

06

Высокотемпературная трансформация структур полиминерального комплекса

© А.Г. Четверикова,¹ В.Н. Макаров,¹ О.Н. Каныгина,¹ М.М. Серегин,² В.Л. Бердинский,¹ А.В. Канаки,³ Е.С. Деева,³ А.А. Смороков,⁴ М.С. Сыртанов,⁴ Е.Б. Гелло⁵

¹Оренбургский государственный университет,
460018 Оренбург, Россия

²БО-ЭНЕРГО.АСТС,
129090 Москва, Россия

³ТомскНИПИнефть,
634027 Томск, Россия

⁴Томский политехнический университет,
634028 Томск, Россия

⁵Аккерманн Цемент,
462360 Новотроицк, Оренбургская обл., Россия
e-mail: KR-727@mail.ru

Поступило в Редакцию 30 июня 2023 г.

В окончательной редакции 8 ноября 2023 г.

Принято к публикации 13 ноября 2023 г.

Методами дифрактометрии, дифференциально-термического и спектральных анализов установлены качественный и количественный составы примесных элементов, фазовые превращения и строение тонкой структуры различных микрокристаллических соединений природных полиминеральных комплексов. Показана возможность использования парамагнитных примесных ионов Fe^{3+} , Cu^{2+} и Mn^{2+} в качестве спиновых зондов для регистрации процессов модификации и разрушения кристаллических ячеек методом ЭПР-спектроскопии.

Ключевые слова: кристаллическая ячейка, рентгенофазовый анализ, примесные ионы, спектроскопия.

DOI: 10.61011/JTF.2024.01.56907.167-23

Введение

Природный естественный „синтез“ материалов, проходивший, как правило, при высоких давлениях и температурах в течение долгого времени, приводит к образованию множества кристаллических минералов, синтез которых в лабораторных условиях либо сильно затруднен, либо вообще невозможен. Даже в процессах долговременных механических преобразований и измельчений они сохраняют исходную кристаллическую структуру, по крайней мере, на микроуровне.

В процессе образования их регулярные кристаллические решетки наполнялись различными примесными элементами, многие из которых являются ценным трудноизвлекаемым сырьем. Экстракция таких редких и рассеянных элементов, например, из алюмосиликатных решеток, — сложный технологический процесс. Как правило, он включает измельчение и высокотемпературную обработку. Цель таких операций — разрушение кристаллических структур для последующего физико-химического извлечения атомов и ионов примесных элементов.

Для искусственных и чистых кристаллов известны как параметры кристаллических решеток, так и кривые температурных эволюций вплоть до разрушения. Для структур, „синтезированных“ природой, очевидно, становятся не такими явными. В технологическом

процессе всегда несколько этапов, на которых эволюция структуры материала от заданной траектории может начать отклоняться. Помимо внешних флуктуирующих производственных условий, раскачивать процесс разрушения кристаллических решеток из равновесия начинают примесные центры. Их наличие иногда не отслеживается, иногда игнорируется, хотя они могут служить как активаторами [1], так и стабилизаторами фазовых и полиморфных превращений [2]. Примесные центры могут быть инертны в конкретном технологическом процессе и выступить просто в роли индикаторов структурных превращений [3]. Парамагнитные примесные ионы, такие, как Mn^{2+} и Fe^{3+} , являются спиновыми метками, позволяющими методом ЭПР регистрировать эффекты Яна-Теллера, влияющие на энергетику кристаллических ячеек, содержащих эти ионы [4].

Дисперсные системы, с одной стороны, наследуют свойства макрообъектов, с другой стороны — проявляют непредсказуемость эволюции природных полиминеральных комплексов (ППК) в силу возможных синергетических эффектов. Исследование структурных, физико-химических и технологических свойств ППК различных месторождений позволит расширить сырьевую базу для различных отраслей промышленности [5–9].

Целью настоящей работы является изучение высокотемпературной трансформации кристаллических структур и определение роли примесных центров в стаби-

Таблица 1. Химический состав частиц ППК, wt.%

Оксид	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	SO ₃	Потери при прокаливании
Содержание	50.46	12.66	8.71	6.05	3.61	2.13	0.82	0.71	0.21	14.64

лизации, искажении или разрушении кристаллических решеток минералов, составляющих ППК.

1. Экспериментальная часть

1.1. Материал

Объектом исследования является ППК Южно-Уральского месторождения Оренбургской области, разрабатываемый ООО „Аккерманн Цемент“.

Проведенный в соответствии с ГОСТ 21216-2014 [10] анализ химического состава показал наличие в ППК основных оксидов, перечисленных в порядке убывания в табл. 1. Средние значения, полученные по 10 представительным пробам месторождения, указаны в весовых процентах; точность измерений составила 0.01 wt.%. Флуктуация содержаний оксидов в пробе для различных мест отбора составила менее 5.5 wt.%.

Исследуемый объект классифицировали в соответствии с ГОСТ 9169-2021 как кислое (< 14% Al₂O₃), с высоким содержанием красящих оксидов (> 5% Fe₂O₃ + TiO₂) и низким содержанием водорастворимых солей нерудное сырье. Для исследований структурных превращений компонентов ППК, подвергнутого термическим воздействиям, использовали порошки, состоящие из частиц с эффективным диаметром менее 40 μm. Заданная дисперсность достигнута путем сухого измельчения в лабораторной шаровой мельнице (iMold, Россия) и последующего отсева на сите с ячейкой размером 40 μm (если для более точного анализа не требовалась более сложная пробоподготовка). Изоэлектрическая точка ППК, определенная согласно [11], близка к $pH \approx 8.3$ [12].

Моделирование и понимание полной картины структурных превращений, происходящих при повышении температуры, требует комплекса экспериментальных исследований на разных иерархических уровнях: микро- и наноразмерном. Достоверность информации обеспечена тем, что анализы и их интерпретация проводились в четырех научных лабораториях, имеющих различную приборную базу и программное обеспечение. В качестве достоверных данных приняты результаты, имеющие высокую степень корреляции. В настоящей работе использованы методы, позволяющие оценить качественный и количественный составы примесных элементов (разд. 1.2), минеральные характеристики (разд. 1.3–1.5) и строение тонкой структуры (методы (разд. 1.5, 1.6)).

1.2. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)

РФА позволил уточнить элементный состав исследуемого материала, поскольку исследования проводили на двух приборах, каждый из которых позволял рассмотреть индивидуальный диапазон химических элементов как с большими, так и малыми атомными массами.

В первом случае спектры записаны с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL Quant’X (Thermo Fisher Scientific, США). Условия регистрации спектров: анод трубки — родий; мощность трубки — 50 W; охлаждение — воздушное; атмосфера: при анализе элементов от алюминия до скандия — вакуум; от титана до урана — воздух. Анализ порошков под вакуумом проводили в газопроницаемой кювете.

