойства плейтлетов отдельных частиц:

1. Ввиду неоднородности поверхностного заряда возможна организация определенных катионов на поверхности частиц, то есть наличие специфического взаимодействия обменных катионов на поверхности элементарного глинистого плейтлета и организации их в определенном порядке;
2. Путем подбора состава и сродства обменных катионов, входящих в межслоевое пространство возможно создание глинистых суспензий с максимальной набухаемостью;
3. В результате взаимодействия плейтлетов между собой возможно структурирование самой суспензии с образованием гелей с различной величиной тиксотропных свойств.

Учет указанных свойств способствует улучшению качества бентонита, который в настоящее время уже используется в специальных красках, обеспечивающих герметичность шва между отдельными деталями конструкции.

5.4 Строительная керамика

Некоторые разновидности бентонитов издавна использовались как один из главных компонентов строительной керамики различного назначения, например беложгущиеся бентониты Огланлинского месторождения в Туркмении. Высокая поверхностная адсорбция глинистыми частицами некоторых солей может использоваться при создании керамических масс со специальными свойствами, например на этой основе возможно производство прозрачной керамики.

5.5 Буровые растворы

Широкое применение бентониты нашли в нефтебуровых работах для приготовления глинистых растворов. Технические условия на глинистое сырье (ГОСТ 3226 – 77 [10]) и на глинопорошки (ТУ 39 – 043 – 74 [11]) предъявляют повышенные требования к бентонитам, которые подразделяются на четыре сорта в порошках, кроме того, выделяется и высший сорт.

Буровые растворы, изготовленные из бентонитов разных генетических типов, резко отличаются друг от друга. Плотность глинистых растворов у высококачественных щелочных гидротермальных и вулканогенно-осадочных бентонитов изменяется от 1,04 до 1,15. Выход глинистого раствора из 1 т составляет 9,5 – 15,7 м3/т, а содержание песка 0,6 – 5%. Из данных бентонитов получаются растворы первого сорта. Из бентонитов со смешанным обменным комплексом могут быть получены растворы первого – третьего сортов с выходом 6,3 – 12,6 м3/т. Щелочноземельные бентониты осадочного и элювиального типов отличаются низким качеством, из них могут быть получены буровые растворы только четвертого сорта. Плотность растворов при этом составляет 1,20 – 1,29, выход раствора 2,2 – 3,2 м3/т, при содержании песка 1,6 – 2,9%. Низкосортные растворы получаются из элювиальных бентонитов, образованных по эффузивным породам, тогда как бентониты, образованные по осадочным породам, для приготовления буровых растворов не пригодны из-за высокого содержания песка [1].

5.6 Производство железорудных окатышей

Принято считать, что натриевые бентониты наиболее пригодны для целей окомкования железорудных концентратов. Качество бентонита как связующей добавки определяется их набухаемостью.

Щелочные гидротермально-метасоматические и вулканогенно-осадочные морские бентониты характеризуются высоким качеством как связующая добавка для окомкования железорудных концентратов. Щелочноземельные, в том числе и типично кальциевые, практически мономинеральные их разновидности в окатышах также ведут себя превосходно. Осадочные бентониты, обладая, как правило, минимальным содержанием монтмориллонита, для целей окомкования в естественном состоянии не пригодны.

На качество бентонитов как связующей добавки в окомковываемой шихте влияют многие факторы. Основными критериями их качества являются: содержание монтмориллонита > 85%, содержание мелкопелитовых частиц должно быть не менее 50% массы породы [1].

5.7 Литейное производство

В литейном производстве, так же как и в любом другом, строго различаются щелочные бентониты (набухающие) и щелочноземельные (ненабухающие). Эти разновидности обладают различной способностью к дегидратации и в связи с этим характеризуются разной долговечностью и прочностью в литейных формах.

