

В. В. Кочубей<sup>1</sup>, Я. В. Яремчук<sup>2</sup>, С. Г. Ягольник<sup>1</sup>, М. С. Мальований<sup>1</sup>, А. І. Манчак<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Національний університет “Львівська політехніка”,

кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії,

кафедра підприємництва та екологічної експертизи товарів,

кафедра екології та збалансованого природокористування,

<sup>2</sup> Інститут геології і геохімії горючих копалин Національної академії наук України

viktoria.v.kochubei@lpnu.ua

## ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗБАГАЧЕНОЇ МОНТМОРИЛОНІТОМ ГЛИНИ ОКОЛИЦІ МІСТА ХМЕЛЬНИЦЬКОГО

<https://doi.org/10.23939/ctas2022.02.005>

Методами X-променевого фазового та комплексного термічного аналізів встановлено, що фракція глини Хмельниччини з розміром частинок  $\leq 0,5 \cdot 10^{-6}$  м представлена Са, Mg-формою монтморилоніту залізного типу. Міжшарові проміжки мінералу частково заповнені інтеркальованими природними органічними речовинами. Обмінну ємність монтморилоніту визначено за результатами фотоколориметричних досліджень сорбції барвника метиленового блакитного, підтвердженими даними термогравіметрії. Досліджену глину за здатністю мінералу, що домінує, утворювати органо-мінеральні комплекси рекомендовано застосовувати в природоохоронних цілях як інженерний метод захисту від фільтрату полігонів і звалищ, облаштовуючи на них протифільтраційні екрани.

**Ключові слова:** монтморилоніт; термічний аналіз; X-променеви фазовий аналіз; сорбція; катіонні барвники.

### Вступ

Глини – цікаві об’єкти досліджень в області фізичної та колоїдної хімії дисперсних систем. Вони є складними багатокомпонентними системами, представлені асоціаціями глинистих і неглинистих мінералів, аморфних органічних сполук та неорганічних речовин [1]. Для практичного застосування важливі бентонітові глини, основним породоутворювальним мінералом яких є монтморилоніт (ММТ).

Монтморилоніт – шаруватий алюмосилікат, дрібнодисперсний із великою питомою поверхнею. Структура ММТ представлена двома шарами силіцій-оксигенових тетраєдрів, між якими розташований шар алюміній-оксигенових октаєдрів. Нестехіометричні ізоморфні заміщення в октаєдричних позиціях іонів  $Al^{3+}$  іонами  $Mg^{2+}$  чи  $Fe^{2+}$  приводять до виникнення структурного негативного заряду, який урівноважується гідратованими міжшаровими катіонами  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  та ін. Залежно від типу катіонів у обмінних позиціях структури розрізняють Са-, Mg-, Na-форми монтморилонітів [2]. Монтморилоніти є

лабільними мінералами із вираженими катіонообмінними властивостями, їхня структура здатна сорбувати активними центрами зовнішніх та внутрішніх базальних площин органічні катіони та полярні нейтральні молекули [3, 4].

Наявність великих промислових родовищ бентонітових глин на Україні, низька собівартість їх видобування, високі адсорбційні, іонообмінні та каталітичні властивості бентонітових глин зумовлюють їх використання у багатьох галузях народного господарства.

Природні та активовані бентонітові глини широко застосовують у природоохоронних цілях під час створення геохімічних бар’єрів, щоб запобігти міграції радіонуклідів та інших токсичних речовин [5]. Збагачені монтморилонітом бентонітові глини слугують для створення сучасних наноконпозиційних полімерних матеріалів [6]. Модифікуванням бентонітових глин органічними сполуками отримують ефективні органо-мінеральні сорбенти, які широко використовують для вилучення іонів важких металів зі стічних вод [7].

Кристалохімічні особливості монтморилоніту великою мірою залежать від геологічних умов формування глинистої породи. Під час розвідування нового родовища бентонітів важливо визначити, який мінерал домінує, його різновид, структурний тип та адсорбційну здатність. Для встановлення асоціації мінералів у глинистій складовій породи та вивчення її властивостей широко використовують сучасні фізико-хімічні методи дослідження, які дають можливість дослідити структуру породотворювального мінералу та виявити, як він взаємодіє із різними сполуками.

**Мета дослідження** – здійснити збагачення глини околиці міста Хмельницького основним породотворювальним мінералом (монтморилонітом) та за допомогою фізико-хімічних методів аналізу дослідити сорбційні властивості збагаченої глинистої породи.

#### **Матеріали та методи досліджень**

Об'єктом дослідження були глинисті породи з лівого берега верхів'я річки Південний Буг (околиці м. Хмельницький). Досліджені відклади не виходять на поверхню, а розкриті лише пошуково-розвідувальними свердловинами. Ми вивчали глини із глибини 31 м.

Природний матеріал, за гранулометричним складом близький до суглинку, збагачували глинистою складовою методом седиментації грубодисперсної фази, яка містить кварц, польовий шпат та кальцит [8]. Для цього породи відмочували в дистильованій воді за співвідношення твердої та рідкої фаз 1:10. Отриману суспензію відстоювали впродовж 20 хв і відбирали верхній шар, представлений частинками  $\leq 10 \cdot 10^{-6}$  м.

Для збагачення проб ММТ виділяли різні за дисперсністю фракції глинистої складової – пеліту. Вміст монтморилоніту у пробах зростав зі зменшенням розміру диспергованих частинок.

Дослідження виконували на фракціях із розміром частинок  $\leq 5 \cdot 10^{-6}$  м (зразок 1) та  $\leq 0,5 \cdot 10^{-6}$  м (зразок 2), виділених із суспензії з частинками  $\leq 10 \cdot 10^{-6}$  м за допомогою центрифугування (центрифуга ОПН-8УХЛН.2). Для цього глинистий матеріал ділили порівну. Першу частину центрифугували впродовж 30 с зі швидкістю 1000 об./хв (суспензія над осадом – фракція  $\leq 5 \cdot 10^{-6}$  м). Другу частину центрифугували 12 хв зі швидкістю

2000 об./хв, після чого у завислому стані перебували лише частинки  $\leq 0,5 \cdot 10^{-6}$  м. Осад в обох випадках вилучали, а високодисперсні фракції осаджували під дією гравітаційних сил і висушували за температури  $50^{\circ}\text{C}$  упродовж 3 год.