Во втором случае РФА-спектры записаны с использованием аналитического комплекса СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM (ООО „НПО „СПЕКТРОН“, Россия) на базе вакуумного рентгенофлуоресцентного кристаллидифракционного сканирующего спектрометра. Измерения проводили в нормальных лабораторных условиях при температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$. Для расчета коэффициентов пропорциональности и построения градуировочных кривых использовались стандартные образцы „Образец для настройки GR PA5.700.001“, „Образец для настройки MgO PA5.700.001-02“ и др. Для контроля точности МИ использовались ГСО 10021-2011, 10017-2011, 10019-2011, 10015-2011, 10018-2011.

1.3. Рентгенофазовый анализ

Анализ порошковых проб для определения фазового состава выполнили с помощью двух аппаратов типа ДРОН. Полуколичественный минералогический анализ исходной пробы ППК проводили с детальным анализом доли глинистых минералов с помощью рентгеновского дифрактометра RIGAKU ULTIMA IV (Rigaku Corporation, Япония) с реализацией съемки рентгенограмм в геометрии Брега-Брентано. Дифрактограммы получены в следующих условиях: анод рентгеновской трубки — Cu (медь), напряжение на трубке — 40 kV, ток — 30 mA, мощность — 1.2 kW, скорость съемки — 1 deg/min, шаг 0.02°, углы съемки 2θ от 3° до 65°. Интерпретация дифрактограмм состояла из этапов идентификации фазового состава, кристаллических модификаций и оценки их количественного содержания методами полнопрофильного анализа (метод Ритвельда). Дифрактограммы обрабатывали с помощью программных продуктов специального назначения (PDXL, Traces V6,

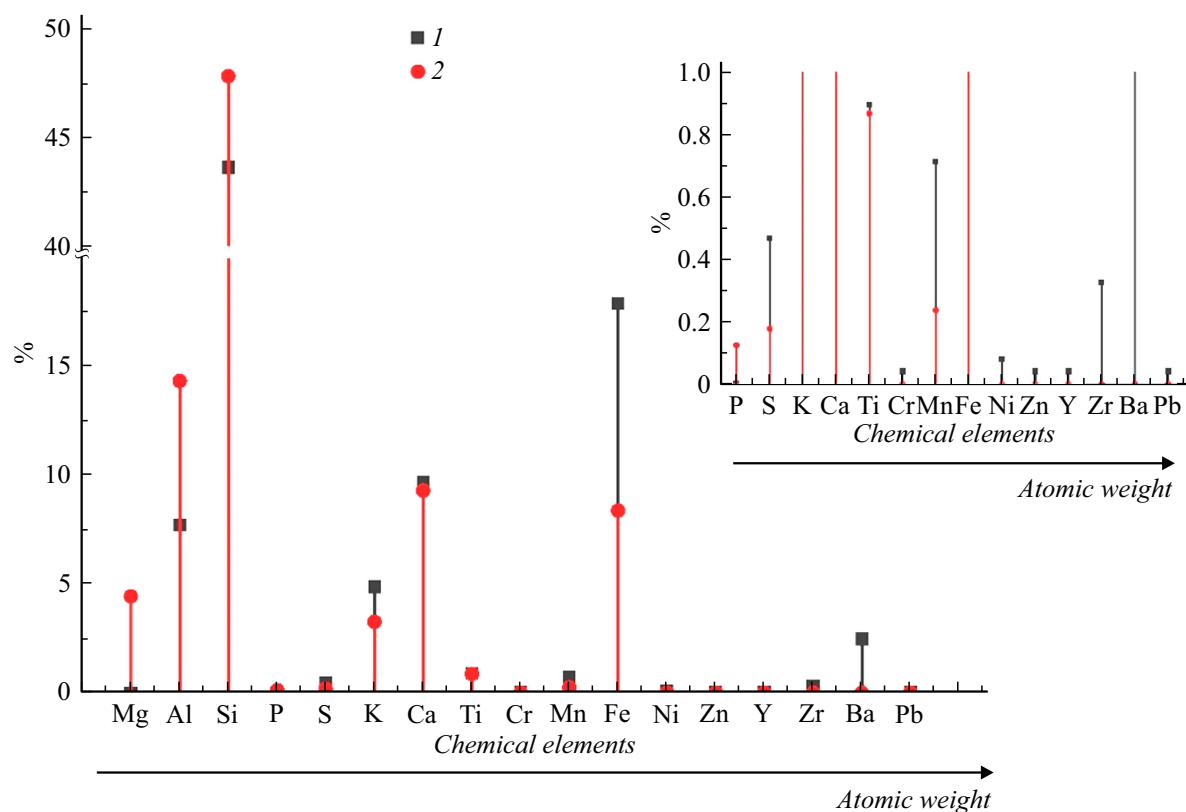


Рис. 1. Результат РФА, полученного двумя методами: 1 — ARL Quant'X; 2 — СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM).

SiroQuant), используя цифровые базы данных рентгеновской порошковой дифрактометрии PDF2 или PDF4 Международного центра дифракционных данных (ICDD, Denver, USA). Погрешность расчета количественного содержания каждой минеральной фазы не превышала 10%, и зависела от соотношения интенсивности пиков основной, значительной и второстепенных фаз [13].

Анализ эволюции фазового состава в результате термообработки не требовал специфичных условий съемки и интерпретации рентгенограмм. Поэтому использовали дифрактометр Shimadzu XRD 7000S (Shimadzu Corporation, Япония), оснащенный матричным детектором OneSight. Съемку дифрактограмм проводили при следующих параметрах: анод рентгеновской трубки — Cu (медь), проба порошковая с вращением, углы съемки 2θ от 5° до 140° , скорость съемки — $1^\circ/\text{min}$, шаг — 0.2° .

1.4. Дифференциально-термический и термогравиметрический анализ (ДТА/ТГА)

Процессы структурных превращений в пробе сначала отслеживали с помощью дифференциально-термического анализа. Термограммы для ДТА получали на аппарате Термоскан-2 (страна-производитель — Россия) со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{min}$ [14] от комнатной температуры 25 до 1000°C , погрешность определения температуры составила $\pm 1^\circ\text{C}$. В качестве эта-

лона использован порошок оксида алюминия (Al_2O_3) массой 0.5 g, запаянный в кварцевом сосуде. Масса исследуемой пробы, помещенной в кварцевый тигель, составляла 0.50 ± 0.01 g. Гравиметрический анализ проведен с помощью анализатора марки SDT Q600 (INTERTECH Corporation, США). Условия съемки: керамические (Al_2O_3) тигли; атмосфера — воздух; расход воздуха — $100 \text{ ml}/\text{min}$.