Связующие свойства лучше у щелочных бентонитов. Прочность формовочных смесей, приготовленных с ними, изменяется от 0,40 до 0,66 МПа в сухом состоянии. Смешанные бентониты придают прочность формовочным смесям в сухом состоянии 0,55 МПа, тогда как кальциевые разновидности 0,44 – 0,50 МПа. Осадочные щелочноземельные бентониты придают прочность формовочным смесям в сухом состоянии 0,40 – 0,70 МПа. Прочность сухих форм с использованием элювиальных бентонитов 0,37 – 0,48 МПа.

Приведенные данные позволяют отнести все исследованные глины к формовочным бентонитам прочно- и среднесвязующим во влажном и сухом состоянии со средним и высоким содержанием вредных примесей.

Исследованные бентониты могут применяться для приготовления форм, для отливки как стального, так и чугунного литья. При этом для стального литья предпочтение отдается щелочным бентонитам. Для производства мелкого чугунного литья широко используются кальциевые бентониты. Для крупных чугунных отливок рекомендуются натриевые бентониты или смесь обеих разновидностей.

Кальциевый бентонит, кроме того, можно использовать для литья цветных металлов, за исключением сплавов никеля с высокой температурой плавления.

Заключение

Производство наночастиц из бентонита сложный процесс, основанный на использовании тонких технологий, требующих глубоких научных исследований, а главное знание минералогии бентонита.

Бентонитовая глина является своеобразным полуфабрикатом или основой для промышленного производства наночастиц. Наноматериалы могут изготавливаться и использоваться в виде порошков, пленок, покрытий, а также объемно-структурированных, тонкозернистых соединений. При получении из бентонитовой глины нанопорошков целесообразно осуществлять наноструктурную подготовку в специальных механических активаторах (типа планетарных вибромельниц). Использование бентонита в строительных нанокомпозитах типа пластмасс и специальных суспензий требует разработки технологии получения устойчивых во времени нанопленок с заданными свойствами.

Наноматериалы могут производиться как путем синтеза нового материала, так и путем деформирования материала с известной структурой. Малый размер зерен обуславливает большую протяженность межзерновых границ раздела. Сами же зерна могут иметь различные дефекты, количество и распределение которых иное чем в крупных зернах. Поэтому в настоящее время уменьшение размера зерен рассматривается как эффективный метод изменения свойств твердого тела.

Список литературы

1. Кирсанов Н.В. Генетические типы и закономерности распространения месторождений бентонитов в СССР / Н.В. Кирсанов, М.А. Ратеев, А.А.Сабитов и др. – М.: Недра, 1981, – 214 с.
2. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов / Под ред. Г. Брауна, – М.: МИР, – 1965, – 307 с.
3. Берри Л.Г. Минералогия / Л.Г. Берри, Б.Г. Мейсон, Р.В. Дитрих, – М.: МИР, – 1987, – 603 с.
4. Грим Р.Э. Минералогия и практическое применение глин / Р.Э. Грим, – М.: МИР, – 1967, – 264 с.
5. Котельников Д.Д. Глинистые минералы осадочных горных пород / Д.Д. Котельников, А.И. Конюхов, – М.: Недра, – 1986, – 247 с.
6. Куковский Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов / Е.Г. Куковский, – К.: Наукова думка, – 1966, – 128 с.
7. Осипов В.И. Микроструктура глинистых пород / В.И. Осипов, В.Н. Соколов, Н.А. Румянцева, – М.: Недра, – 1989, – 211 с.
8. Брегг У.Л. Кристаллическая структура минералов / У.Л. Брегг, Г.Ф. Кларингбулл, – М.: МИР, – 1966, – 389 с.
9. Сребродольский Б.И. Загадки минералогии / Б.И. Сребродольский, – М.: Наука, – 1987, – 160 с.
10. ГОСТ 3226 – 77. Глины формовочные. Технические условия.
11. ТУ 39 – 043 – 74. Глинопорошки для буровых растворов.