Розмір частинок отриманих фракцій розраховували за методикою [9] із використанням рівняння Сведберга, в якому враховували геометричні параметри центрифуги ОПН-8УХЛН.2, а саме віддаль від осі обертання центрифуги до нижнього та верхнього рівнів суспензії.

Х-променеві дифрактометричні дослідження виконували на дифрактометрі АДП-2.0 (Fe-антикатод, Мп-фільтр, 30 кВ, 12 мА) із комп'ютерним забезпеченням для сканування та запису дифракційної картини. Мінерал групи монтморилоніту та змішаношаруваті утворення з лабільною компонентою діагностували за поведінкою рефлексу 001 в області малих кутів на дифрактограмах орієнтованих препаратів – повітряно-сухих, насичених етан-1,2-діолом і відпалених за температури  $550^{\circ}\text{C}$  упродовж 1 год. Орієнтовані препарати (плівка із частинок, орієнтованих базальними поверхнями паралельно до площини пікладки) готували із глинистої суспензії (співвідношення рідкої та твердої фаз 1:10) гравітаційним осадженням. Ди- чи триоктаедричний тип глинистих мінералів встановлювали за положенням рефлексу 060 на дифрактограмі неорієнтованого препарату. Останній готували із фракції  $\leq 5 \cdot 10^{-6}$  м, насипаючи на шагрєневу поверхню із в'язким аморфним гелем та струшуючи незакріплені частинки. Дифрактограма такого неорієнтованого зразка відображає рефлекси із індексами hkl [10]. Кількісний розподіл мінералів у пелітовій фракції визначали за допомогою програмного забезпечення PyXRD, що ґрунтується на моделюванні одновимірних дифрактограм шаруватих алюмосилікатів [11]. Під час Х-променевого дослідження органоглини, отриманої в результаті сорбції монтморилонітом барвника МБ, базальної орієнтації частинок органоглини з розміром  $\leq 0,5 \cdot 10^{-6}$  м досягали гравітаційним їх осадженням із водної фази.

Сорбцію різними фракціями пеліту барвника метиленового блакитного (МБ) здійснювали впродовж двох діб за методикою [12]. Наважка повітряно-сухих зразків пеліту становила 0,2 г, об'єм розчину барвника метиленового – 20 см<sup>3</sup>. Початкові концентрації розчинів МБ у сорбцій-

них експериментах із фракцією  $\leq 5 \cdot 10^{-6}$  м становили 0,78; 3,13; 3,44; 3,75; 3,91 ммоль/дм<sup>3</sup>, а із фракцією  $\leq 0,5 \cdot 10^{-6}$  м дорівнювали 0,78; 4,1; 4,6; 6,25; 7,37; 7,82; 7,99; 8,10 ммоль/дм<sup>3</sup>. Рівноважний розчин відділяли від дисперсної фази центрифугуванням упродовж 1 год (5000 об./хв). Величину сорбції МБ визначали за різницею концентрацій вихідного та рівноважного розчинів барвника. Рівноважну концентрацію барвника в розчині знаходили фотоколориметричним методом (фотоколориметр Т-105, довжина скляної кювети 30 мм) за довжини світлової хвилі 582 нм. Сорбцію МБ вивчали за рН = 6,5.

Комплексний термічний аналіз зразків природного пеліту та органомонтморилоніту, отриманого в результаті адсорбції глинистих частинок  $\leq 0,5 \cdot 10^{-6}$  м барвника МБ, здійснювали на дериватографі Q-1500 системи "Паулік – Паулік – Ердей", з'єднаному із персональним комп'ютером. Дослідження виконували в інтервалі температур 20–1000 °С в атмосфері повітря. Швид-

кість нагрівання зразків становила 5 °С за хвилину. Маса зразків різних фракцій природного пеліту становила 500 мг, маса зразка органомінерального комплексу – 200 мг. Еталонною речовиною слугував алюміній оксид.

### Результати досліджень та їх обговорення

За даними X-променевого фазового аналізу глиниста фракція  $\leq 5 \cdot 10^{-6}$  м представлена монтморилонітом (40 %), гідрослюдою (15 %), каолінітом (10 %) та неупорядкованим змішаношаруватим утворенням гідрослюда – монтморилоніт (35 %). Із неглинистих мінералів наявні незначні домішки кальциту і польового шпату (рис. 1). Мінерали діагностовано за міжплощинними відстанями ( $d$ ), значення яких визначено за положенням дифракційних максимумів на кутах сканування ( $2\theta$ ). Співвідношення між  $d$  і значеннями кутів дифракції подано в табл. 1. Відповідності між цими величинами розраховано за рівнянням Вульфа – Брега.