1.5. Инфракрасная (ИК) спектроскопия

Спектры исследуемых образцов получали с помощью фурье-ИК спектрометра ИнфралЮМ ФТ-08 (ООО Люмэкс, Россия). В качестве кристалла для приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) служил селенид цинка (ZnSe) с одним отражением. Измерения проводились в диапазоне $550\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ с разрешением 2 cm^{-1} , для фурье-преобразования использовали аподизацию Бесселя.

Спектры записаны в режиме накопления с 60 сканированиями с коррекцией базовой линии. Для поиска максимумов поглощения применено непрерывное вейвлет-преобразование, раскладывающее анализируемый спектр при помощи МНАТ-вейвлетов шириной от 1 до 25 cm^{-1} . Вейвлет-анализ позволил идентифицировать локальные максимумы перекрывающихся пиков [15].

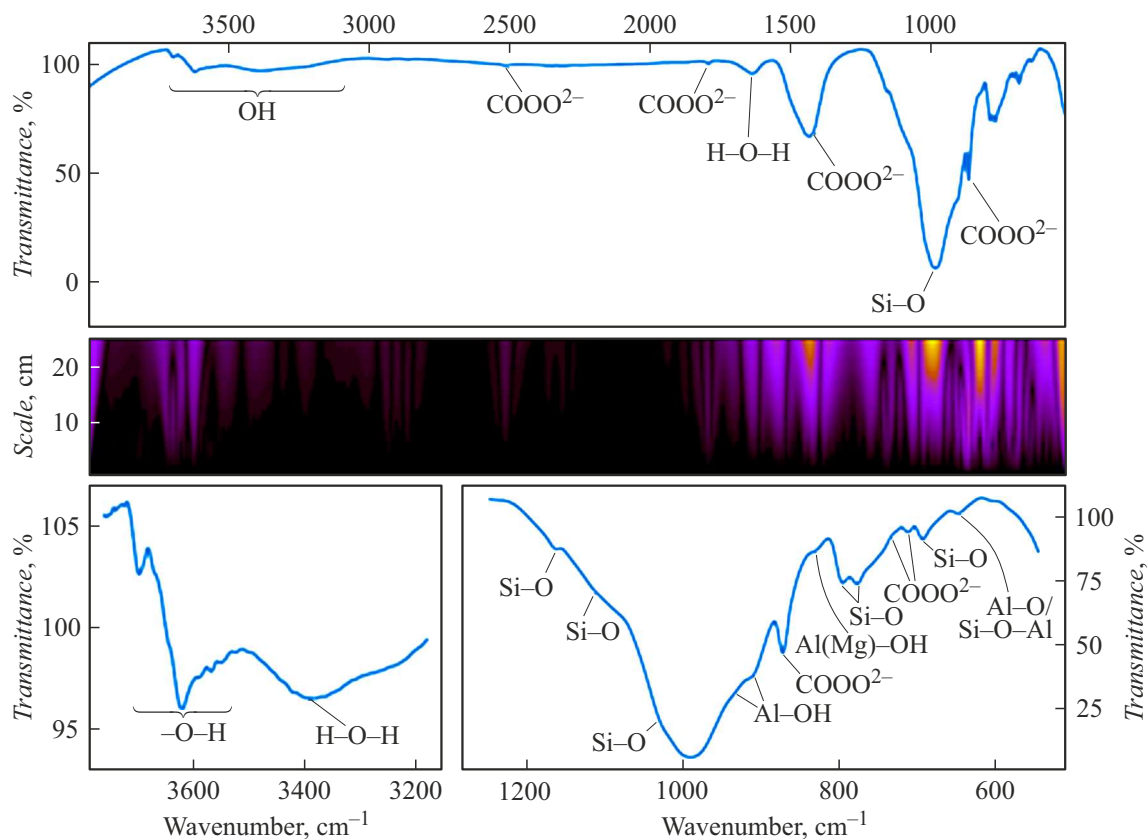


Рис. 2. ИК спектр порошков ППК (вверху); вейвлет-преобразование спектра (средняя вставка); фрагменты наиболее насыщенных полосами поглощения участков спектра (внизу).

1.6. ЭПР-спектроскопия

Спектры электронного парамагнитного резонанса проб ППК в исходном состоянии и после реперных температур регистрировали на малогабаритном автоматизированном ЭПР-спектрометре CMS8400 (Adani, Белоруссия) при комнатной температуре. Условия регистрации спектров: частота 9.86 GHz, магнитное поле 0.1–0.6 T, частота модуляции магнитного поля — 100 kHz.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Уточненный химический состав частиц ППК

Полученный химический оксидный состав ППК удовлетворяет требованиям, предъявляемым к случайному распределению оксидного состава нерудного сырья, предназначенного для использования в промышленности [16]. Уточненный элементный состав проиллюстрирован на рис. 1. В частицах ППК содержится 17 элементов, большинство из которых переходные металлы. Восемь металлов, содержание которых менее 1%, отнесены к примесям (вставка на рис. 1): Ti, Cr, Mn, Ni, Zn, Zr и Pb. Установлены следовые количества меди, ванадия, иттрия. Наличие в пробе таких элементов, как

Fe, Ti, Cr, Mn, и Ni, делает целесообразным применение метода ЭПР-спектроскопии для исследования тонкой структуры. Присутствие в ППК ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} обусловило логику их использования в качестве хорошо зарекомендовавших себя парных спиновых меток [17].

Разброс значений для Fe, Al и Si обусловлен тем, что эти элементы входят как в кристаллические решетки „родных“ минералов (например, оксиды/гидроксиды железа, кремнезем, глинозем), так и в виде примесных центров (карбонаты, глинистые минералы).

2.2. Химические связи в минералах ППК

На рис. 2 представлены результаты ИК спектроскопии ППК. Основной максимум поглощения излучения приходился на диапазон $800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, в котором в первую очередь можно различить связи Si-O и Al-OH, характерные полосы поглощения алюмосиликатной группы минералов. Среди них наиболее интенсивные принадлежали либрациям связи Al-OH ($933, 908\text{ cm}^{-1}$) и колебаниям связи Si-O ($991, 1030, 1114\text{ и }1161\text{ cm}^{-1}$) минерала каолинита. Многие из этих широких полос поглощений включали более слабые полосы, принадлежавшие, в частности, монтмориллониту (сметкиту) или клинохлору (магнезиальному хлориту), качественное определение которых невозможно традиционным