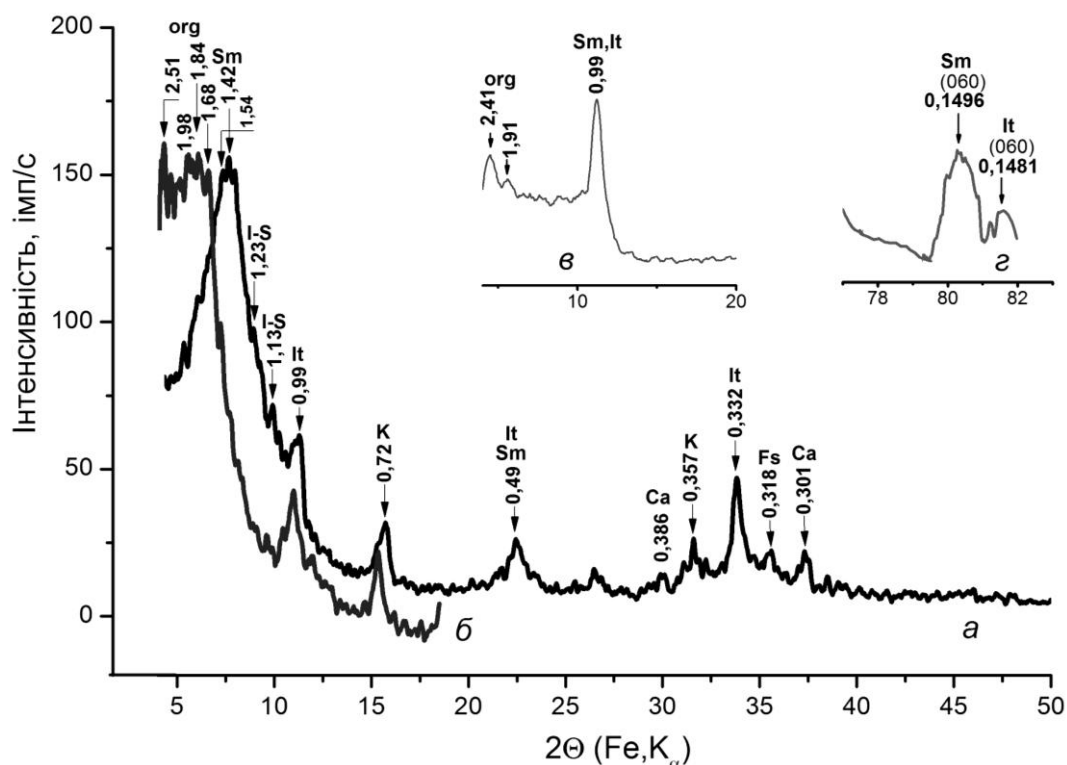


Рис. 1. X-променеві дифрактограми фракції  $\leq 5 \cdot 10^{-6}$  м (зразок 1).

Орієнтовані препарати: а – повітряно-сухий; б – насичений етан-1,2-діолом;

в – відпалений за 550 °С впродовж 1 год; г – неорієнтований препарат. Позначення ідентифікованих фаз: Sm – монтморилоніт; It – гідрослюда; К – каолініт; I-S – змішаношарувате утворення гідрослюда – монтморилоніт; Fs – польовий шпат; Ca – кальцит; org – серія відбитків; спричинена впливом органічних сполук. Значення рефлексів відповідають міжплощинним відстаням; нм

Монтморилоніт виявлено за поведінкою першого базального рефлексу (001). На X-променевої дифрактограмі повітряно-сухого препарату цей рефлекс проявляється у вигляді широкої лінії в інтервалі міжплощинних віддалей ( $d$ ) 1,42–1,54 нм. Ці значення відповідають розміщенню в міжшаровому прошарку структури мінералу об-

мінних катіонів  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{Mg}^{2+}$ , здатних утримувати по дві молекули води [10]. Екстремум, який відповідає міжплощинній віддалі 1,54 нм, зумовлений наявністю у структурі мінералу обмінних катіонів  $\text{Ca}^{2+}$ , а екстремум, який відповідає міжплощинній віддалі 1,42 нм, вказує на наявність в обмінних позиціях катіонів  $\text{Mg}^{2+}$  (рис. 1, 2).

Таблиця 1

**Відповідність міжплощинних віддалей кристалічних структур мінералів та кутів X-променевої дифракції у разі Fe,  $K_{\alpha}$  випромінювання**

Мінерал*	Міжплощинна відстань ( $d$ ), нм/кути дифракції ( $2\theta$ ) °															
	2,51/ 4,40	2,40/ 4,6	2,21/ 5,0	2,05/ 5,4	1,98/ 5,6	1,84/ 6,0	1,68/ 6,6	1,65/ 6,5	1,58/ 7,0	1,54/ 7,2	1,50/ 7,4	1,46/ 7,6	1,42/ 7,8	0,49/ 22,4		0,1496/ 80,4
ММТ																
Г-М									1,58/ 7,0	1,54/ 7,2	1,23/ 9,0	1,20/ 9,2	1,18/ 9,4	1,13/ 9,8		
Гд											1,05/ 10,6	1,01/ 11,0	0,99/ 11,2	0,49/ 22,4	0,332/ 33,8	0,1481/ 81,4
Кн													0,72/ 15,4		0,357/ 31,4	
Кц														0,383/ 29,2	0,301/ 37,4	
П/ш															0,318/ 35,4	

\* Позначення мінералів: ММТ – монтморилоніт; Г-М – змішаношарувате утворення гідрослюда – монтморилоніт; Гд – гідрослюда; Кн – каолінит, Кц – кальцит; П/ш – польовий шпат. Інтенсивності ліній рефлексів відображено на X-променевої дифрактограмах (рис. 1 і 2).

Із насиченням етан-1,2-діолом міжплощинна віддаль зростає до 1,68 нм, що відповідає введенню у міжшаровий простір двох шарів молекул  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ . Збільшення значення  $d$  рефлексу 001 ще раз підтверджує, що в обмінному комплексі мінералу містяться іони з координаційним числом 6:  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{Mg}^{2+}$ . Термічна обробка препарату спричиняє зменшення базальної міжплощинної віддалі до 0,99 нм, що характерно для безводного монтморилоніту.

Серія ліній поганої роздільної здатності на дифрактометричних кривих з боку малих кутів, як на схилі рефлексу вихідного спектра (2,05; 1,84 та 1,65 нм), так і на спектрі після насичення (2,51; 2,40; 2,21 та 1,84 нм) (рис. 2), є ознакою сорбції природних органічних речовин (ОР) монтморилонітом [13].

Лінія 0,1496 нм на дифрактограмі неорієнтованого препарату характеризує діоктаедричний тип структури монтморилоніту (рис. 1,  $d$ ).

Невпорядковане змішаношарувате утворення гідрослюда – монтморилоніт, тобто фаза, що представлена нерівномірним чергуванням гідрослюдистих та монтморилонітових пакетів [10], визначене за рефлексами із  $d$  1,23; 1,20 та 1,18; 1,13; 1,11 нм на правому схилі монтморилонітового рефлексу, які після насичення етан-1,2-діолом набувають значень 1,58; 1,53 нм, а після відпалювання (втрати набряклими пакетами міжшарової води) збігаються із екстремумом гідрослюди – 0,99 нм (рис. 1, 2).

Гідрослюду виявлено за рефлексами 0,99; 0,49; 0,332 нм, які не змінюють свого розташу-

вання під час насичення етан-1,2-діолом і термооброблення (рис. 1). За положенням рефлексу 060 на дифрактограмі неорієнтованого препарату (0,1481 нм) визначено, що гідрослюда є диоктаедричною (рис. 1, з).

Каолініт діагностовано в пробі за базальними відбитками 0,72; 0,357 нм на дифрактограмі повітряно-сухого препарату, які не зміщуються із насиченням етан-1,2-діолом. Після прожарювання

за 550 °С рефлекси каолініту зникають, що відповідає повному руйнуванню структури (рис. 1).