Таблица 2. Распределение полос поглощения по минералам

Минерал, химическая формула, пространственная группа симметрии, номенклатура минералов	Полоса поглощения, cm^{-1}	Химическая связь (тип колебания)
Каолинит $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ P1 Двухслойная решетка из кремнекислородного тетраэдрического и алюмокислородного октаэдрического слоев	649	Al-O (растяжение) Si-O-Al (трансляция) [21–23]
	685	Al(Mg)-OH (деформация) [21,22,24]
	828	Al(Mg)-OH либрация [21,22]
	908	Al-OH (либрация) [21–23,25]
	933	
	1030	Si-O (антисимметричное растяжение) [23]
	3621	O-H (валентное, внутри кристалла) [21,22,26]
	3645, 3672, 3696	O–H (валентное, межслойное) [21,22,25,27]
Кварц SiO_2 P3 ₁ 21 Решетка из кремнекислородного слоя	693	Si–O [28]
	777, 796	
Кальцит CaCO_3 $R\bar{3}c$ Безводный карбонат	712, 733	COO^{2-} [18]
	873	
	1415, 1436	
	1797, 2514	
Монтмориллонит $((\text{Mg}_{0.33}\text{Al}_{1.67}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2[\text{Na}_{0.33}(\text{H}_2\text{O}_4)])$ $B2/m$ Трехслойная решетка из двух кремнекислородных тетраэдрических и разделяющего их алюмокислородного октаэдрического, слоев	908	Al-OH (либрация) [21–23,25]
	991	Si-O (антисимметричное растяжение) [23]
	1640	H-O-H (деформация) [25–27]
	3397	O-H (валентное) [25,27]
Клинохлор $(\text{Mg,Fe})_{4.75}\text{Al}_{1.25}[\text{Si}_{2.75}\text{Al}_{1.25}\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ $C2/m$ [29] Трехслойная решетка из двух кремнекислородных тетраэдрических и разделяющего их алюмокислородного октаэдрического, слоев	908	Al-OH (либрация) [21–23,25]
	991	Si-O (антисимметричное растяжение) [23,25,27]
	1030	
	1114, 1161	Si-O (антисимметричное растяжение) [22,23, 25,26]
	1640	H-O-H (деформация) [25,27]
	3397	O-H (валентное) [25,27]
Корунд Al_2O_3 $R\bar{3}c$ Простой оксид	1990, 2931, 3079, 3308	Al–O [19]

методом ИК спектроскопии из-за малого количественного содержания и слабого разрешения близких (в силу схожести структур) полос поглощения.

В результате вейвлет-преобразования (средняя часть рис. 2) удалось разделить перекрывающиеся линии (нижняя часть рис. 2) и разнести полосы поглощения по соответствующим минералам (табл. 2).

На то, что каолинит является основным глинистым минералом в образце, указывала мода с максимумом в районе 828 см^{-1} , вызванная возбуждением некоторых „дефектных“ Al-OH-групп, в которых катион Al^{3+} замещен ионом Mg^{2+} . Подобный изоморфизм подтверждался полосой поглощения на 685 см^{-1} , относящейся к деформационному колебанию Al(Mg)-OH. Узкие интенсивные максимумы в районе $3620\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ указывали уже не на валентные колебания OH-групп, а на колебания Me-OH, где Me — металл кристаллической решетки. Так, поглощения на частотах $3621, 3645, 3672, 3696\text{ см}^{-1}$ стали результатами колебаний различных OH-групп в структуре кристалла каолинита: одна группа — внутри кристалла и еще три — в межслоевом пространстве каолинита.

В области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ наблюдали широкий максимум, образованный возбуждением деформационных колебаний молекул воды в межслоевом пространстве алюмосиликатов, которые могут содержать слабо связанную гидроксильную группу (преимущественно клинохлор или монтмориллонит). Широкий максимум на 3397 см^{-1} также появился благодаря валентным колебаниям OH-групп.

Зарегистрировано множество линий аморфного и кристаллического оксидов кремния (кварца). Линии кварца отчетливо видны на $693, 777$ и 796 см^{-1} . На фоне алюмосиликатов различимы узкие интенсивные полосы поглощения кальцита: $712, 828, 873, 1415, 1797, 2514\text{ см}^{-1}$. Их положение хорошо согласуется с литературой [18] и позволяет сделать точное заключение о присутствии кальцита в качестве основного карбоната. В полосах поглощения заметны „плечи“, образованные наложением полос поглощения схожих минералов. Большинство из них смещено относительно кальцита в сторону больших длин волн, они связаны с искажениями кристаллических решеток примесными центрами вследствие эффекта Яна-Теллера.

На длинах волн $1990, 2931, 3079$ и 3308 см^{-1} видны малоинтенсивные, но отчетливые и хорошо согласующиеся с литературными данными полосы поглощения корунда [19]. Можно заметить, что в ИК-спектрах не установлено наличие оксидов железа, линии поглощения которых зачастую сливаются с алюмосиликатами [20].

Таким образом, методом ИК спектроскопии установлено наличие как минимум 6 минералов: каолинита, кварца, кальцита, монтмориллонита, клинохлора и корунда, что полностью соответствует общепринятому определению полиминерального комплекса.

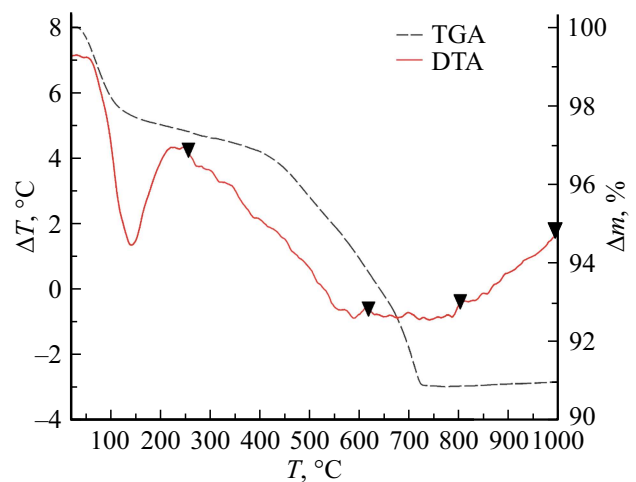


Рис. 3. Дифференциально-термические и термогравиметрические зависимости для ППК.

2.3. Дифференциально-термические и термогравиметрические эффекты в пробах ППК

На рис. 3 приведена дериватограмма, описывающая дифференциально-термические и термогравиметрические эффекты в частицах минералов. Для устранения энергетических эффектов, обусловленных выгоранием органики, исходные пробы обрабатывали 30%-ной перекисью водорода [30]. В результате бурной реакции с выделением сероводорода произошла потеря массы около 1.5 wt.%. В процессе нагревания до 1000°C образец потерял еще около 12% массы за счет разложения минеральных компонентов.

Для каолинита, монтмориллонита и клинохлора (слоистых силикатов) характерен ряд эндотермических эффектов, связанных с удалением физически и химически связанной воды и процессов разложения.