За даними X-променевого фазового аналізу, глиниста фракція з розміром частинок  $\leq 0,5 \cdot 10^{-6}$  м близька до мономінеральної й представлена монтморилонітом із незначними домішками гідрослюда та каолініту (рис. 3). Співвідношення між значеннями  $d$  і кутів дифракції подано у табл. 2.

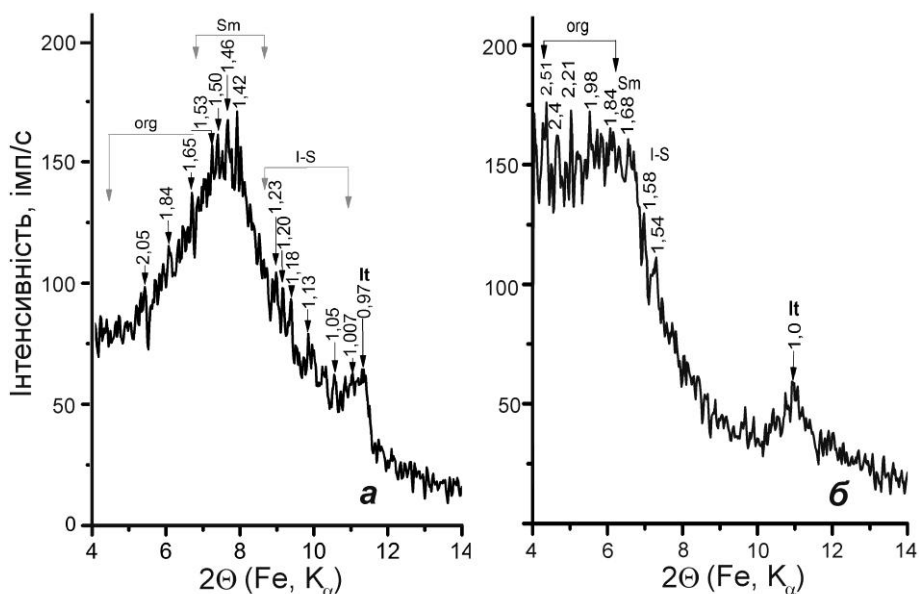


Рис. 2. X-променеві дифрактограми фракції  $\leq 5 \cdot 10^{-6}$  м (зразок 1) в області малих кутів. Орієнтовані препарати: а – повітряно-сухий; б – насичений етан-1,2-діолом. Значення рефлексів на рисунку відповідають міжплощинним відстаням, нм

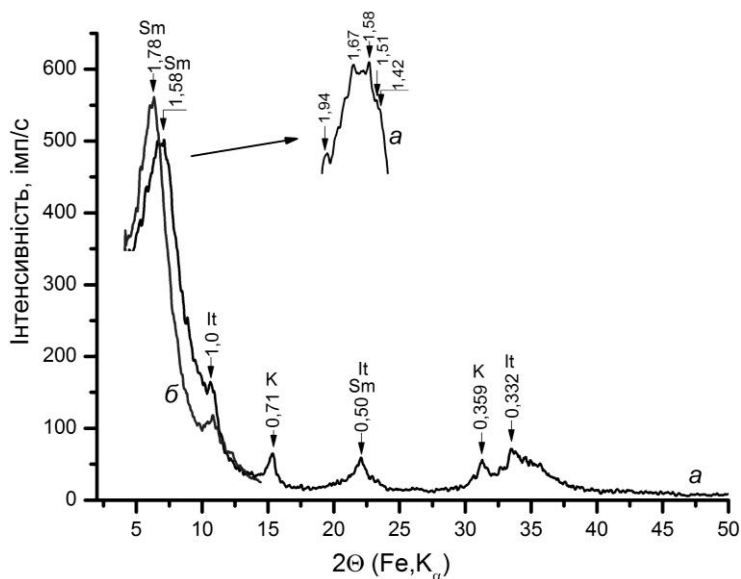


Рис. 3. X-променеві дифрактограми фракції  $\leq 0,5 \cdot 10^{-6}$  м (зразок 2) Орієнтовані препарати: а – повітряно-сухий; б – насичений етан-1,2-діолом. Значення рефлексів на рисунку відповідають міжплощинним відстаням, нм

**Відповідність міжплощинних віддалей кристалічних структур монтморилоніту й органо-мінерального комплексу та кутів X-променевої дифракції за Fe, K<sub>α</sub> випромінювання**

Монтморилоніт (повітряно-сухий і насичений етан-1,2-діолом)	d, нм 2θ, °	1,94 5,7	1,78 6,2	1,67 6,6	1,58 7,0	1,51 7,4	1,42 7,8	0,50 22,2
Органо-мінеральний комплекс	d, нм 2θ, °	2,77 4,0	2,51 4,4	2,21 5,0	2,05 5,4	1,76 6,3		

*Примітки:* розрахунок відповідностей виконано за рівнянням Вульфа – Брега; інтенсивності ліній рефлексів відображено на X-променевих дифрактограмах (рис. 3 і 7).

На вершині основного базального рефлексу можна розрізнити скупчення екстремумів (рис. 3, а), серед яких лінії, що відповідають міжплощинним віддалям 1,42 і 1,51 нм, підтверджують Са, М-форму монтморилоніту, а набір ліній, що відповідають міжплощинним віддалям 1,58–1,67 нм, вказує на можливу координацію природної ОР обмінними катіонами. Насичення етан-1,2-діолом гомогенізує міжшаровий простір, й інтенсивність рефлексу 001 зростає.

Результати X-променевого фазового аналізу зразків пеліту підтверджуються даними термічного аналізу. Термограму зразка глинистої фракції з розміром частинок  $\leq 5 \cdot 10^{-6}$  м (зразок 1) наведено на рис. 4.

Інтенсивна втрата маси зразка (7,80 %) в температурному інтервалі 20–226 °С відповідає виділенню монтморилонітом, змішаношаруватим утворенням гідрослюда – монтморилоніт та гідрослюдою міжшарової води. В цьому ж температурному інтервалі можливе виділення залишків поверхневої води. Цей процес супроводжується чітким екстремумом на кривій ДТГ та глибоким ендотермічним ефектом на кривій ДТА.

Втрата маси зразка в температурному інтервалі 226–400 °С (1,50 %) відповідає термоокиснювальній деструкції органічної речовини, адсорбованої поверхнею глинистих частинок [14]. Цей процес супроводжується яскравим екзотермічним ефектом на кривій ДТА, із максимумом за температури 320 °С.

Інтенсивна втрата маси зразка 1 (4,07 %) у температурному інтервалі 400–590 °С відповідає втраті конституційної води глинистими мінералами [15]. В цьому ж температурному інтервалі відбувається термоокиснювальна деструкція та згорання природних ОР, інтеркальованих у між-

шарові проміжки монтморилонітом та змішаношаруватих утворень гідрослюда – монтморилоніт [16]. В описаному температурному інтервалі екзотермічний ефект згорання природної ОР накладається на ендотермічний ефект дегідроксилації глинистих мінералів. Оскільки руйнування структури глинистих мінералів відбувається інтенсивніше, ніж згорання міжшарової ОР, то на кривій ДТА з'являється чіткий ендотермічний ефект з основним максимумом за температури 520 °С.

Наявність у зразку домішок каолініту підтверджується втратою маси зразка (2,14 %) в температурному інтервалі 595–690 °С [15], яка супроводжується чітким екстремумом на кривій ДТГ, з максимумом за температури 650 °С, та ендотермічним ефектом на кривій ДТА. В цьому ж температурному інтервалі також продовжується згорання залишків природних ОР, сорбованих міжшаровими проміжками глинистих мінералів, здатних до набрякання [16].

Наявність пелітоморфного кальциту в пробі зумовлює втрату маси зразка в температурному інтервалі 690–800 °С (1,73 %), якій відповідає чіткий екстремум на кривій ДТГ, з максимумом за температури 730 °С, та ендоефект на кривій ДТА [17].

На рис. 5 подано термограму зразка глинистої фракції  $\leq 0,5 \cdot 10^{-6}$  м (зразок 2). Вигляд кривих на термограмах зразків 1 і 2 дещо відрізняється, що свідчить про різний мінеральний склад зразків.

На термограмі зразка 2 не помітно ендотермічних ефектів, які відповідають розкладу каолініту та дисоціації кальциту. Отже, ці мінерали у пелітовій фракції  $\leq 0,5 \cdot 10^{-6}$  м відсутні або містяться у вигляді незначних домішок.

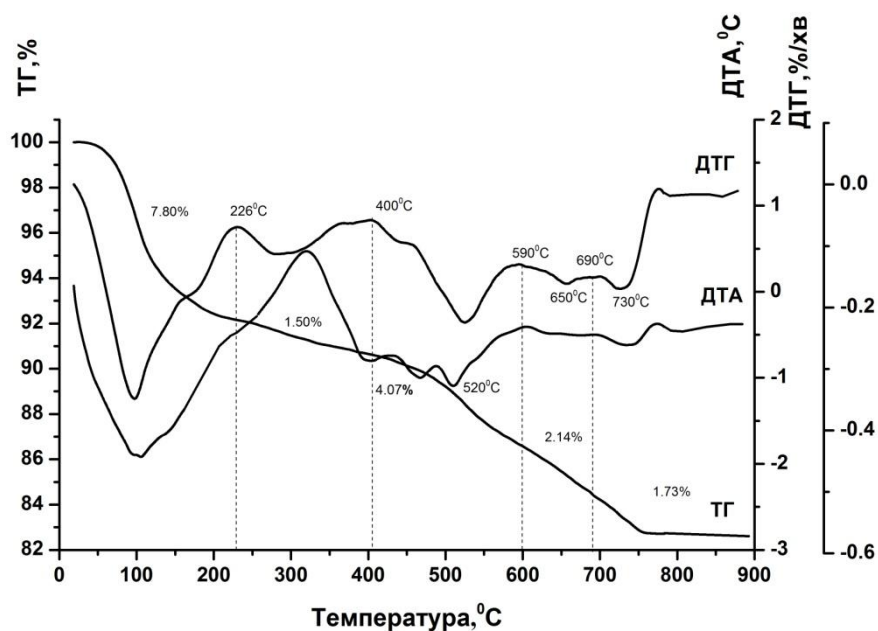


Рис. 4. Термограма зразка фракції  $\leq 5 \cdot 10^{-6}$  м (зразок 1)

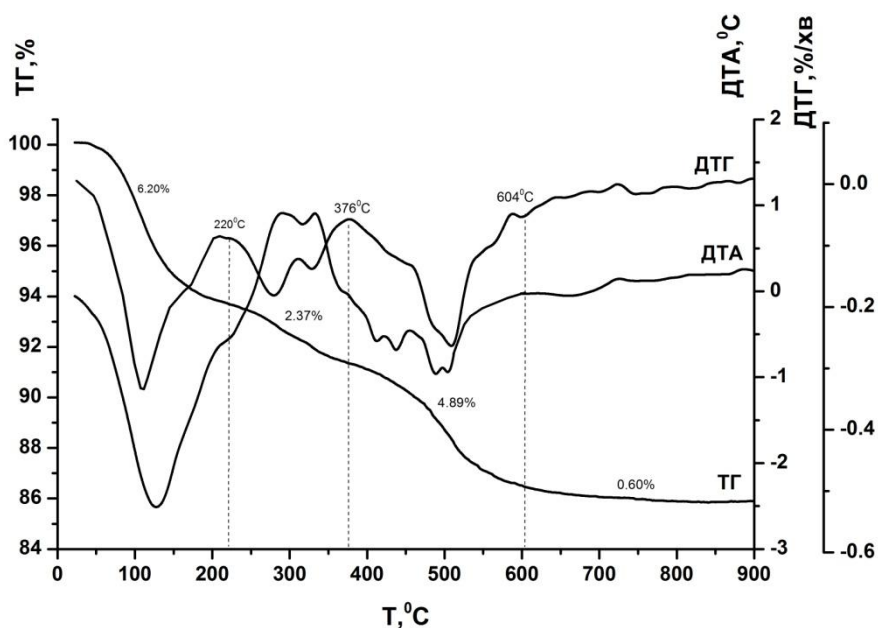


Рис. 5. Термограма зразка фракції  $\leq 0,5 \cdot 10^{-6}$  м (зразок 2)

Втрата маси зразка 2 (6,20 %) в температурному інтервалі 20–220 °С відповідає виділенню глинистими мінералами міжшарової води, що супроводжується глибоким ендотермічним ефектом на кривій ДТА. На кривій ДТГ з'являється стрімкий екстремум із характерним вигином за температури 159 °С, що свідчить про Са-Mg природу обмінних катіонів монтморилоніту. За температур, нижчих за 159 °С, монтморилоніт втрачає перший шар координованих

молекул води. В цьому ж температурному інтервалі можлива втрата залишків поверхневої води. Наступний шар молекул води втрачається за вищих температур [18].