Первый интенсивный эндотермический эффект в области температур от 50 до 250°C (с максимумом при 140°C) интерпретирован как удаление абсорбционно связанной (гидратной) и межслоевой молекулярной воды из решеток каолинита и монтмориллонита. Второй эндотермический эффект в диапазоне температур от 250 до 620°C обусловлен удалением кристаллизационной воды из этих минералов и их частичной аморфизацией [31].

Для удаления кристаллизационной и конституционной воды из клинохлора характерны два эндотермических эффекта на термограмме: первый эффект — в температурном интервале $550\text{--}780^\circ\text{C}$, а второй — от 750 до 950°C [32]. На полученной дериватограмме не наблюдали подобных эффектов либо из-за незначительного количества клинохлора, либо из-за стабилизации его кристаллической решетки примесными центрами.

Слабый эндотермический эффект при температуре около 570°C связан с полиморфными превращениями $\alpha \rightarrow \beta$ -кварц, сопровождающимися незначитель-

ным увеличением объема кристаллической ячейки (на 0.82%) [28]. Экзотермический процесс выше 800°C обусловлен начавшимися процессами консолидации частиц.

Наибольшие потери массы характерны для диапазонов температур 25–100°C и 450–700°C. Скорость потери массы в первом случае составила 0.57 g/°C, а во втором — в 4 раза больше. Это объясняется различными типами структурных трансформаций — удалением остаточной органики и разложением кальцита соответственно. Затем масса стабилизируется вплоть до 1000°C.

В результате по кривой ДТА определены следующие реперные точки, в которых завершаются те или иные структурные превращения, °C: 250, 620, 800, 1000. Эволюцию структуры ППК под действием температуры отслеживали методами рентгенофазового анализа и ЭПР спектроскопии по реперным точкам.

2.4. Эволюция фазового состава ППК под температурным воздействием

Выделение и анализ глинистых минералов в рассматриваемом образце возможны лишь с помощью специальной пробоподготовки методом обогащения пробы глинистыми минералами путем флотации [33]. После этого на дифрактограммах получили резкое увеличение интенсивности в области регистрации глинистых минералов в зоне малых углов (рис. 4). В результате проведения рентгенофазового анализа установлено, что в исходном состоянии природный полиминеральный комплекс представляет собой полифазную систему, состоящую из 10 фаз (в порядке убывания): α-кварц SiO₂; кальцит; каолинит; монтмориллонит; микроклин K[AlSi₃O₈] (P $\bar{1}$), мусковит KAl₂[AlSi₃O₁₀][OH]₂ (C2/c);

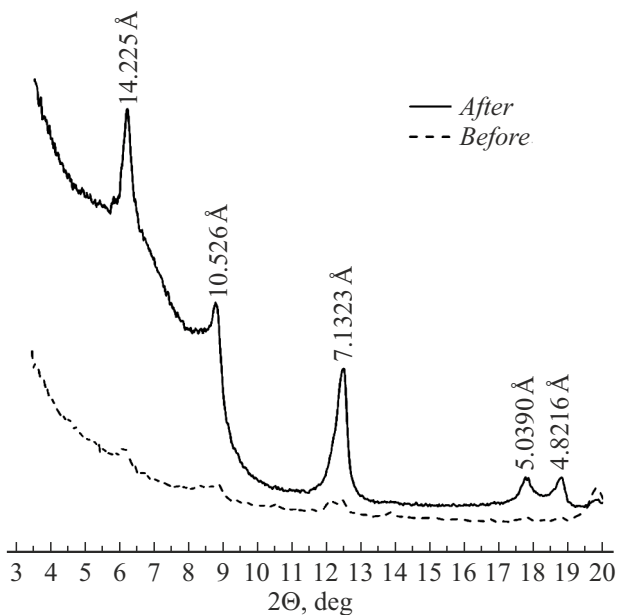


Рис. 4. Интенсивность дифракционных максимумов в ППК до (сплошная линия) и после (штриховая линия) специальной пробоподготовки; указаны межплоскостные расстояния.

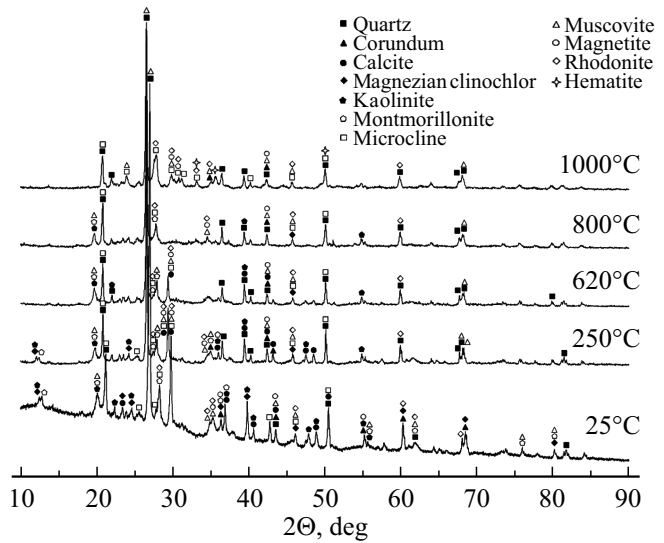


Рис. 5. Дифрактограммы проб, обожженных при реперных температурах.

клинохлор; корунд; магнетит Fe₃O₄ (FeO·Fe₂O₃) (Fd $\bar{3}m$); родонит Mn₃[Si₃O₉] (P $\bar{1}$).

Приведенные результаты хорошо согласуются с данными, полученными методами ДТА/ТГА, ИК и РФА спектроскопией. Так, наличие микроклина и мусковита согласуются со значительной долей калия, идентифицированного РФА спектроскопией. Присутствие магнетита коррелирует с химическим составом, а наличие кварца, корунда, кальцита, каолинита, монтмориллонита и клинохлора — с данными ИК спектроскопии.

Рентгенофазовый анализ проб, обожженных при реперных температурах, показал следующие результаты (рис. 5). Содержание кварца в исходном образце составляет половину кристаллических фаз, меньше, чем в остальных. Особенно существенно растет доля кристаллических оксидов кремния после 620°C, когда появляются кристобалит (высокотемпературный кварц). После 1000°C образуется стеклофаза, в которой растворяется и часть кристаллических модификаций SiO₂.

Содержание кальцита монотонно убывает от 15 до 0% после нагрева до 800°C. Это поведение кальцита нетипичное, так как его распад ожидаем в интервале температур от 800 до 950°C. Вероятно, такое поведение кальцита можно объяснить сильной деформацией его кристаллической структуры изоморфными замещениями (например, ионами Fe и Mn). Разложение кальцита приводит к образованию рентгеноаморфного оксида CaO [34]. Аморфизация и разложение кальцита оказываются самым значительным эффектом понижения содержания кристаллических фаз.