У температурному інтервалі 220–376 °С відбувається термоокиснювальна деструкція природної ОР, адсорбованої поверхнею частинок зразка 2. Цей процес супроводжується появою екзотермічного ефекту на кривій ДТА та подвійним екстремумом на кривій ДТГ, який свідчить

про складну природу зв'язаної ОР. Інтенсивніша втрата маси зразка 2 (2,37 %), порівняно зі зразком 1 (1,50 %), зумовлена переважанням у ньому вмісту ММТ. Монтморилоніти відзначаються високою дисперсністю, розвиненою поверхнею поділу фаз та підвищеною здатністю адсорбувати органічні сполуки.

Втрата маси (4,89 %) зразка 2 в температурному інтервалі 376–604 °С відповідає виділенню конституційної води основним породоутворювальним мінералом глинистої складової – ММТ [15]. Невисока термічна стійкість монтморилоніту зумовлена значною присутністю іонів  $Fe^{3+}$  в октаедричних позиціях мінералу. Ізоморфне заміщення типу  $Al^{3+}, Mg^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  спричиняє зниження термічної стійкості монтморилоніту та зміщення дегідроксилації мінералу в область низьких температур [19].

Процес руйнування структури ММТ супроводжується згоранням природної ОР, абсорбованої лабільними проміжками мінералу.

Більша втрата маси зразка 2 в температурному інтервалі 376–604 °С (4,89 %), порівняно зі зразком 1 (4,07 %), може свідчити про переважання у цій фракції монтморилонітової складової, яка має високу здатність утримувати в лабільних проміжках ОР.

Руйнування монтморилонітових пакетів та згорання залишків природної ОР продовжується в температурному інтервалі 604–800 °С. Йому відповідає поступова втрата маси (0,6 %) зразка. В цьому ж температурному інтервалі також відбувається розклад каолініту, кількість якого у зразку 2 невелика.

Отже, за даними Х-променевого та термічного аналізів виявлено, що фракція пеліту  $\leq 0,5 \cdot 10^{-6}$  м представлена здебільшого Са, Mg-формою монтморилоніту, який є основним породоутворювальним мінералом досліджуваної глинистої породи. В деяких міжшарових проміжках мінералу наявні природні ОР, здатні взаємодіяти із базальною поверхнею ММТ за участю різних типів сил – кулонівських, Ван дер-Ваальса, водневих зв'язків, іон-дипольних взаємодій [20].

У роботі описано фотоколориметричні дослідження адсорбційної здатності зразків пеліту відносно барвника метиленового блакитного із використанням різних за дисперсністю фракцій

глинистої складової породи. На рис. 6 наведено ізотерми адсорбції МБ, які відображають залежність величини адсорбції від рівноважної концентрації МБ у розчині. За виходом ізотерм на горизонтальне плато знаходили максимальне значення адсорбції барвника МБ.

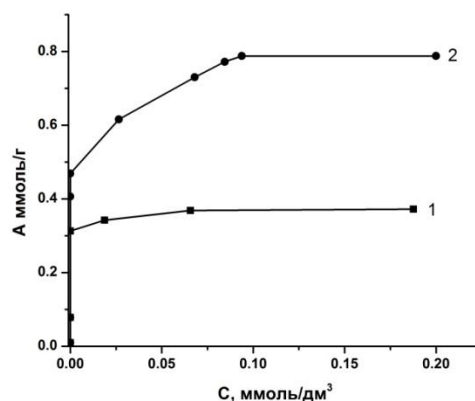


Рис. 6. Ізотерми адсорбції барвника МБ: 1 – фракція  $\leq 5 \cdot 10^{-6}$  м; 2 – фракція  $\leq 0,5 \cdot 10^{-6}$  м

Для зразка 1 із розміром глинистих частинок  $\leq 5,0 \cdot 10^{-6}$  м максимальне значення адсорбції становило 0,37 ммоль/г. Для зразка 2, частинки якого мають розмір  $\leq 0,5 \cdot 10^{-6}$  м і який близький за складом до чистого ММТ, максимальне значення адсорбції – 0,78 ммоль/г.

Із метою обґрунтування результатів фотоколориметричних досліджень у роботі виконано Х-променеви фазовий аналіз органоглини (фракція  $\leq 0,5 \cdot 10^{-6}$  м), утвореної за початкової концентрації розчину барвника МБ 8,1 ммоль/дм³.

На Х-променеви дифрактограмі органоглини спостерігається зміщення основного базального рефлексу 001 в область малих кутів, частина міжплощинних віддалей зростає до 1,76 нм і більших значень. Із урахуванням товщини силікатного шару 0,92 нм та поперечних розмірів молекул метиленового блакитного 0,42 нм [12] можна припустити, що в деяких лабільних проміжках ММТ у результаті адсорбції формуються два шари катіонів МБ [2, 3].

На основі результатів Х-променевого фазового аналізу можна стверджувати, що катіони метиленового блакитного не тільки сорбуються зовнішньою поверхнею глинистих частинок, але й частково здатні проникати в міжшарові проміжки ММТ, заміщуючи в іонообмінних позиціях



іони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ . У результаті сорбції глинистими частинками катіонів барвника МБ утворюються органо-мінеральні комплекси.

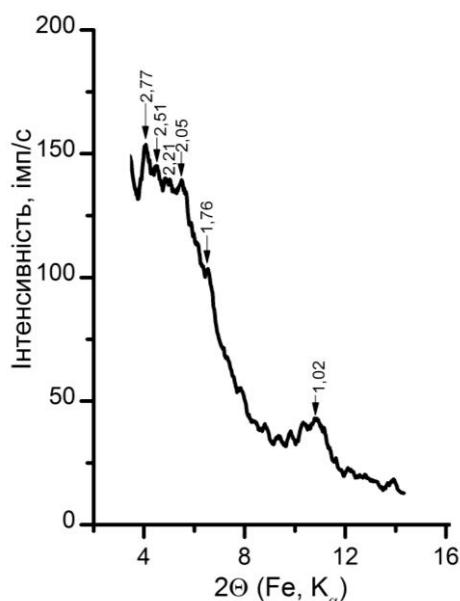


Рис. 7. X-променева дифрактограма органо-мінерального комплексу з розміром частинок  $\leq 0,5 \cdot 10^{-6}$  м, утвореного за початкової концентрації розчину барвника МБ 8 ммоль/дм<sup>3</sup>

Більша сорбційна здатність відносно МБ зразка 2, порівняно зі зразком 1, зумовлена більшим вмістом у ньому ММТ, який здатний активно брати участь в катіонному обміні.