Каолинит и монтмориллонит содержатся в небольшом количестве; после обжига при 800°C их доля уменьшается незначительно. Обе фазы исчезают в результате нагрева до 1000°C, что также типично для данных минералов [30].

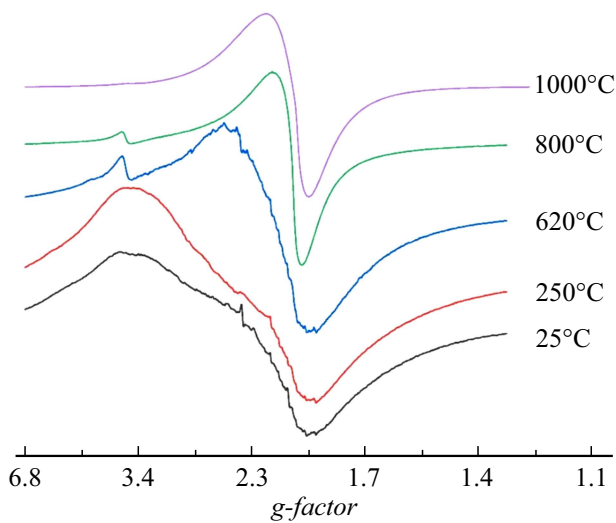


Рис. 6. Трансформация спектра ЭПР образца ППК в процессе его высокотемпературного обжига.

Клинохлор остается стабильным при температурах ниже 800°C и полностью распадается при температуре 1000°C , что характерно для этих минералов [35]. Микроклин (калиевый шпат) и мусковит являются термостабильными при всех рассмотренных температурах. Их относительное содержание незначительно уменьшилось при 1000°C , поскольку часть фаз аморфизировалась и образовала стеклофазу.

Объемная доля таких фаз как корунд, магнетит (гематит, наблюдаемый после 1000°C) и родонит не изменяется, что характерно для этих кристаллических структур [36–38].

Как показал количественный рентгенофазовый анализ, общий объем кристаллических фаз изменяется в результате термической обработки, уменьшаясь на 22% после обжига при 1000°C . Около половины кристаллических фаз составляют модификации диоксида кремния, относительное содержание которых растет с температурой, достигая максимума при 800°C . Это обусловлено появлением новой полиморфной модификации — β -кварца. Аналогично результатам [5] после обжига при 1000°C из кристаллических фаз в валовом количестве присутствуют кварц и кристобалит, образующиеся из кремнезема разрушенных решеток глинистых минералов.

2.5. Парамагнитные центры в структуре компонентов ППК

Важным этапом исследований природных объектов является получение сведений о тонких структурно-кристаллохимических характеристиках минералов. Метод ЭПР широко применяется для выявления таких особенностей строения минералов, как характер изоморфизма, дефекты кристаллической структуры. Свободные радикалы, молекулярные ионы и другие парамагнитные центры (ПЦ) пригодны для экспрессного анализа

минерального состава некоторых поликристаллических и тонкодисперсных составляющих горных пород [39]. Чувствительность метода ЭПР в зависимости от типа парамагнитных центров при качественном минералогическом анализе достигает 0.08–0.10%. В ЭПР спектрах алюмосиликатов, помимо линий ионов металлов, зачастую наблюдаются узкие линии парамагнитных дефектов электронной структуры — локализованных неспаренных электронов и дырок. Оба типа центров — электронные и дырочные — имеют значения g -факторов, близкие к $g \approx 2.00$. Считается [40,41], что электронные заряженные центры характеризуются значениями $g \leq 2.00$, а дырочные — $g \geq 2.00$, поэтому по спектрам ЭПР удается точно определить их локализацию.

Обзорные спектры ЭПР частиц ППК в исходном состоянии и после обжигов при температурах 250, 620, 800 и 1000°C представлены на рис. 6.

ЭПР спектр исходной пробы содержал одну широкую ($\Delta B \approx 45 \text{ мТ}$) низкополевую линию с g -фактором около 4.0 и двумя линиями-спутниками с $g \approx 5.327$ и ≈ 3.917 . Эти линии обнаруживаются в спектрах ЭПР кристаллических и аморфных веществ и обычно связываются с ионами Fe^{3+} в решетке алюмосиликатов. Линия с $g \approx 3.7$ связана с изоморфными процессами в паре $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ [42] и поэтому может быть отнесена к клинохлору, богатому подобными изоморфными замещениями. Спектроскопия ионов Fe^{2+} в природных кристаллах представлена лишь небольшим числом работ. Спиновыми состояниями в этом случае являются синглеты, не регистрируемые стандартной аппаратурой X-диапазона [43]. Они, как правило, находятся в тетраэдрических позициях, замещая ионы кремния.

В среднем поле различимы линии ионов Cu^{2+} , которые чаще всего наблюдаются в аксиально-симметричных кристаллических полях (тетрагональных или тригональных), где основное состояние представляет собой спиновый дублет. Типичные значения: $g_{\parallel} \approx 2.3\text{--}2.4$ и $\approx 2.0\text{--}2.2$ [40]. Кроме того, как ядра ^{63}Cu , так и ядра ^{65}Cu имеют спин $3/2$, который в результате приводит к появлению четырехлинейчатой сверхтонкой структуры. В нашем случае эти 4 линии характеризовались g -факторами 2.4709, 2.4068, 2.3445 и 2.2319 с $A_{\text{Cu}} \approx 14.65 \pm 0.1 \text{ мТ}$. Эти ионы располагались в межслоевом пространстве смектитов, в данном случае, вероятно, монтмориллонита [44].

Широкая интенсивная линия с $g \approx 2.10$ идентифицирована как линия ферромагнитного резонанса частиц магнетита [17]. На нее накладывались секстеты сверхтонкой структуры, обусловленные изоморфными ионами Mn^{2+} , замещающего основные ионы как в октаэдрических листах смектитов, так и в кальците. Для 1-го типа Mn^{2+} характерны дублеты, обусловленные взаимодействиями с ОН-группами с g -фактором, равным 1.9613 и $A_{\text{Mn(I)}} \approx 9.976 \text{ мТ}$. Секстет второго типа Mn^{2+} не отягощен дуплетами, для него $g \approx 1.9829$, $A_{\text{Mn(II)}} \approx 9.756 \text{ мТ}$. Этот тип Mn^{2+} локализован в кальците в виде структурной примеси по схеме замещения

$Mn^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$. Основанием для подобного утверждения послужило исчезновение данного дублета после разложения карбонатов в ППК соляной кислотой.

Линии с $g = 2.0016$ и 1.9789 обусловлены электронно-дырочными центрами, возникшими при изоморфных замещениях катионов в октаэдрическом слое — это центры O^- , являвшихся стабилизаторами замещения $Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+}$. Они сравнительно слабо связаны со структурой минерала и служили индикаторами влияния внешнего воздействия на структурную упорядоченность минерала.

После обжига при $620^\circ C$ в низком поле вместо широкой появилась узкая линия с $g \approx 3.578$, сохранившаяся вплоть до высоких температур и уменьшающаяся по ширине и амплитуде, отнесенная к изоморфным замещением $Fe^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$ в клинохлоре.

Разложение кальцита при $800^\circ C$ привело к исчезновению одного из секстетов Mn^{2+} с большими значениями g -фактора и константы $A_{Mn(II)}$. Вместе с межслоевой водой смектитов исчезли линии меди. Эта температура обжига обеспечила появление узкой интенсивной линии Fe^{3+} в сильном поле. Сохранился вместе со смектитами марганцевый секстет с $g \approx 1.9668$ и $A_{Mn(I)} \approx 8.974$ мТ.

Обжиг при температуре $1000^\circ C$ практически не изменил положения, ширины или формы линии магнитного резонанса Fe^{3+} с $g \approx 2.0$. Незначительно уширилась перекрывающаяся линия с $g \approx 2.06$. Вероятно, при распаде решеток минералов диффузия ионов Mn^{2+} вызвала образование из них непарамагнитных кластеров [45].

Таким образом:

— в исходном ЭПР спектре существуют два типа марганцевых секстетов (изоморфные ионы в кальците и смектитах), квартет линий ионов Cu^{2+} и широкие линии Fe^{3+} с факторами около 4.0 и 2.0;

— после нагрева до $620^\circ C$ вместо широкой низкополевой линии появилась узкая слабая линия с $g \approx 3.578$, обусловленная изоморфным замещением $Fe^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$ (вероятно, в клинохлоре). Она хоть и уменьшилась по ширине и амплитуде, но сохранилась до $1000^\circ C$;

— после $800^\circ C$ исчез один из секстетов Mn^{2+} , но проявилась широкая линия с $g \approx 2.06$. Разложился кальцит, а его примесные ионы марганца образовали кластеры;

— дальнейший нагрев привел к усилению широких высокополевых линий марганца и железа, исчезновению последнего секстета.

Линии хрома и никеля неразличимы, вероятно, из-за низкой концентрации ПЦ в пробе (менее 0.05%). Линии титана также неразличимы из-за корректного замещения $Si^{4+} \rightarrow Ti^{4+}$ в тетраэдрическом слое [46].

Заключение

Подобран комплекс физико-химических методов анализа природных полиминеральных комплексов с точки зрения понимания температурной эволюции фазового состава и структурных трансформаций кристаллических

компонент природного полиминерального комплекса. Ни один из методов не является избыточным в случае переменчивого состава компонентов и их врожденной склонностью к изоморфным замещениям. Методами ИК спектроскопии и дифрактометрии установлено вхождение в ППК десяти кристаллических фаз (в порядке убывания): α -кварц SiO_2 , кальцит, каолинит, монтмориллонит, микроклин, мусковит, клинохлор, корунд, магнетит, родонит. Установлено, что примесные центры играют неоднозначную роль в эволюции структур природных минералов, обеспечивая как стабилизацию их кристаллических решеток, так и искажения в соответствии с эффектом Яна-Теллера. Наиболее вероятно это для слоистых решеток, содержащих октаэдрические мотивы с центральным примесным ионом. Доказано, что примесные центры Fe^{3+} и Mn^{2+} , служащие метками структурных трансформаций, в результате разрушения кристаллических компонент образуют между собой кластеры и становятся „невидимыми“ для спектральных методов анализа, но, возможно, более доступными.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.П. Исупов, О.А. Харламова, Л.Э. Чупахина, М.Р. Шарфутдинов, Д.Ф. Хабибуллин, О.Б. Лапина. Неорганич. матер., **47** (7), 849 (2011).
- [2] Д.А. Зюзин, Э.М. Мороз, Н.А. Пахомов, Г.Р. Карагедов. Известия РАН. Серия физическая, **71** (5), 637 (2007).
- [3] Е.В. Единач, Ю.А. Успенская, А.С. Гурин, Р.А. Бабунц, Г.Р. Асатрян, Н.Г. Романов, А.Г. Бадалян, П.Г. Баранов. ФТТ, **61** (10), 1864 (2019). DOI: 10.21883/FTT.2019.10.48262.503 [E.V. Edinach, Yu.A. Uspenskaya, A.S. Gurin, R.A. Babunts, G.R. Asatryan, N.G. Romanov, A.G. Badalyan, P. G. Baranov. Phys. Solid State, **61** (10), 1820 (2019). DOI: 10.1134/S1063783419100135]
- [4] В.А. Важенин, А.П. Потапов, М.Ю. Артемов, А.В. Фокин. ФТТ, **63** (5), 656 (2021). DOI: 10.21883/FTT.2021.05.50816.267 [V.A. Vazhenin, A.P. Potapov, M.Yu. Artyomov, A.V. Fokin. Phys. Solid State, **63** (5), 764 (2021). DOI: 10.1134/S106378342105019X]
- [5] А.А. Глебова, М.С. Сквородникова, И.А. Павлова, Е.П. Фарафонтובה. Стекло и керамика, **95** (12(1140)), 27 (2022). DOI: 10.14489/glc.2022.12.pp.027-034
- [6] А.А. Смороков, А.С. Кантаев, Д.В. Брянкин, А.А. Миклашевич. Известия Томского политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов, **333** (4), 27 (2022). DOI: 10.18799/24131830/2022/4/3459
- [7] A. Smorokov, A. Kantaev, D. Bryankin, A. Miklashevich, M. Kamarou, V. Romanovski. Minerals Engineering, **189**, 107909 (2022). DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107909
- [8] A. Smorokov, A. Kantaev, D. Bryankin, A. Miklashevich, M. Kamarou, V. Romanovski. J. Chem. Technol. Biotechnol., **726** (2022). DOI: 10.1002/jctb.7277