Максимальне значення сорбції метиленового блакитного (0,78 ммоль/г) для фракції  $\leq 0,5 \cdot 10^{-6}$  м, яка за складом близька до мономінеральної та представлена переважно монтмо-

рилонітом, приймали таким, що дорівнює обмінній ємності (ОЄ) ММТ. Отримане значення ОЄ дещо знижене порівняно із ОЄ лужноземельних бентонітів деяких інших відомих родовищ [12], що можна пояснити впливом на катіонообмінні процеси природних ОР, зв'язаних монтморилонітом.

Для зразка органоглини із розміром частинок  $\leq 0,5 \cdot 10^{-6}$  м, якому відповідало значення сорбції МБ 0,78 ммоль/г, здійснювали термічний аналіз. У табл. 3 за певних температурних інтервалів наведено порівняння втрат мас зразків природного пеліту та органо-мінерального комплексу.

Втрата маси зразка органо-монтморилоніту в області низьких температур 20–155 °С відповідає виділенню монтморилонітом залишків міжшарової води. В цьому ж температурному інтервалі відбувається розклад адсорбованого барвника із виділенням кристалізаційної води.

Втрата маси зразка органо-мінерального комплексу в температурному інтервалі 155–352 °С зумовлена термоокиснювальною деструкцією природної ОР та барвника МБ, адсорбованих поверхнями частинок пеліту.

Втрата маси зразка органо-мінерального комплексу в температурних інтервалах 352–600 °С та 600–900 °С спричинена руйнуванням кристалічної структури глинистих мінералів із виділенням конституційної води, згоранням залишків природних ОР і барвника метиленового блакитного, які містяться у міжшарових проміжках монтморилоніту.

Таблиця 3

**Результати термогравіметричного аналізу зразків природного пеліту та органо-мінерального комплексу фракції  $\leq 0,5 \cdot 10^{-6}$  м**

Зразок	Температурний інтервал, °С	Втрата маси, %
Природний пеліт	20–220	6,20
	220–376	2,37
	376–604	4,89
	604–900	0,6
	220–900	7,86
Органо-мінеральний комплекс	20–155	3,60
	155–352	6,22
	352–600	15,6
	600–900	2,45
	155–900	24,27

За результатами термічного аналізу втрата маси зразка природного пеліту в температурному інтервалі 220–900 °С становить 7,86 %. Втраті маси зразка органо-мінерального комплексу в температурному інтервалі 155–900 °С відповідає 24,27 %. За різницею втрат мас зразків у вказаних температурних інтервалах (16,41 %) визначали вміст в зразку органо-мінерального комплексу барвника метиленового блакитного. Під час розрахунку додатково брали до уваги втрату барвником кристалізаційної води в області низьких температур. Отриманий результат (0,77 ммоль/г) є наближеним, але непогано узгоджується із даними фотоколориметричних досліджень, що може свідчити про надійність отриманих експериментальних значень.

### Висновки

За результатами експериментальних досліджень встановлено, що високодисперсна фракція  $\leq 0,5 \cdot 10^{-6}$  м глини Волино-Поділля близька до мономінеральної – представлена монтморилонітом. Монтморилоніт залізного типу, а в обмінних позиціях мінералу містяться іони  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{Mg}^{2+}$ . Невисока обмінна ємність ММТ, яка становить 0,77–0,78 ммоль/г, зумовлена наявністю у лабільних міжшарових проміжках мінералу адсорбованої природної органічної речовини.

Здатність монтморилоніту, який є основним породоутворювальним мінералом дослідженої глини, утримувати в лабільних проміжках природну ОР, вступати із органічними катіонами в іонний обмін з утворенням органо-мінеральних комплексів, розкриває притаманну йому “бар’єрну” властивість. Вона полягає у запобіганні в природних умовах поширенню шкідливих органічних речовин переведенням їх у малорухомі форми. Збагачені глини околиці міста Хмельницький можна рекомендувати для очищення стічних вод хімічної та целюлозо-паперової галузей промисловості від катіонних барвників та поверхнево-активних речовин. Глину Хмельниччини можна також використовувати як інженерний метод захисту від фільтрату полігонів і звалищ, облаштовуючи на них протифільтраційні екрани [21, 22].

### References

1. Bergaya F., Lagaly G. (2013). General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. Bergaya F., Lagaly G. (Eds). *Development in Clay Science*. (pp. 1–19). The Netherlands: Elsevier <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00001-8>.
2. M. F. Brigatti, E. Galan, B. K. G. Theng (2006). Structures and Mineralogy of Clay Minerals. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (Eds). *Handbook of Clay Science*. (pp. 309–377). Amsterdam: Elsevier DOI: 10.1016/S1572-4352(05)01002-0
3. Lagaly G., Ogawa M., De'ka'ny I. (2006). Clay Mineral Organic Interactions. Bergaya F., Theng B. K. G., Lagaly G. (Eds). *Handbook of Clay Science*. (pp. 309–377). Amsterdam: Elsevier DOI: 10.1016/S1572-4352(05)01010-X.
4. Rajkiran R. T., Kartic C. K., Upendra N. (2008). Synthesis and characterization of novel organo-montmorillonites. *Applied Clay Science*. 38, 203–208. DOI: 10.1016/J.CLAY.2007.05.008
5. Dudar T. V., Buhera S. P., Kadoshnikov V. M., Zlobodenko B. P. (2009). Barierni vlastyivosti pryrodnykh hlynystykh mineraliv. *Visnyk NAU*, 1, 56–60. DOI: 10.18372/2306-1472.38.1662 (in Ukrainian).
6. Krasynskyi Volodymyr, Suberlyak Oleh, Kochubei Viktoria, Jachowicz Tomasz, Dulebova Ludmila, Zemke Viktoria. (2020). Nanocomposites based on polyamide and montmorillonite obtained from a solution. *Advances in Science and Technology Research Journal*. 14(3), 192–198. DOI: 10.12913/22998624/122297
7. Mittal V., Herle V. (2008). Physical adsorption of organic molecules on the surface of layered silicate clay platelets: A thermogravimetric study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 327(2), 295–301. DOI: 10.1016/J.JCIS.2008.08.036
8. Yaremchuk Ya. V., Kochubei V. V., Zinchuk I. M., Malovanyi M. S. (2020). *Osoblyvosti mineralnoho skladu hlyn Volyno-Podillia (okolytsi m. Khmelnytskyi)*. Novitni problemy heolohii, materialy naukovopraktychnoi konferentsii (prysviachenoi V. P. Makrydinu). Kharkiv: Vydavnytstvo Ivanchenka I.S. (in Ukrainian).
9. Milner H. B. (1968). Petrographiya osadochnykh porod. Vol. 1 Metody issledovaniya osadochnykh porod. Moskva: Nedra (in Russian).
10. Moore D. M., Reynolds R. C., Jr. (1997). X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. New York: Oxford University Press.
11. BSD-2 (2016). PyXRD: A Model for the Simulation of 1-Dimensional X-Ray Diffraction Patterns of Disordered Layered Minerals. Software Manual. Boston, USA.
12. Tarasevich Yu. I., Ovcharenko F. D. (1975). Adsorbetsiya na glinistykh mineralakh. Kiev: Naukova dumka (in Ukrainian).