- [9] А.А. Смороков, А.С. Кантаев, Д.В. Брянкин, А.А. Миклашевич. Известия вузов. Химия и химическая технология, **65** (2), 127 (2022). DOI: 10.6060/ivkkt.20226502.6551
- [10] ГОСТ 21216-2014. Сырье глинистое. Методы испытаний. (2015), <https://docs.cntd.ru/document/1200115068>
- [11] О.Н. Каныгина, О.П. Кушнарева, Е.В. Сальникова, А.А. Юдин. Стекло и керамика, **95** (12(1140)), 41 (2022). DOI: 10.14489/glc.2022.12.pp.041-049
- [12] О.П. Кушнарева, А.Г. Четверикова, Д.К. Четверикова. В сб: *Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры* (ОГУ, Оренбург, 2023)
- [13] D.M. Moore, Jr. R.C. Reynolds. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals* (OUP, Oxford, 1989)
- [14] ГОСТ 9169-2021. Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация (2022) <https://docs.cntd.ru/document/1200180651>
- [15] М.М. Филяк, А.Г. Четверикова, О.Н. Каныгина. Конденсированные среды и межфазные границы, **20** (1), 156 (2018). DOI: 10.17308/kcmf.2018.20/487
- [16] Н.Г. Резников, А.Г. Жихарев. Научный результат. Информационные технологии, **6** (3), 65 (2021). DOI: 10.18413/2518-1092-2021-6-3-0-9
- [17] A.G. Chetverikova, O.N. Kanygina, V.N. Makarov, V.L. Berdinskiy, M.M. Seregin. *Ceramica*, **68** (388), 441 (2022). DOI: 10.1590/0366-69132022683883346
- [18] G. Jovanovski, V. Stefov, B. Shoptrajanov, B. Boev. *Min. Abh.*, **404**, 1 (2002).
- [19] V. Karantoni, S. Karampelas, P. Voudouris, V. Melfos, L. Papadopoulou, T. Soldatos, C. Mavrogonatos. *Minerals*, **11** (7), 750 (2021). DOI: 10.3390/min11070750
- [20] И.И. Плюснина. *Инфракрасные спектры минералов* (Изд-во Моск. ун-та, М., 1976)
- [21] A. Tironia, M.A. Trezzaa, E.F. Irassara, A.N. Scianb. *Proced. Mater. Sci.*, **1**, 343 (2012). DOI: 10.1016/j.mspro.2012.06.046
- [22] V.C. Khang, M.V. Korovkin, L.G. Ananyeva. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Sci.*, **43** (1), 012004 (2016). DOI: 10.1088/1755-1315/43/1/012004
- [23] J.E.F.C. Gardolinski. *Interlayer Grafting and Delamination of Kaolinite* (Kiel, 2005), 250 p.
- [24] M.S.L. Rosa, R.A.O. Silva, P.E. Sousa, R.T. Nascimento, T. Knoerzer, M.R.M.C. Santos. *Cerâmica*, **68**, 75 (2022). DOI: 10.1590/0366-69132022683853175
- [25] B. Tyagi, C.D. Chudasama, R.V. Jasra. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **64** (2), 273 (2006). DOI: 10.1016/j.saa.2005.07.018
- [26] S. Tosoni, K. Doll, P. Ugliengo. *Chem. Mater.*, **18** (8), 2135 (2006). DOI: 10.1021/cm060227e
- [27] G. Jovanovski, P. Makreski. *Macedonian J. Chem. Chem. Eng.*, **32** (2), 125 (2016). DOI: 10.20450/mjce.2016.1047
- [28] H.H. Fricke, M. Mattenklott, H. Parlar, A. Hartwig, MAK Commission. *The MAK-Collection for Occupational Health and Safety: Annual Thresholds and Classifications for the Workplace*, **1** (1), 401 (2002). DOI: 10.1002/3527600418.am0sio2fste2015
- [29] G. Ulian, D. Moro, G. Valdrè. *Appl. Clay Sci.*, **197**, 105779 (2020). DOI: 10.1016/j.clay.2020.105779
- [30] R.E. Grim. *Applied Clay Mineralogy* (McGraw-Hill, NY., 1962)
- [31] И.А. Левицкий, О.Н. Хоружик. Стекло и керамика, **94** (5), 26 (2021).
- [32] Л.П. Огородова, Л.В. Мельчакова, М.Ф. Вигасина, И.А. Киселева, И.А. Брызгалов. *Геохимия*, **3**, 230 (2017).
- [33] M.V. Shaldybin, M.J. Wilson, L. Wilson, Yu.M. Lopushnyak, E.S. Kondrashova, I.V. Rychkova, M.A. Rudmin, P.B. Molokov, A.V. Muslimova. *Catena*, **181**, 104056 (2019). DOI: 10.1016/j.catena.2019.05.002
- [34] В.Ф. Павлов, А.В. Линейцев, И.В. Павлов, В.Ф. Шабанов. *Физика и химия стекла*, **35** (5), 725 (2009). [V.F. Pavlov, A.V. Lineitsev, I.V. Pavlov, V.F. Shabanov. *Glass Phys. Chem.*, **35** (5), 548 (2009).]
- [35] E. Klosek-Wawrzyn, J. Małolepszy, P. Murzyn. *Proced. Eng.*, **57**, 572 (2013). DOI: 10.1016/j.proeng.2013.04.073
- [36] А.Н. Амагуни, Е.Б. Шевченко, Т.И. Малютина. *ТВТ*, **16** (3), 542 (1978).
- [37] Y. Grosu, A. Faik, I. Ortega-Fernández, B. D'Aguzzo. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **161**, 170 (2017). DOI: 10.1016/j.solmat.2016.12.006
- [38] A.D. Iams, J.S. Keist, L.A. Giannuzzi, T.A. Palmer. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **52** (8), 3401 (2021). DOI: 10.1007/s11661-021-06311-8
- [39] В.А. Гревцев, Т.З. Лыгина. *Разведка и охрана недр*, **8**, 34 (2010).
- [40] P.L. Hall. *Clay Minerals*, **15** (4), 321 (1980). DOI: 10.1180/claymin.1980.015.4.01
- [41] J. Babińska, K. Dyrek, P. Wyszomirski. *Mineralogia*, **38** (2), 125 (2007). DOI: 10.2478/v10002-007-0021-x
- [42] С.В. Кудашев, Ю.М. Шульга. *ЖФХ*, **92** (10), 1582 (2018). DOI: 10.1134/S0044453718100151. [S.V. Kudashev, Y.M. Shul'ga. *Rus. J. Phys. Chem. A*, **92** (10), 1953 (2018). DOI: 10.1134/S0036024418100151]
- [43] Г.С. Шакуров, Р.И. Хайбуллин, В.Г. Томас, Д.А. Фурсенко, Р.И. Машковцев, О.Н. Лопатин, А.Г. Николаев, Б.П. Горшунов, Е.С. Жукова. *ФТТ*, **59**, 8, 1576 (2017). DOI: 10.21883/ФТТ.2017.08.44761.37
- [44] В.И. Осипов, В.Н. Соколов. *Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств* (Геос, М., 2013)
- [45] J.R.V. Paiaõ, S. Watanabe. *Phys. Chem. Minerals*, **35**, 535 (2008). DOI: 10.1007/s00269-008-0247-1
- [46] A. Djemai, E. Balan, G. Morin, G. Hernandez, J.C. Labbe, J.P. Muller. *J. American Ceramic Society*, **84** (5), 1017 (2001). DOI: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00784.x