13. Yaremchuk Ya., Hryniv S. (2013). Vplyv orhanichnoi rechovyny na sklad ta genuzu hlynystykh mineraliv vidkladiv kamianoї soli Peredkarpatskoho prohynu. *Heolohiia i heokhimiia horiuchykh kopalyn*, 162–163(1–2), 60–70. Retrieved from [http://iggcm.org.ua/wp-content/uploads/2015/10/Intern\\_ukr\\_13\\_1-2.pdf](http://iggcm.org.ua/wp-content/uploads/2015/10/Intern_ukr_13_1-2.pdf) (in Ukrainian).
14. Yaremchuk Ya., Kochubei V. (2010). Osoblyvosti termichnoi dehidratatsii hlynystykh mineraliv Badenskykh hipsiv iz karieriv shchyrets i pisky. *Mineralohichnyi zbirnyk*, 60(2), 106–115. Retrieved from [http://old.franko.lviv.ua/faculty/geology/Science/Mineralogy/Mineralogy-2010\\_2.html](http://old.franko.lviv.ua/faculty/geology/Science/Mineralogy/Mineralogy-2010_2.html) (in Ukrainian).
15. Logvinenko N. V. (1984). Petrografia osadochnykh porod. Moskva: Vysshaya shkola (in Russian).
16. Giniyatullin K. G., Shinkarev A. A. (ml.), Shinkarev A. A., Krinari G. A., Ly`gina T. Z., Gubajdulina A. M., Suchkova G. G. (2010). Svyazy`vanie organicheskogo veshhestva v ustojchivuyu k okisleniyu formu pri vzaimodejstvii glinistykh mineralov s rastitel`ny`mi ostatkami. *Pochvovedenie*, 1, 1249–1264. Retrieved from [https://kpfu.ru/staff\\_files/F1365731351/pochvovedenie\\_2010\\_1.pdf](https://kpfu.ru/staff_files/F1365731351/pochvovedenie_2010_1.pdf) (in Russian).
17. Pansu M., Gautheyrou J. (2006). Handbook of Soil Analysis. Mineralogical, Organic and Inorganic Methods. Berlin, Heidelberg – New York: Springer.
18. Kukovskij E. G. (1966). Osobennosti stroeniya i fi`ziko-khimicheskie svojstva glinistykh mineralov. Kiev: Naukova Dumka (in Ukrainian).
19. Goryushkin V. V. (2005). Tekhnologicheskie svojstva bentonitov paleoczena Voronezhskoj anteklizy` i vozmozhnosti ikh izmeneniya. *Vestnik Voronezhskogo universiteta. Geologiya*, 1, 166–177. Retrieved from <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/heologia/2005/01/goryushkin.pdf> (in Russian).
20. Honchar O. M. (2019). Modyfikuvannya poverkhni montmorylonitu olihouretanom, shcho mistyt funktsionalni aminohrupy. *Khimiia, fizyka ta tekhnolohiia poverkhni*, 10(1), 87–93. DOI:10.15407/HFTP10.01.087 (in Ukrainian).
21. Olkhovyk O. I., Biletskyi A. A. (2019). *Tekhnolohiia budivnytstva hidrotekhnichnykh vodohospodarskykh ta pryrodookhoronnykh sporud*. Rivne: NUVHP (in Ukrainian).
22. Holets N. Iu., Malyk Yu. O., Chaika O. H. (2012). Doslidzhennia vplyvu osnovnykh chynnykiv na filtruvalni vlastyvoli hlynystykh materialiv protyfiltratsiinoho ekrana polihona TPV. *Visnyk Natsionalnoho universytetu „Lvivska politekhnika”*, 726, 243–248. <https://ena.lpnu.ua/handle/ntb/2433> (in Ukrainian).

V. V. Kochubei<sup>1</sup>, Y. V. Yaremchuk<sup>2</sup>, S. G. Yabolnyk<sup>1</sup>, M. S. Malovanyy<sup>1</sup>, A. I. Manchak<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Lviv Polytechnic National University,

Department of Physical, Analytical and General Chemistry,

Department of Entrepreneurship and Environmental Examination of Goods,

Department of Ecology and Sustainable Environmental Management,

<sup>2</sup> Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NAS of Ukraine

#### PHYSICAL AND CHEMICAL STUDIES OF MONTMORILLONITE-ENRICHED CLAY FROM THE OUTSKIRTS OF KHMELNYTSKYI

The X-ray diffraction and complex thermal analysis show that the fraction of clay with the particle size  $\leq 0.5 \times 10^{-6}$  m from the Khmelnytskyi region is represented by the Ca–Mg-form of ferric-type montmorillonite. The mineral's interlayer spacings are partially intercalated with natural organic matter. Based on the results of the photocolometry studies of the methylene blue dye sorption, the montmorillonite exchange capacity was defined and confirmed by thermogravimetric data. In terms of the dominant mineral's ability to form organo-mineral complexes, it is recommended that studied clay be used for the environmental purposes as an engineering method of landfill protection against leachate by installing impervious screens on these landfills.

**Key words:** montmorillonite; thermal analysis; X-ray diffraction; sorption; cationic dyes